

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

**2-Alkyliden-imidazolidine als
„Superbasen“
für stereokontrollierte
HX- und Dibrom-Eliminierungen**

Florian Stephan Geittner

aus
München

2014

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Manfred Heuschmann betreut.

Eidesstattliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

Florian Stephan Geittner

München den 30.06.2014

Dissertation eingereicht am: 02.05.2014

Erster Gutachter: Prof. Dr. Manfred Heuschmann

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Paul Knochel

Mündliche Prüfung am: 25.06.2014

Danksagungen

Allen voran möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Manfred Heuschmann für den Vorschlag dieses sehr interessanten Themas, sowie für die wissenschaftliche und für die soziale Unterstützung danken.

Unserer chemisch-technischen Assistentin Ursula Hülsmann danke ich für ihre zuverlässige und engagierte Mitarbeit. Ihr gebührt auch mein Dank für die Organisation des sozialen Lebens im Arbeitskreis.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich für eine freundschaftliche Arbeitsatmosphäre danken.

Meiner Verlobten möchte ich besonders für ihre liebevolle Unterstützung und ihr Verständnis während der Anfertigung meiner Arbeit danken. Sie hat Anteil an der Freude, die mir meine Arbeit bereitet hat.

Mein besonderer Dank geht an meine Eltern, die während meines Studiums und der Doktorarbeit mich immer bestärkt und immer an mich geglaubt haben. Ich danke euch sehr.

Abstract

Auf mehreren unterschiedlichen Synthesewegen wurden sterisch unterschiedlich anspruchsvolle, chirale 2-Alkyliden-imidazolidine hergestellt. Das sterisch anspruchsvollste ist das Imidazolidin **34**. Sie wurden als „Superbasen“ in Bromwasserstoff-, Toluolsulfonsäure- und α,β -Dibrom-Eliminierungen eingesetzt. Das Konformerenverhältnis der gebildeten Alkene wurde untersucht. Die 2-Alkyliden-imidazolidine wurden auf ihre Eliminierungseffizienz und auf ihre sterische und chirale Selektivität getestet. Sie wurden mit achiralen Kernstruktur-analogen 2-Alkyliden-imidazolidinen verglichen.

Englisch:

Chiral 2-alkylidene-imidazolidines, varying in their sterical demand, were synthesized by several different methods. The sterical most demanding imidazolidine is **34**. The imidazolidines were used as „superbases“ in hydrogen-bromide-, toluenesulfonic-acid- and α,β -dibromine-eliminations. The chemical conformations of the resulting alkenes were analysed. The 2-alkylidene-imidazolidines were tested with regard to elimination efficiency, to sterical and to chiral selectivity. They were compared to achiral 2-alkylidene-imidazolidines with a similar basic structure.

Inhaltsverzeichnis

1.) EINLEITUNG	1
2.) ALLGEMEINER TEIL	
2.1) AUFGABENSTELLUNG	3
2.2) ERGEBNISSE	
2.2.1) Definition der geeigneten 2-Alkyliden-imidazolidine	4
2.2.2) Syntheseweg für 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (21) und 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (41)	6
2.2.3) Syntheseweg für (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)- imidazolidin (10)	6
2.2.4) Synthese-Strategien und Synthesewege für 1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)- 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)-imidazolidin (34)	10
2.2.5) Totalsynthese von 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethyl- bicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)-imidazolidin (34)	19
2.2.6) Wahl der geeigneten Test-Reagenzien	21
2.2.7) Synthese der Test-Reagenzien	22
2.2.8) Reaktionsbedingungen und Lösemittel	25
2.2.9) Bromwasserstoff-Eliminierungen mit 2-Alkyliden-imidazolidinen	27
2.2.10) Toluolsulfonsäure-Eliminierungen mit 2-Alkyliden-imidazolidinen	32
2.2.11) α,β -Dibrom-Eliminierungen mit 2-Alkyliden-imidazolidinen	37
2.3) ZUSAMMENFASSUNG	45
3.) EXPERIMENTELLER TEIL	
3.1) ANALYTIK UND VERWENDETE GERÄTE	47

3.2) ARBEITSMETHODEN	49
3.3) SYNTHESE VON (S)-4-ISOPROPYL-1,3-DIMETHYL-2-(1-METHYLETHYLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (10)	
3.3.1) (S)-2-((<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)amino)-3-methyl-buttersäure (2)	50
3.3.2) N ² -(<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)-N-methyl-L-valinamid (3)	51
3.3.3) (S)-2-Amino-N,3-dimethyl-buttersäureamid (4)	52
3.3.4) (S)-N ¹ ,3-Dimethylbutan-1,2-diamin (5)	54
3.3.5) 2-Methyl-propanimidsäure-methylester-hydrochlorid (7)	55
3.3.6) (S)-2,4-Diisopropyl-1-methyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol (8)	56
3.3.7) (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-iodid (9)	57
3.3.8) (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (10)	59
3.4) SYNTHESE VON (R)-4-ISOPROPYL-1,3-DIMETHYL-2-(1-METHYLETHYLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (18)	
3.4.1) (R)-2-((<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)amino)-3-methyl-buttersäure (12)	60
3.4.2) (R)-N ² -(<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)-N-methyl-L-valinamid (13)	61
3.4.3) (R)-2-Amino-N,3-dimethyl-buttersäureamid (14)	63
3.4.4) (R)-N ¹ ,3-Dimethylbutan-1,2-diamin (15)	64
3.4.5) (R)-2,4-Diisopropyl-1-methyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol (16)	65
3.4.6) (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-iodid (17)	66
3.4.7) (R)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (18)	68
3.5) SYNTHESE VON 1,3-DIMETHYL-2-(1-METHYLETHYLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (21)	
3.5.1) 2-Isopropyl -4,5-dihydro-1-methyl-1 <i>H</i> -imidazol (19)	69
3.5.2) 2-Isopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazolium-iodid (20)	70
3.5.3) 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (21)	71

3.6) SYNTHESE VON 1,3-DIMETHYL-2-((1R,4R)-1,7,7-TRIMETHYLBICYCLO-[2.2.1]HEPTAN-2-YLIDENE)IMIDAZOLIDIN (34)

- 3.6.1) 2,4,6-Triisopropyl-benzol-sulfonyl-hydrazid (23) 72
- 3.6.2) (E)-2,4,6-Triisopropyl-N'-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-yliden) benzol-sulfonyl-hydrazon (25) 73
- 3.6.3) ((1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-lithium (26) 75
- 3.6.4) (1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-2-carbonitril (28) 76
- 3.6.5) (1S,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (29) 78
- 3.6.6) Lithium-(2-(methylamino)ethyl)amid (31) 80
- 3.6.7) 1-Methyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (32) 81
- 3.6.8) 1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (33) 83
- 3.6.9) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)-imidazolidin (34) durch Reaktion mit Natriumhydrid 84
- 3.6.10) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)-imidazolidin (34) durch Reaktion mit „P4-Base“ (36) 86

3.7) SYNTHESE VON 1,3-DIMETHYL-2-(NORBORN-2-YLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (41)

- 3.7.1) Norbornan-2-carbonitril (37) 88
- 3.7.2) endo/exo-Norbornan-2-imidsäure-methylester-hydrochlorid (38) 89
- 3.7.3) 1-Methyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (39) 91
- 3.7.4) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (40) 92
- 3.7.5) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (41) 93

3.8) SYNTHESE VON (S)-2-METHYLPENTAN-3-YL-TOSYLAT ((S)-45)

- 3.8.1) (S)-2-Methylpentan-3-ol ((S)-44) mit 46 % ee 94
- 3.8.2) (S)-2-Methylpentan-3-yl-tosylat ((S)-45) mit 46 % ee 96

3.9) SYNTHESE VON (S)-2,2-DIMETHYLPENTAN-3-YL-TOSYLAT ((S)-48)

- 3.9.1) 2,2-Dimethylpentan-3-on (**46**) 98
- 3.9.2) (S)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((S)-**47**) mit 80 % ee 99
- 3.9.3) (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-**48**) mit 80 % ee 101

3.10) SYNTHESE VON (R)-2,2-DIMETHYLPENTAN-3-YL-TOSYLAT ((R)-48)

- 3.10.1) (R)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((R)-**47**) mit 76 % ee 103
- 3.10.2) (R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((R)-**48**) mit 76 % ee 104

3.11) SYNTHESE VON (S)-DIMETHYL 2-(TOSYLOXY)SUCCINAT (**51**) 106

3.12) REAKTIONEN ZUR NMR-ANALYSE CHIRALER SUBSTANZEN

- 3.12.1) Komplexierung von (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**9**) mit (S)-Pirkle-Alkohol ((S)-**52**) 107
- 3.12.2) Komplexierung von (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**17**) mit (S)-Pirkle-Alkohol ((S)-**52**) 108
- 3.12.3) Komplexierung des künstlichen Razemates von (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**9**) und (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**17**) mit (S)-Pirkle-Alkohol ((S)-**52**) 109
- 3.12.4) Synthese und Analyse des (S)-Mosher-Esters der Mischung (S)-2-Methylpentan-3-ol ((S)-**44**) und (R)-2-Methylpentan-3-ol ((R)-**44**) aus 3.8.1 111
- 3.12.5) Synthese und Analyse des (S)-Mosher-Esters der Mischung (S)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((S)-**47**) und (R)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((R)-**47**) aus 3.9. 113
- 3.12.6) Synthese und Analyse des (S)-Mosher-Esters der Mischung (R)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((R)-**47**) und (S)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((S)-**47**) aus 3.10.1 115

3.13) ERMITTLUNG DER REAKTIONSBEDINGUNGEN FÜR EINE BROMWASSERSTOFF-ELIMINIERUNG MIT 1,3-DIMETHYL-2-(1-METHYLETHYLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (21)	117
3.14) BROMWASSERSTOFF-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT (S)-4-ISOPROPYL-1,3-DIMETHYL-2-(1-METHYLETHYLIDEN)IMIDAZOLIDIN (10)	
3.14.1) Bromwasserstoff-Eliminierung aus Cyclohexylbromid (75)	119
3.14.2) Bromwasserstoff-Eliminierung aus 3-Brom-pentan (77)	121
3.15) TOLUOLSULFONSÄURE-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT (S)-4-ISOPROPYL-1,3-DIMETHYL-2-(1-METHYLETHYLIDEN)IMIDAZOLIDIN (10)	
3.15.1) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (51)	123
3.15.2) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-2-methylpentan-3-yl-tosylat ((S)-45) (46 % ee)	125
3.16) DIBROM-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT (S)-4-ISOPROPYL-1,3-DIMETHYL-2-(1-METHYLETHYLIDEN)IMIDAZOLIDIN (10)	
3.16.1) α,β -Dibrom-Eliminierung aus (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (86)	127
3.16.2) α,β -Dibrom-Eliminierung aus meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89)	129
3.16.3) Bromwasserstoff- und α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (91)	130
3.17) BROMWASSERSTOFF-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT 1,3-DIMETHYL-2-(1-METHYLETHYLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (21)	
3.17.1) Bromwasserstoff-Eliminierung aus Cyclohexylbromid (75)	132
3.17.2) Bromwasserstoff-Eliminierung aus 3-Brom-pentan (77)	133

3.18) TOLUOLSULFONSÄURE-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT 1,3-DIMETHYL-2-(1-METHYLETHYLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (21)

3.18.1) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**) 135

3.19) DIBROM-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT 1,3-DIMETHYL-2-(1-METHYLETHYLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (21)

3.19.1) α,β -Dibrom-Eliminierung aus (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**) 137

3.19.2) α,β -Dibrom-Eliminierung aus meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**meso-89**) 139

3.19.3) α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) 140

3.19.4) Bromwasserstoff- und α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**91**) 142

3.20) BROMWASSERSTOFF-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT 1,3-DIMETHYL-2-((1R,4R)-1,7,7-TRIMETHYLBICYCLO[2.2.1]HEPTAN-2-YLIDEN)IMIDAZOLIDIN (34)

3.20.1) Bromwasserstoff-Eliminierung aus Cyclohexylbromid (**75**) 144

3.20.2) Bromwasserstoff-Eliminierung aus 3-Brom-pentan (**77**) 146

3.20.3) Bromwasserstoff-Eliminierung aus (1S,2S)-1-Bromo-1,2-diphenylpropan (**79**) 148

3.20.4) Bromwasserstoff-Eliminierung aus (1S,2R)-1-Bromo-1,2-diphenylpropan (**80**) 150

3.21) TOLUOLSULFONSÄURE-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT 1,3-DIMETHYL-2-((1R,4R)-1,7,7-TRIMETHYLBICYCLO[2.2.1]HEPTAN-2-YLIDEN)IMIDAZOLIDIN (34)

3.21.1) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((**S**)-**48**) mit 80 % ee 152

3.21.2) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((**R**)-**48**) mit 76 % ee 154

3.21.3) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**) 155

3.22) DIBROM-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT 1,3-DIMETHYL-2-((1R,4R)-1,7,7-TRIMETHYLBICYCLO[2.2.1]HEPTAN-2-YLIDEN)IMIDAZOLIDIN (35)

- 3.22.1) α,β -Dibrom-Eliminierung aus (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**) 157
- 3.22.2) α,β -Dibrom-Eliminierung aus meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**meso-89**) 159
- 3.22.3) Bromwasserstoff- und α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**91**) 162

3.23) BROMWASSERSTOFF-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT 1,3-DIMETHYL-2-(NORBORN-2-YLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (41)

- 3.23.1) Bromwasserstoff-Eliminierung aus Cyclohexylbromid (**75**) 164
- 3.23.2) Bromwasserstoff-Eliminierung aus 3-Brom-pentan (**77**) 165

3.24) TOLUOLSULFONSÄURE-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT 1,3-DIMETHYL-2-(NORBORN-2-YLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (41)

- 3.24.1) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat (**(S)-48**) mit 80 % ee 167

3.25) DIBROM-ELIMINIERUNGSREAKTIONEN MIT 1,3-DIMETHYL-2-(NORBORN-2-YLIDEN)-IMIDAZOLIDIN (41)

- 3.25.1) α,β -Dibrom-Eliminierung aus (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**) 169
- 3.25.2) α,β -Dibrom-Eliminierung aus meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**meso-89**) 171
- 3.25.3) α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) 172
- 3.24.4) Bromwasserstoff- und α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**91**) 174

3.26) SONSTIGE SYNTHESSEN

- 3.26.1) Synthese von (1S,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (**29**)
aus (1R)-Kampfer (**24**) 176
- 3.26.2) Synthese von 1,3-Dibenzylimidazolidin-2-on (**96**) 178
- 3.26.3) Synthese von 1,3-Dibenzyl-2-chlor-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-
chlorid (**97**) 179
- 3.26.4) Synthese von 1-Methylimidazolidin-2-on (**98**) 180
- 3.26.5) Synthese von 3-Methyl-2-oxoimidazolidin-1-sulfinyl chlorid (**99**) 181

4.) KRISTALLSTRUKTUREN

- 4.1) (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium iodid (**9**) 182
- 4.2) (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium iodid (**17**) 184
- 4.3) (E)-2,4,6-Triisopropyl-N'-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]-
Heptan-2-yliden)benzol-sulfonyl-hydrazon (**25**) 186
- 4.4) (1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-2-carbonitril (**28**) 188
- 4.5) 1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-
4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**33**) 190
- 4.6) 3-Methyl-2-oxoimidazolidin-1-carbonyl chlorid (**99**) 193

5.) LITERATURVERZEICHNIS 195

1.) Einleitung

Alkene werden oft durch Eliminierung von Halogenwasserstoff aus Halogen-Alkanen und gelegentlich auch aus α,β -Dihalogen-Alkanen hergestellt.

Bei den Halogenwasserstoff-Eliminierungen werden bisher meist Alkoholate als Brönstedt-Basen eingesetzt. Da Brönstedt-Basen gleichzeitig auch Nucleophile sind, kommt es oft neben der E2-Eliminierung zu einer nucleophilen Substitution, also zu einem unerwünschten Nebenprodukt.

E2-Eliminierungen laufen in der Regel als konzertierte anti-Eliminierungen ab. Das Edukt nimmt im Übergangszustand eine anti-periplanare Konformation ein. Sind für die Eliminierung mehrere anti-periplanare Konformationen möglich, wird die Konformation mit dem maximalen Abstand der raumgreifenden Substituenten bevorzugt. Als Folge kommt es meist zu Bildung von (E)-Alkenen. (Z)-Alkene werden meist nur in kleinen Mengen gebildet. Dies resultiert aus der energetisch ungünstigen Wechselwirkung der Alkylreste im Übergangszustand.

Eine Ausnahme stellt jedoch die E2-syn-Eliminierung dar. Hierbei nimmt das Edukt im Übergangszustand eine syn-periplanare Konformation ein. Da das Edukt eine ekliptische Konformation durchlaufen muss, um die syn-periplanare Konformation zu erreichen, ist die syn-Konformation in der Regel deutlich ungünstiger als die anti-periplanare Konformation.

E2-syn-Eliminierungen lassen sich jedoch durch starke und sterisch sehr anspruchsvolle Basen erzwingen. Generell gilt hier:

Je sterisch anspruchsvoller die Base ist, umso größer ist der Anteil des (Z)-Alkens. Reine (Z)-Alkene sind auf diesem Wege ohne aufwendige Trennung nicht zugänglich.

Einen anderen Ansatz wählt die durch Barbero, Blanco und Garcia modifizierte Peterson-Olefinierung^[1]. Hier wird nicht die Base modifiziert um eine cis-trans Selektivität zu erzielen, sondern es wird gezielt ein Edukt synthetisiert, welches zum gewünschten cis- oder trans-Alken abreagieren soll. Hierzu muss aus einem Alkin in einer 5 stufigen Synthese ein passendes chirales 2-Hydroxy-3-(*tert*-butyldiphenylsilyl)-Alkan hergestellt werden und mit Kaliumhydrid oder einem Lithiumalkyl zum Alken umgesetzt. Hier werden Selektivitäten von 90 % erzielt.

α,β -Dihalogen-Eliminierungen aus vicinalen Dibrom-alkanen werden bisher durch Reduktion mit unedlen Metallen wie Zink durchgeführt. Selten werden auch andere Wege, wie die Umsetzung mit Lithiumalanat gewählt ^[2]. Alle diese Wege führen in der Regel zu (E)-Alkenen.

Daher war es eine lohnende Zielsetzung, starke Basen zu entwickeln, welche in Halogenwasserstoff-Eliminierungen nur ein Konfigurationsisomeres bilden und keine S_N2 -Reaktionen eingehen. Für solche Basen ist eine sterisch anspruchsvolle Grundstruktur nötig, sowie eine ausreichend hohe Basizität und Nucleophilie.

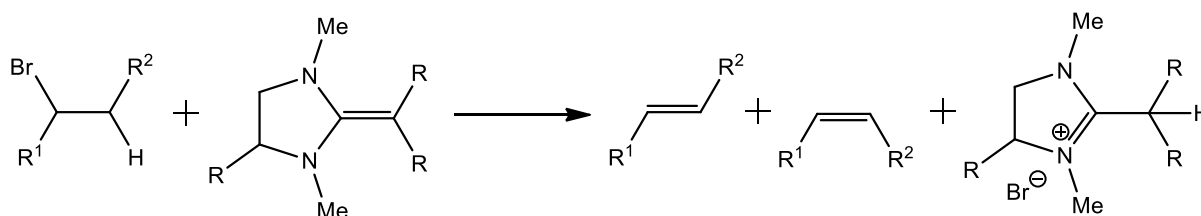
Als geeignete Basen wurden bereits in meiner Masterarbeit 2-Alkyliden-imidazolidine mit hoher Basizität und Nucleophilie verwendet. Die dafür benötigten Synthesen wurden auf Basis einer Synthese von 2-Alkyliden-N,N-dimethylimidazolidinen von U.Grusek und M. Heuschmann^[3] entwickelt.

Die 2-Alkyliden-imidazolidine besitzen als En-diamine eine besonders hohe C-Nucleophilie am Alkylidenrest und pKa-Werte von 26 bis 29 (gemessen in Acetonitril)^[3]. Sie gingen in Halogenwasserstoff-Eliminierungen, wie auch in α,β -Dihalogen-Eliminierungen, keine S_N2 -Reaktion ein und waren als Eliminierungsreagenzien gut geeignet.

In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, in welchem Ausmaß man durch geeignete Substitution der 2-Alkyliden-imidazolidine Einfluss auf die Regio- und Stereoselektivität der Base sowie auf das Verhältnis der resultierenden Konfigurationsisomere hat.

Die Einführung chiraler Substituenten bietet die Möglichkeit, sowohl das aktive Zentrum des 2-Alkyliden-imidazolidins als auch den Imidazolidin-Ring optisch aktiv zu gestalten. Bei sterisch anspruchsvoller chiraler Substitution erscheint es möglich, enantioselektive Eliminierungen oder Razematspaltungen mit Halogenalkanen durchzuführen.

In der vorliegenden Arbeit werden chirale 2-Alkyliden-imidazolidin-Basen hergestellt, die an chiralen wie auch achiralen Halogen- und α,β -Dihalogen-Alkanen auf ihre Eignung als selektive Eliminierungsbasen getestet werden. Die so gewonnenen Ergebnisse werden mit entsprechenden achiralen 2-Alkyliden-imidazolidin-Basen verglichen.



Gleichung 1: Bromwasserstoff-Eliminierungen mit 2-Alkyliden-1,3-dimethyl-imidazolidinen

2.) Allgemeiner Teil

2.1) Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollen stark basische, chiral substituierte 2-Alkyliden-imidazolidine synthetisiert werden. Diese Imidazolidine sollen in Eliminierungsreaktionen als „Super Basen“ eingesetzt werden. Als Reaktionspartner in diesen Eliminierungsreaktionen werden drei Substanzklassen eingesetzt:

- Chirale und achirale Brom-alkane, die Bromwasserstoff eliminieren;
- Chirale und achirale vicinale Dibrom-alkane, die α,β -Dibrom-Eliminierungen ergeben;
- Chirale Alkyl-tosylate, die Toluolsulfonsäuren eliminieren.

Es sollen hierfür geeignete Reaktionsbedingungen entwickelt werden und die 2-Alkyliden-imidazolidine auf ihre Eliminierungseffizienz und auf ihre sterische, beziehungsweise chirale Selektivität getestet werden. Hierbei liegt ein besonderes Augenmerk auf dem Produktverhältnis zwischen (Z)- und (E)-Alken sowie der Enantioselektivität der hier untersuchten Imidazolidin-Basen.

Die chiralen 2-Alkyliden-imidazolidine sollen in Reaktivität und Selektivität mit Kernstruktur-analogen achiralen 2-Alkyliden-imidazolidinen verglichen werden.

2.2 Ergebnisse

2.2.1) Definition der geeigneten 2-Alkyliden-imidazolidine

Folgende Überlegungen führten in dieser Arbeit zur Auswahl der speziellen 2-Alkyliden-imidazolidine **10**, **18**, **21**, **34** und **41**:

- 1.) Es sollte eine möglichst hohe Basizität des Alkyliden-Kohlenstoffs erzielt werden und gleichzeitig sollte eine nukleophile Substitution am Halogen-Alkan verhindert werden.

Die S_N2 -Reaktion mit dem Halogen-Alkan wurde bei allen 2-Alkyliden-imidazolidinen durch Substituenten am basischen und nukleophilen Kohlenstoff unterbunden.

Die Basizität des nukleophilen Alkyliden-Kohlenstoffs konnte durch ringförmige Substituenten erhöht werden. Der ideale Winkel von En-diaminen liegt bei 120° . Erzwingt nun ein cyclischer Substituent einen kleineren C-C-Winkel, so steigt dessen Basizität und Nukleophilie mit der erhöhten Baeyer-Spannung an. Dies wurde bei dem Bornyl-Derivat **34** und bei dem 2-Norbornyl-imidazolidin **41** genutzt.

- 2.) Um eine sterisch induzierte syn-Eliminierung zu begünstigen, wurden insbesondere **34** und **41** am nucleophilen Kohlenstoff mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Norbornan-Gerüst substituiert. Dies führt zu einer erhöhten Ausbeute an (Z)-Alken.
- 3.) Die 2-Alkyliden-imidazolidine wurden zusätzlich mit einer konkaven Raumstruktur um den nucleophilen Kohlenstoff herum versehen, um zu untersuchen, inwieweit dies syn-Eliminierungen und eine chirale Selektivität in Reaktionen mit Halogen-Alkanen begünstigt.

Im Folgenden werden zwei Paarungen aus jeweils Kernstruktur-analogen chiralen und achiralen, an der exocyclischen Doppelbindung zweifach substituierten 2-Alkyliden-imidazolidinen synthetisiert und in ihren Eliminierungseigenschaften verglichen:

Die beiden chiralen 4-Isopropyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidine **10** und **18**, das achirale 2-(1-methylethyliden)-imidazolidin **21**, sowie das chirale 2-Bornyl-imidazolidin **34** und das 2-Norbornyl-derivat **41** (Schema 1).

1-Methylethyliden-imidazolidin **21** verfügt durch die beiden Methyl-Gruppen des 1-Methylethyliden-Rests über einen ausreichend sterisch gehinderten nucleophilen Kohlenstoff, um S_N2 -Reaktionen zu unterbinden. Tatsächlich werden bei keiner der mit **21** durchgeführten Testreaktionen Substitutionsprodukte gefunden.

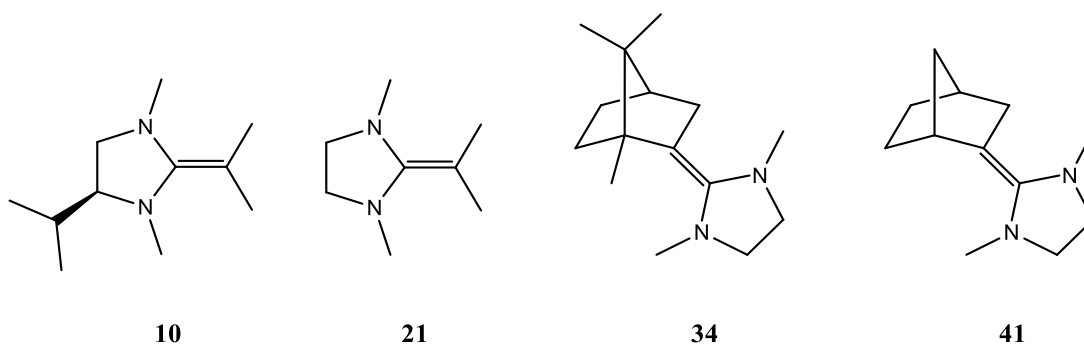
(S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (**10**) und sein (R)-Enantiomer (**18**) stellen die chiralen Kernstruktur-Analoga zu **21** dar.

Der Imidazolidin-Ring von **10** und **18** wird an der 4-Position mit einer Isopropylgruppe substituiert. Die beiden Imidazolidine werden jedoch auf einem anderen Syntheseweg hergestellt als **21**.

Das bisher unbekannte 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**) ist am nucleophilen Kohlenstoff noch sterisch anspruchsvoller substituiert. Bei Halogenwasserstoff-Eliminierungen mit **41** sind daher erhöhte Anteile an (Z)-Alken zu erwarten. Außerdem führt die Ringspannung des Norbornyliden-Rests zu einer höheren Basizität und Nucleophilie.

Das bisher unbekannte 1,3-Dimethyl-2-bornyl-imidazolidin **34** stellt das chirale Kernstruktur-Analogon zu **41** dar. **34** weist eine nochmals deutlich gesteigerte sterische Hinderung auf. Es wird auf einem bisher noch nicht bekannten Reaktionsweg synthetisiert.

Die 2-Alkyliden-imidazolidine **10**, **18**, **21**, **34** und **41** sind problemlos handhabbar und bei Lagerung unter Schutzgasatmosphäre mindestens einen Monat lang stabil.



Schema 1: Für Eliminierungen eingesetzte 2-Alkyliden-1,3-dimethyl-imidazolidine

2.2.2) Syntheseweg für 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (21) und 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (41)

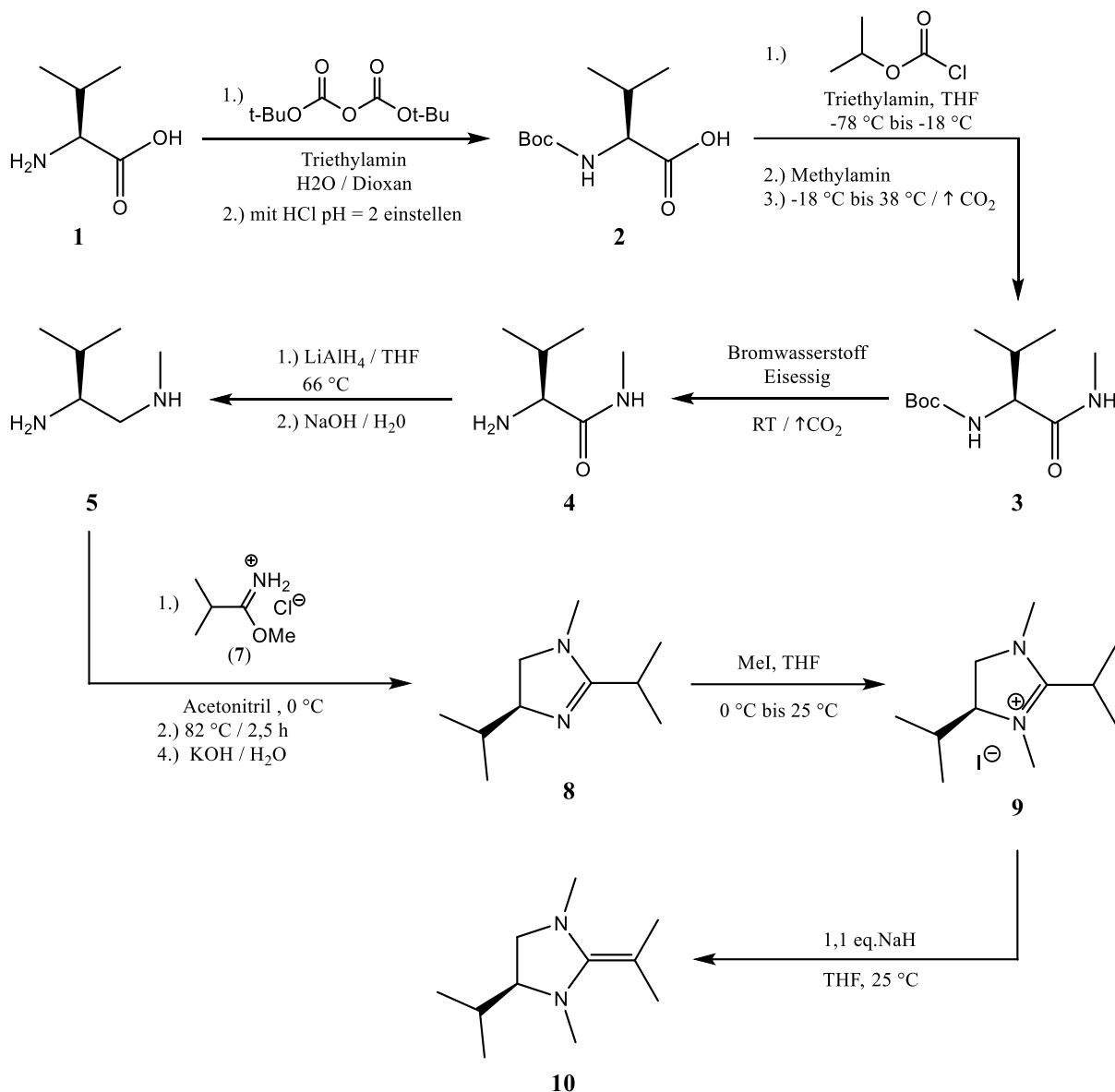
Die 2-Alkyliden-imidazolidine **21** und **41** wurden nach einem leicht veränderten Syntheseweg, der von U.Grusek und M. Heuschmann ^[3] publizierten Synthese von 2-Alkyliden-N,N-dimethylimidazolidinen hergestellt. Bei dieser Synthese werden Alkylnitrile mit Chlorwasserstoff und Methanol zu den zugehörigen Imidsäure-methylester-hydrochloriden umgesetzt. Diese Reaktion wurde bereits durch A. Pinner ^[4] dokumentiert. Nach A. Pinner wurden diese Salze Pinnerosalze benannt.

Die 2-Alkyl-imidazoline werden aus diesen Pinnerosalzen durch Umsetzung mit N-Methyl-ethylendiamin (**30**) hergestellt. Das salzsaure Cyclisierungsprodukt wird mit KOH neutralisiert, mit Methyljodid am Imino-Stickstoff methyliert und mit Natriumhydrid zum Endprodukt, dem 2-Alkyliden-N,N-dimethyl-imidazolidin, umgewandelt.

2.2.3) Syntheseweg für (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (10)

Das 2-Alkyliden-imidazolidin **10** wird analog zu 2.2.2 aus einem Pinnerosalz und dem N-Methyl-ethylendiamin **5** aufgebaut. Das Diamin wird aus L-Valin (**1**) synthetisiert. Hierzu wird die Aminogruppe mit einer *tert*-Butoxycarbonyl-Gruppe geschützt, die Karbonsäure-Gruppe durch Veresterung mit Chlorameisensäureisopropylester aktiviert und mit Methylamin zu dem Carbamat **3** umgesetzt. Die *tert*-Butoxycarbonyl-Schutzgruppe wird mit Bromwasserstoff abgespalten und das Aminosäure-methylamid wird mit Lithiumaluminiumhydrid zu (S)-N¹,3-Dimethylbutan-1,2-diamin (**5**) reduziert. Durch Cyclisierung von **5** mit 2-Methyl-propanimidsäure-methylester-hydrochlorid (**7**) und anschließender Neutralisierung des salzsauren Cyclisierungsprodukts mit KOH erhält man das Dihydro-1*H*-imidazol **8**. Die Methylierung des Imino-Stickstoffs von **8** mit Methyljodid ergibt das (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**9**). Durch weitere Umsetzung mit Natriumhydrid wird daraus die Imidazolidin-Base **10** gebildet.

Die Synthese des (R)-Enantiomers (**18**) verläuft bis auf leichte Änderung der Reaktionsbedingungen analog.



Gleichung 2: Synthese von (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**10**)

Die enantiomere Reinheit des Imidazolium-iodids **9** wird per NMR-Spektroskopie analysiert. Da Enantiomere in einem NMR-Spektrum normalerweise nicht zu unterscheiden sind, wird **9** mit einem chiralen Alkohol in einen Diastereomeren-Komplex überführt, welcher im NMR-Spektrum eine Signalaufspaltung zwischen der (S)-(S)- und der (R)-(S)-Form zur Folge hat.

Hierzu wird eine von Pirkle, Sikkenga und Pavlin ^[5] publizierte Methode zur Analyse von γ -Lactonen verwendet. Hierbei wird das zu analysierende, chirale Molekül durch Wasserstoff-Brückenbindungen mit (S)-1-(Anthracen-9-yl)-2,2,2-trifluorethanol ((S)-**52**, (S)-Pirkle-Alkohol), komplexiert.

Diese Methode erweist sich auch bei 2-Alkyl-imidazolium-iodiden und 2-Alkyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolen als geeignet. Die Aufspaltung zwischen den Signalen des (S)-(S)- und des (R)-(S)-Diastereomers ist bei den 2-Alkyl-imidazolium-iodiden größer. Deshalb wird Imidazolium-iodid **9** wie folgt analysiert.

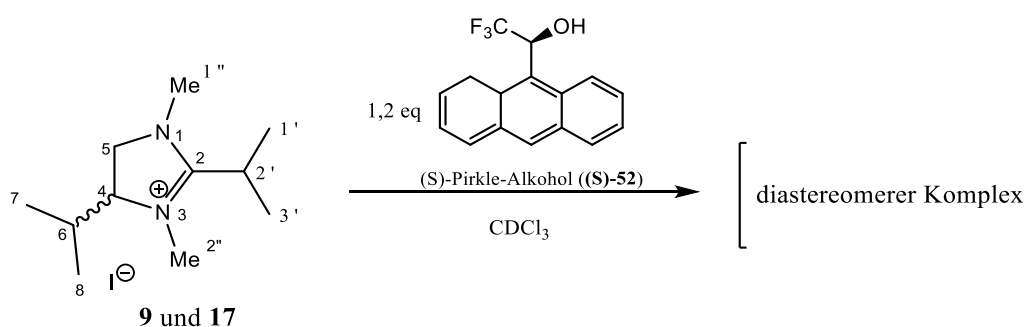
Es werden drei Analysen vorbereitet:

Probe 1: (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**9**) mit 1,2 Äquivalenten (S)-Pirkle-Alkohol ((S)-**52**) in CDCl₃

Probe 2: (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**17**) mit 1,2 Äquivalenten (S)-Pirkle-Alkohol ((S)-**52**) in CDCl₃

Probe 3: Eine Mischung aus 53,8 % **9** und 46,2 % **17** mit 1,2 Äquivalenten (S)-Pirkle-Alkohol ((S)-**52**) in CDCl₃

Von allen drei Proben werden bei 600 MHz ¹H-NMR-Spektren aufgenommen.



Gleichung 3: Komplexierung der 2-Alkyl-imidazolium-iodide **9** und **17** mit (S)-Pirkle-Alkohol ((S)-**52**)

Die *Probe 3* zeigte im ¹H-NMR-Spektrum für das 2'-H- und das 7-H-Signal eine deutliche Aufspaltung zwischen dem (S)-(S)- und des (R)-(S)-Diastereomer. Alle anderen Signale sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Für die Diastereomeren-Signale wird ein Integralverhältnis von 54 : 46 mit einer Abweichung von ± 1% gefunden. Dies entspricht in sehr guter Näherung der Einwaage der Enantiomere **9** und **17** und liegt im Rahmen der Messgenauigkeit eines NMR-Spektrums. Diese liegt üblicherweise bei circa 3 %. Die aufgespalteten Signale werden ihrem Integral nach dem jeweiligen Diastereomer zugeordnet (siehe Tabelle 1).

In der *Probe 1* wurden ausschließlich die Signale des (S)-(S)-Diastereomers gefunden.

In der *Probe 2* wurden ausschließlich die Signale des (R)-(S)-Diastereomers gefunden.

Der Vergleich von Probe 1 mit Probe 3 sowie der Vergleich von Probe 2 mit Probe 3 beweist, dass sowohl **9** wie auch **17** auf dem hier gewählten Syntheseweg enantiomerenrein hergestellt werden.

Tabelle 1: Auszug aus dem ^1H -NMR-Spektrum von *Probe 3*:

Signal	Diastereomer	Chem. Verschiebung	Aufspaltung	Integral (rel.)	absolut
2'H	(S)- 9 , (S)	4.019 ppm	Quartett J = 8,2 Hz	1 H	1,0
	(R)- 17 , (S)	4.039 ppm	Quartett J = 8,5 Hz	1 H	1,23
7-H	(S)- 9 , (S)	0.759 ppm	Dublett J = 6,6 Hz	3 H	2,94
	(R)- 17 , (S)	0.744 ppm	Dublett J = 6,6 Hz	3 H	3,57

Sowohl (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**9**) als auch (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**17**) konnten als Einkristalle röntgenkristallografisch vermessen und identifiziert werden (für **9** siehe **4.1**, für **17** siehe **4.2**).

Die Untersuchung der Enantiomerenreinheit von **10** und **18** ist aufgrund der Reaktivität der 2-Alkyliden-imidazolidine nicht möglich. Da aber in bisherigen Synthesen kein Beispiel für die Inversion des chiralen Zentrums eines 2,4-Dialkyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodids durch Umsetzung mit Natriumhydrid (Gleichung 2) bekannt ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Enantiomerenreinheit bei dieser Reaktion erhalten bleibt. Somit ist anzunehmen, dass die Enantiomerenreinheit der 2-Alkyl-imidazolium-iodide **9** und **17** auch für (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**10**) und für (R)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**18**) gilt.

2.2.4) Synthese-Strategien und Synthesewege für 1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)-imidazolidin (**34**)

Das sterisch anspruchsvolle und bisher unbekannte 1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)-imidazolidin (**34**) konnte nicht auf den Synthesewegen aus Kapitel 2.2.2 und 2.2.3 hergestellt werden. Deshalb mussten neue, andersartige Synthesewege entwickelt werden. Hierzu sind drei Strategien untersucht worden:

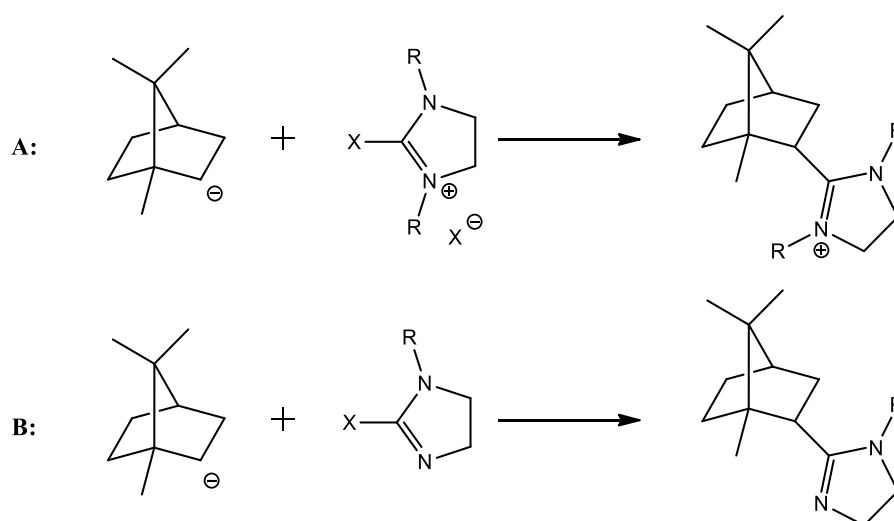
Strategie 1: Synthese von **34** durch nukleophile Substitution aus einem 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-Nukleophil und einem 2-Halogen-1,3-dialkyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-halogenid (Schema 2, Reaktion **A**) oder einem 2-Chlor-1-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol als Elektrophil (Schema 2, Reaktion **B**).

Strategie 2: Synthese von **34** durch nukleophile Substitution aus einem 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl-tosylat (**100**) als Elektrophil und einem 1-Alkyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolyl-Carbanion Nukleophil (Schema 3, Reaktion **C**) oder einem Halogenid-1,3-dialkyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-2-id (Schema 3, Reaktion **D**).

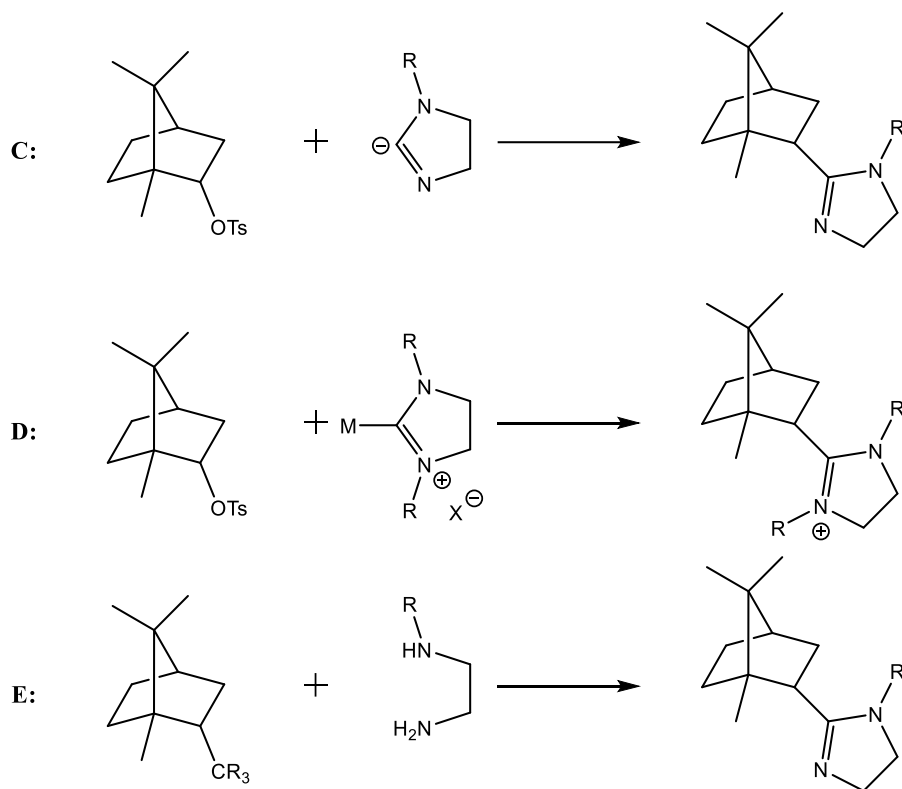
Strategie 3: Synthese von **34** durch Cyclisierung des Imidazol-Rings aus einem N-Alkyl-Ethylendiamin und 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan mit einen Substituenten mit einem aktivierten Kohlenstoff, an der 2-Position (Schema 3, Reaktion **E**).

Strategie 3 führt auf einem anderen Syntheseweg als in Kapitel 2.2.2 und 2.2.3 zum Erfolg.

Der endgültige Syntheseweg von **34** wird in Kapitel 2.2.5 beschrieben.



Schema 2: Synthesestrategien zur Herstellung von **34**



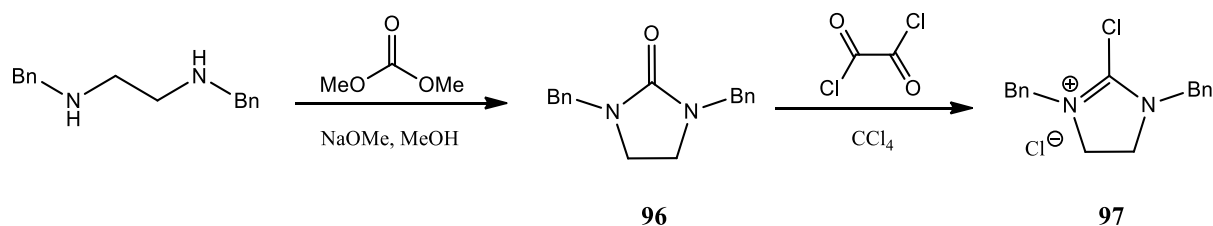
Schema 3: Synthesestrategien zur Herstellung von **34**

a) Strategie 1:

Als Elektrophile werden 1,3-Dibenzyl-2-chlor-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-chlorid (**97**) und 2-Chlor-1-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**101**) ausgewählt.

Das Imidazolium-chlorid **97** wurde in zwei Stufen synthetisiert:

Hierzu wurde N,N'-Dibenzyl-ethyldiamin in Methanol mit Natriummethanolat deprotoniert und mit Dimethyl-carbonat zu 1,3-Dibenzylimidazolidin-2-on (**96**) umgesetzt. Durch die Reaktion des Imidazolidinons **96** mit Oxalylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff erhielt man das 1,3-Dibenzyl-2-chlor-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-chlorid (**97**).



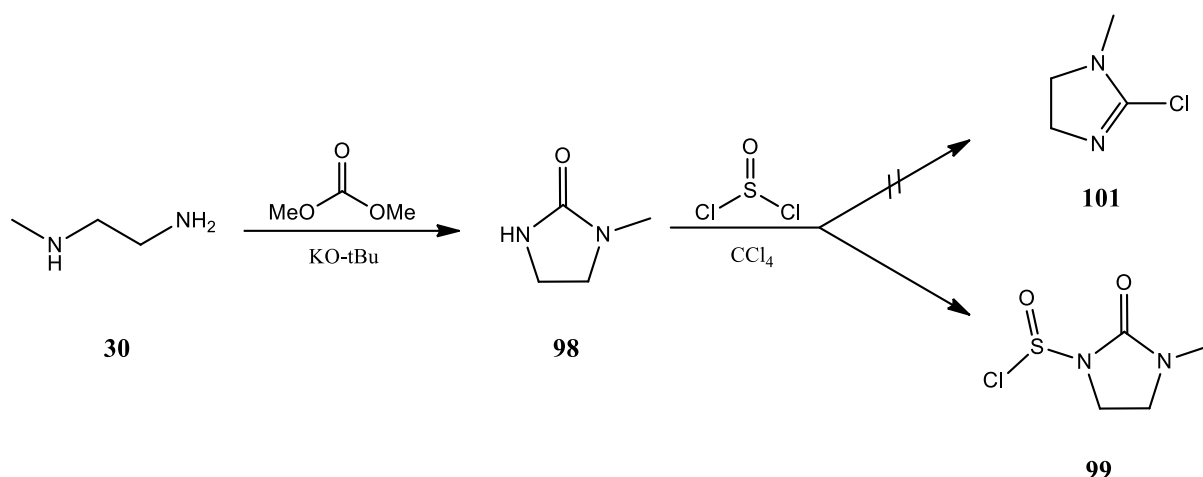
Gleichung 4: Herstellung von 1,3-Dibenzyl-2-chlor-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-chlorid (**97**)

Das Imidazol **101** sollte in zwei Stufen synthetisiert werden (Gleichung 5):

Hierzu wurde N-Methyl-ethylendiamin (**30**) mit Kalium-*tert*-butylat deprotoniert und mit Dimethyl-carbonat zu 1-Methylimidazolidin-2-on (**98**) cyclisiert. Im zweiten Schritt sollte Imidazolidinon **98** zu 2-Chlor-1-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**101**) umgesetzt werden. Hierzu wurde Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Dies führte jedoch nicht durch Substitution zu dem gewünschten Imidazol **101** sondern durch Addition an den Imidstickstoff zu 3-Methyl-2-oxoimidazolidin-1-carbonylchlorid (**99**). Dieses erwies sich als sehr stabil und ließ sich kristallisieren und kann röntgenkristallografisch analysiert werden (**4.6**).

Auch Versuche, 1-Methylimidazolidin-2-on (**98**) mit Oxalylchlorid oder Phosphorpentachlorid in 2-Chlor-1-methyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**101**) zu überführen, führten nicht zum Ziel.

Die *Strategie 2* wird daher mit 1,3-Dibenzyl-2-chlor-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-chlorid (**97**) als Elektrophil weiterverfolgt.



Gleichung 5: Herstellung von 1,3-Dibenzyl-2-Chlor-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-chlorid (**97**)

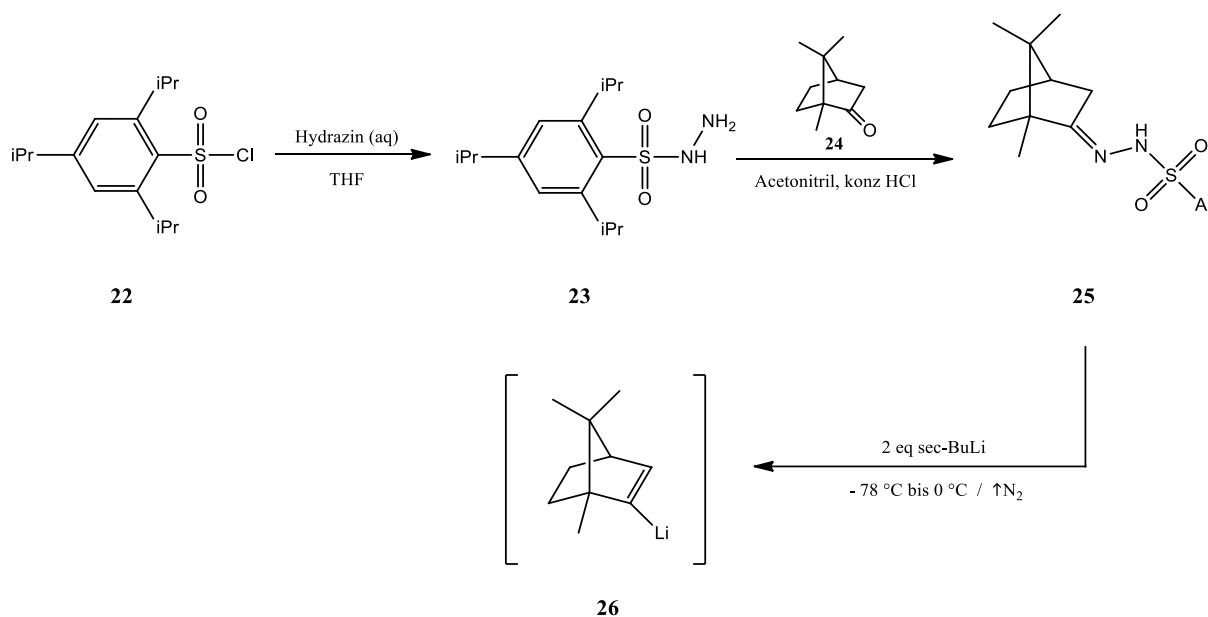
Als Nukleophil wurde ((1*R*,4*R*)-1,7,7-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-lithium (**26**) ausgewählt. Als Vorlage für den Syntheseweg von **26** diente die von Chamberlin, Liotta und Bon ^[6] publizierte Synthese von 2-Butylbornen. In dieser Synthese wurde ein Bornyl-lithium hergestellt und mit Butylbromid zu Butylbornen umgesetzt.

In dieser Arbeit wird **26** durch eine leicht veränderte dreistufige Synthese hergestellt (Gleichung 6):

Hierzu wird 2,4,6-Triisopropyl-benzol-sulfonyl-hydrazid (**23**) aus 2,4,6-Triisopropyl-benzol-sulfonyl-chlorid (**22**) und Hydrazin-Hydrat hergestellt.

Das Hydrazid **23** wird salzsauer mit (1R)-Kampfer (**24**) zum Benzol-sulfonyl-hydrazon **25** umgesetzt. **25** kann kristallisiert und röntgenkristallografisch analysiert werden (**4.3**).

((1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-lithium (**26**) wird durch Reaktion von **25** mit 2 Äquivalenten sec-Butyl-lithium hergestellt. Bei dieser Reaktion erweist sich die exakte Kontrolle der Temperaturschritte von -78 °C bis 0 °C und die genaue Überwachung der Stickstoffentwicklung als entscheidend (**3.6.3**).

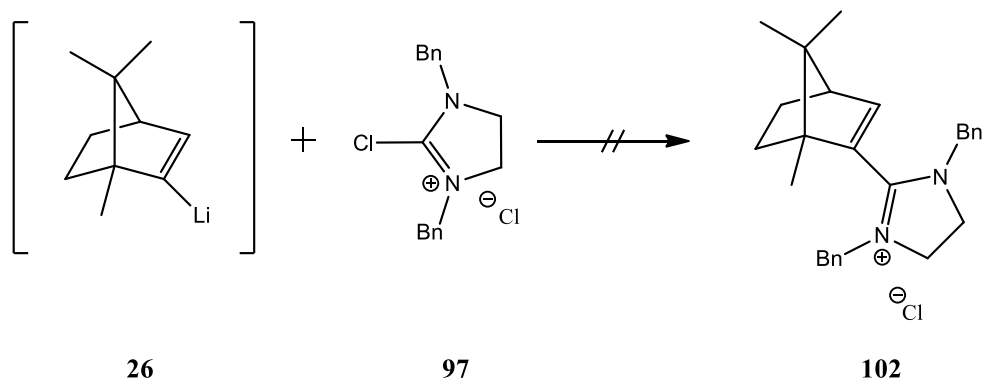


Gleichung 6: Herstellung von 1,3-Dibenzyl-2-Chlor-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-chlorid (**99**)

Das Lithium-bornen **26** sollte mit Imidazolium-chlorid **97** in THF zum Bornyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-chlorid **102** reagieren (Gleichung 7).

Hierzu wurde die Reaktionsmischung schrittweise und langsam von -55 °C bis auf 80 °C erwärmt. Es wurden bei jeder Temperaturstufe Proben entnommen, mit wässrigem Ammoniak aufgearbeitet und analysiert. Bei allen Temperaturstufen erhielt man das Edukt **97** und (1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en, welches durch die Hydrolyse von **26** mit wässrigem Ammoniak gebildet wurde. Die Existenz von **26** in der Reaktionslösung lässt sich durch die erfolgreiche Umsetzung von **26** mit einem Elektrophil in *Strategie 3* und in Kapitel 2.2.5 belegen.

Nachdem sich das reaktivere Brom-Analogon von **97** durch Umsetzung von **96** mit Oxalylbromid nicht darstellen lässt, wurde die *Strategie 1* für die Synthese von **34** nicht weiter verfolgt.



Gleichung 7: Versuch der Herstellung von 1,3-Dibenzyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-chlorid (**102**)

b) Strategie 2:

Das Elektrophil, 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl-tosylat (**100**) wurde aus Borneol durch Veresterung mit para-Toluolsulfonsäurechlorid in einer Mischung von Chloroform und Pyridin hergestellt.

Zur Herstellung des nukleophilen Carbanions sollten 1-Methyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**103**) und 1,3-Di-*tert*-butyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-tetrafluoroborat (**104**) verwendet werden.

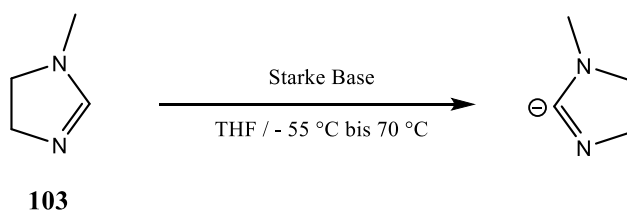
Das Imidazol **103** wurde durch Umsetzung von N-Methylethylendiamin (**30**) mit Orthoameisensäuretriethylester und Eisessig in Acetonitril hergestellt. Das Imidazolium-tetrafluoroborat **104** wurde käuflich erworben.

Da sich die Deprotonierung als schwierig erwies, wurde 1-Methyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**103**) in sieben Reaktionsansätzen in THF mit verschiedenen, sehr starken Basen versetzt (Tabelle 2). Für jeden Ansatz wurden fünf Reaktionstemperaturen über jeweils 8 Stunden untersucht. Als Temperaturstufen wurden -55 °C, 0 °C, 25 °C, 40 °C und 70 °C gewählt.

Alle Ansätze führten nicht zu der gewünschten Deprotonierung des Imidazols **103**.

Auch die analog aufgebauten Versuche mit **104** führten nicht zum gewünschten Ergebnis.

Die *Strategie 2* wurde daher verworfen.



Gleichung 8: Deprotonierung von **103** zum Carbanion **105**

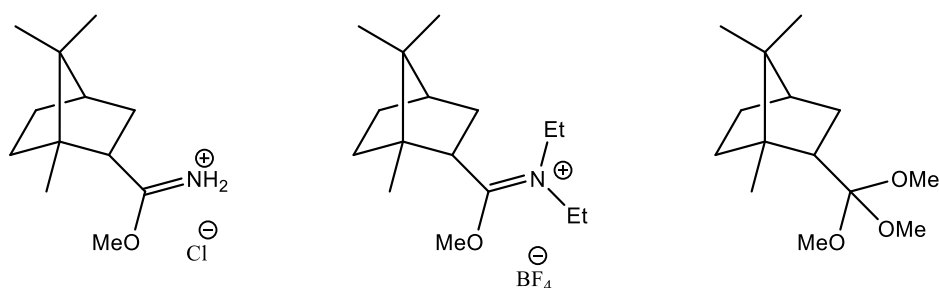
Tabelle 2: Eingesetzte Basen und Ergebnisse der Deprotonierungsreaktion von **103**

Basen	Ergebnis der Deprotonierung
Natriumhydrid	100 % Edukt
Kaliumhydrid	100 % Edukt
n-Butyl-lithium	100 % Edukt
sec-Butyl-lithium	100 % Edukt
sec-Butyl-lithium x Lithiumchlorid	Bis 40 °C: 100 % Edukt Bei 70 °C: Zerfall des Imidazol-Rings
tert-Butyl-lithium	100 % Edukt
tert-Butyl-lithium x Lithiumchlorid	Bis 0 °C: 100 % Edukt Ab 25 °C: Zerfall des Imidazol-Rings

c) Strategie 3:

Für die Synthese von 1-Methyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**32**) durch Cyclisierung mit N-Methyl-ethylendiamin (**30**) (vergleiche Schema 3, Reaktion **E**) wird ein Substituent mit einem aktivierten Kohlenstoff an der 2-Position des 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptans benötigt. Hierfür kommen ein Pinner Salz, ein substituiertes Derivat eines Pinner Salzes oder ein Orthoester in Frage.

Diese drei funktionellen Gruppen werden aus der Nitrilgruppe von (1S,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (**29**) hergestellt.



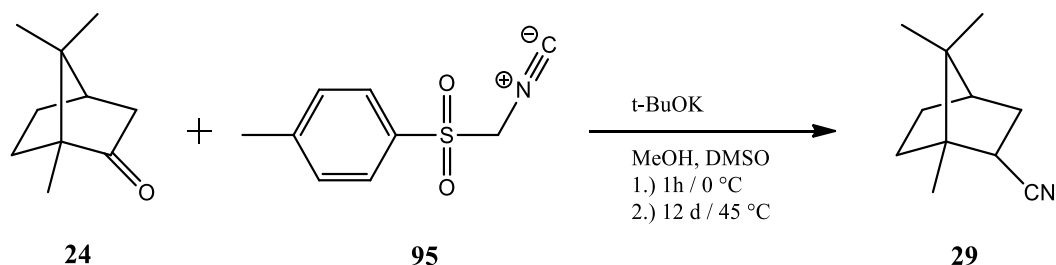
Schema 4: 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan mit Pinner Salz-, Orthoester- und 1-Methoxy-N,N-diethyl-Methyliminium-Gruppe an der 2-Position.

29 ist nur aus einer Publikation von D. van Leusen und A. M. van Leusen^[7] bekannt, die die Umsetzung von Ketonen mit Tosylmethylisocyanid (**95**) (TosMiC) beschreibt.

Folgt man der Publikation, erhält man bei der Synthese des Nitrils **29** aus (1R)-Kampfer (**24**) und TosMiC (**95**) selbst nach Aufreinigung kein Reinprodukt, sondern eine Mischung aus mehreren Produkten mit einem Anteil von weniger als 20 % Nitril **29**.

Nach Überarbeitung der Synthese (siehe **3.26.1**) ist es nun möglich, **29** in Reinform und mit höherer Ausbeute zu isolieren.

Hierzu wird TosMiC (**95**) mit Kalium-*tert*-butylat, Methanol und (1R)-Kampfer (**24**) 12 Tage auf 45 °C in Dimethylsulfoxid erwärmt. Eine Beschleunigung der Reaktion durch höhere Temperaturen ist nicht möglich, da das 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst sonst zum α -Pinen-Gerüst umlagert. Die Aufreinigung von **29** erfolgt durch Sublimation und anschließende Chromatografie über Silicagel. Die Ausbeute liegt bei 27 %.



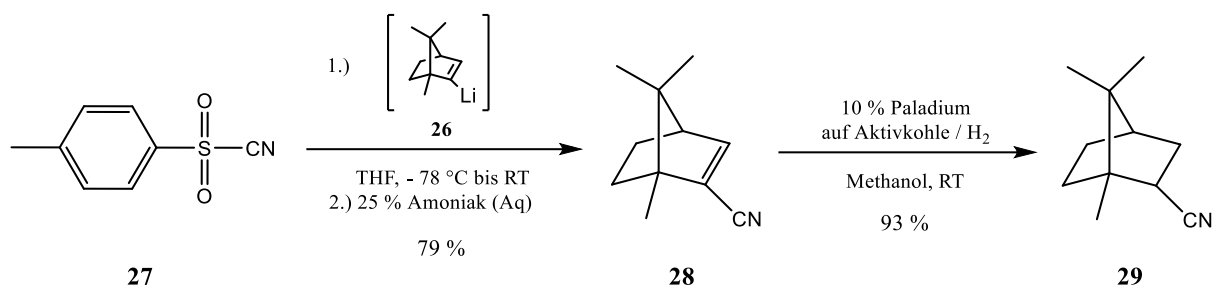
Gleichung 9: Synthese von **29** durch Umsetzung von (1R)-Kampfer (**24**) mit TosMiC (**95**).

Dieser Reaktionsweg erscheint aufgrund des hohen Zeitaufwandes und der immer noch unbefriedigenden Ausbeute als nur bedingt geeignet. Deswegen werden zwei neue Synthesewege zur Herstellung von **29** untersucht:

- 1.) Die Umsetzung des in *Strategie 2* bereits hergestellten 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl-tosylat (**100**) mit Kaliumcyanid in Dimethylsulfoxid
- 2.) Die Umsetzung des in *Strategie 1* hergestellten Lithium-bornen **26** mit *p*-Toluolsulfonylcyanid (**27**) in THF und anschließende Hydrierung des resultierenden (1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-2-carbonitril (**28**) mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Aktivkohle in Methanol (Gleichung 10).

Weg 1.) führte nicht zum Erfolg, da es bei dieser Reaktion ebenfalls zur Umlagerung des 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-Gerüst zum α -Pinen-Gerüst kam.

Weg 2.) führte zum Erfolg: Man erhält (1S,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (**29**) in sehr hoher Reinheit und mit guter Ausbeute.



Gleichung 10: Synthese von **29** durch Umsetzung von p-Toluolsulfonylcyanid (**27**) mit Lithium-bornen **26** und anschließende Reduktion.

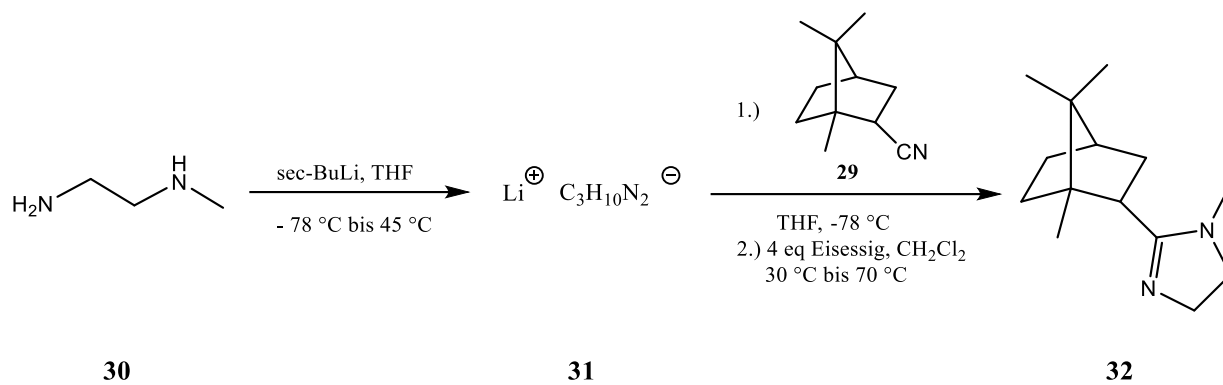
Das Carbonitril **29** (74 % endo, 26 % exo) sollte nun durch eine folgende Umsetzung zu einem Pinner Salz, einem Orthoester oder einem 1-Methoxy-*N,N*-diethyl-methylaminium-tetrafluoroborat aktiviert werden und dann mit *N*-Methyl-ethylendiamin (**30**) zu 1-Methyl-2-Bornyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol **32** cyclisiert werden. Da die Stereochemie von **29** für die geplante Synthese keine Rolle spielte, wurde die Diastereomerenmischung verwendet.

Es erfolgte jedoch bei keiner der mit anderen Carbonitrilen bekannten Synthesen eine Reaktion zu einem der drei aktiven Produkte. In allen Fällen erwies sich das Carbonitril **29** als extrem unreaktiv: Man erhielt nach der Aufarbeitung der Reaktionsansätze das Edukt **29** zurück.

Da die Aktivierung des Carbonitril-Kohlenstoffs von **29** so nicht möglich war, sollte nun das Diamin **30** aktiviert werden, um die Reaktion am Carbonitril-Kohlenstoff zu ermöglichen. Die Synthese des Lithium-diamins erfolgte in Anlehnung an die Synthese der Dilithium-Salze von *N,N'*-Dimethylalkyldiaminen von Pratt und Mu^[8]:

Hierzu wird *N*-Methyl-ethylendiamin (**30**) in THF mit *sec*-Butyllithium versetzt und erwärmt. Es entsteht Lithium-(2-(methylamino)ethyl)amid (**31**) das sich bei 80 °C erfolgreich an den Nitril-Kohlenstoff von **29** addieren lässt. Die Abspaltung von Ammoniak und der Ringschluss zum Imidazol **32** erfolgt jedoch erst nach Zugabe von 4 Äquivalenten Eisessig und erneutem Erwärmen auf 70 °C (Gleichung 11).

1-Methyl-2-((1*S*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**32**) wird auf diesem Weg in sehr hoher Reinheit und mit 88 % Ausbeute hergestellt.

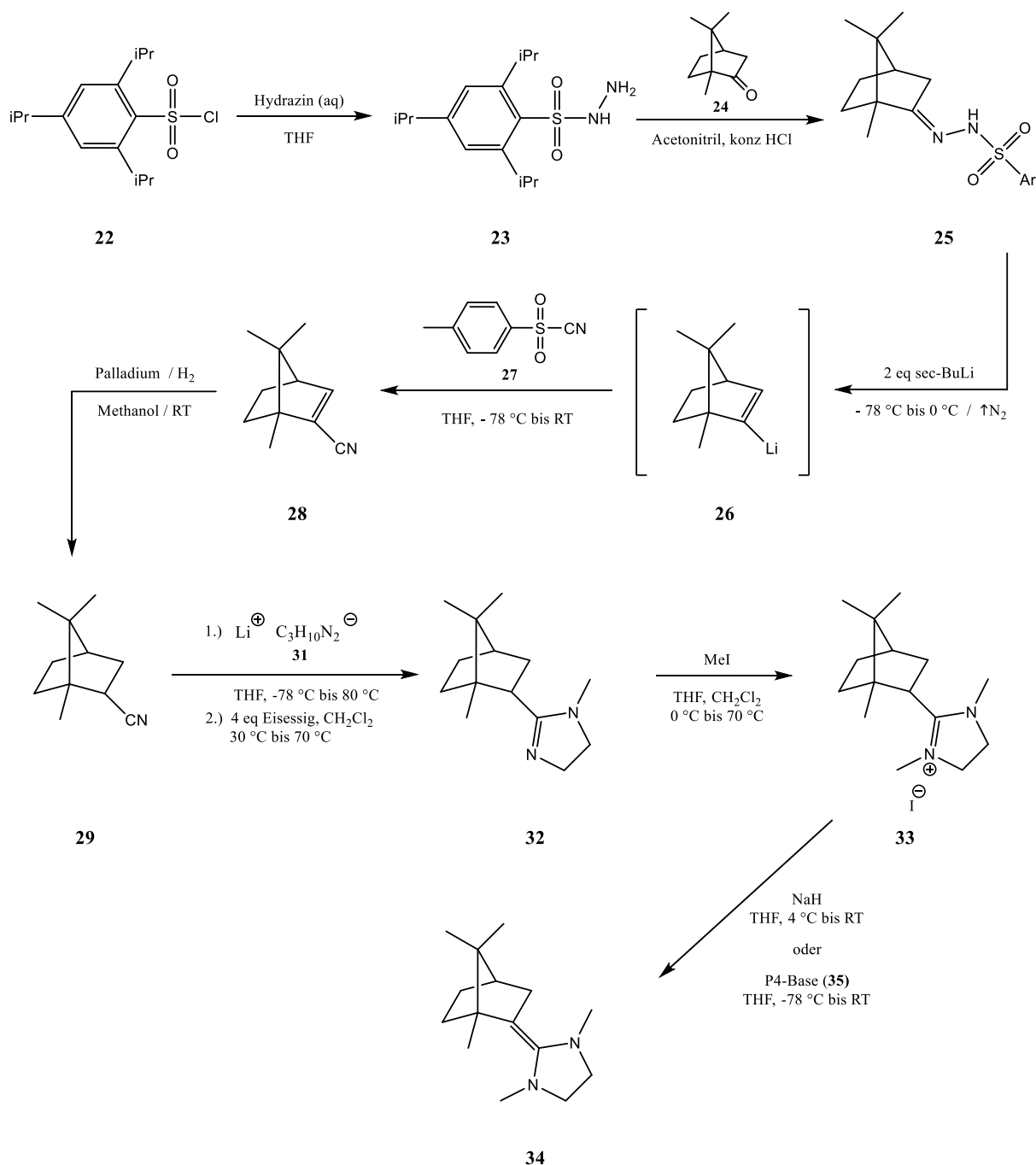


Gleichung 11: Synthese des Imidazols **32** aus **29** und dem Lithiumamid **31**

Strategie 3 hat damit die erfolgreiche Addition des Imidazol-Substituenten an das Gerüst des sterisch gehinderten 1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-Systems ermöglicht.

2.2.5 Totalsynthese von 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)-imidazolidin (34)

Im Folgenden wird der vollständige, in 2.2.4 entwickelte Syntheseweg zu 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)-imidazolidin (34) beschrieben:



Gleichung 12: Totalsynthese von 34

Für die Synthese von 34 wird zunächst 2,4,6-Triisopropyl-benzoyl-hydrazid (23) durch Umsetzung von 2,4,6-Triisopropyl-benzoyl-chlorid (22) mit Hydrazin-Hydrat

hergestellt. Das Hydrazid **23** wird mit (1R)-Kampfer (**24**) und konzentrierter Salzsäure zum Benzol-sulfonyl-hydrason **25** umgesetzt. **25** wird kristallisiert und röntgenkristallografisch analysiert (siehe **4.3**).

((1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-lithium (**26**) wird durch Reaktion von **25** mit sec-Butyl-lithium hergestellt. Bei dieser Reaktion erweist sich die exakte Kontrolle der Temperaturschritte von -78 °C bis 0 °C und die genaue Überwachung der Stickstoffentwicklung als entscheidend (**3.6.3**).

Das Lithium-bornen **26** wird mit p-Toluolsulfonylcyanid (**27**) in THF bei -78 °C umgesetzt und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur mit wässrigem Ammoniak aufgearbeitet. Man erhält in 79 % Ausbeute das Bornen-Carbonitril **28**, welches kristallisiert und röntgenkristallografisch analysiert wird (siehe **4.4**).

28 wird dann durch Hydrierung mit Wasserstoff in Methanol in Gegenwart von Palladium auf Aktivkohle zum Bornan-Carbonitril **29** reduziert (Ausbeute: 93 %).

Lithium-(2-(methylamino)ethyl)amid (**31**) wird aus N-Methyl-ethylendiamin (**30**) durch Umsetzung mit sec-Butyllithium synthetisiert.

(1S,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (**29**) wird dann mit **31** bei -78 °C versetzt und auf 80 °C erwärmt, wobei **31** sich an den Carbonitril-Kohlenstoff addiert. Die Abspaltung von Ammoniak und der Ringschluss zum 1-Methyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (**32**) erfolgt erst nach Zugabe von 4 Äquivalenten Eisessig und erneutem Erwärmen auf 70 °C.

Das nach alkalischer Aufarbeitung isolierte Imidazol **32** (Ausbeute: 88 %) wird durch Methylierung des Imin-Stickstoffs mit Methyljodid zu 1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (**33**) umgesetzt. Dies wird kristallin mit einer Ausbeute von 95 % isoliert und röntgenkristallografisch analysiert (siehe **4.5**).

Im letzten Syntheseschritt wird **33** mit einer starken Base deprotoniert. Hierfür werden entweder Natriumhydrid oder 1-tert-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidene-amino]-2λ⁵,4λ⁵-catenadi(phosphazen) (**35**, „P4-Base“, siehe **3.6.10**, Schema 12) verwendet. Diese beide Basen sind unter den in Kapitel **3.6** angegebenen Reaktionsbedingungen gleich gut geeignet. Die resultierende Imidazolidin-Base 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ylidene)imidazolidin (**34**) wird destillativ unter Schutzgas isoliert (Ausbeute: 84 %).

Sie ist bei 4 °C unter Schutzgas mindestens drei Wochen stabil.

2.2.6) Wahl der geeigneten Test-Reagenzien

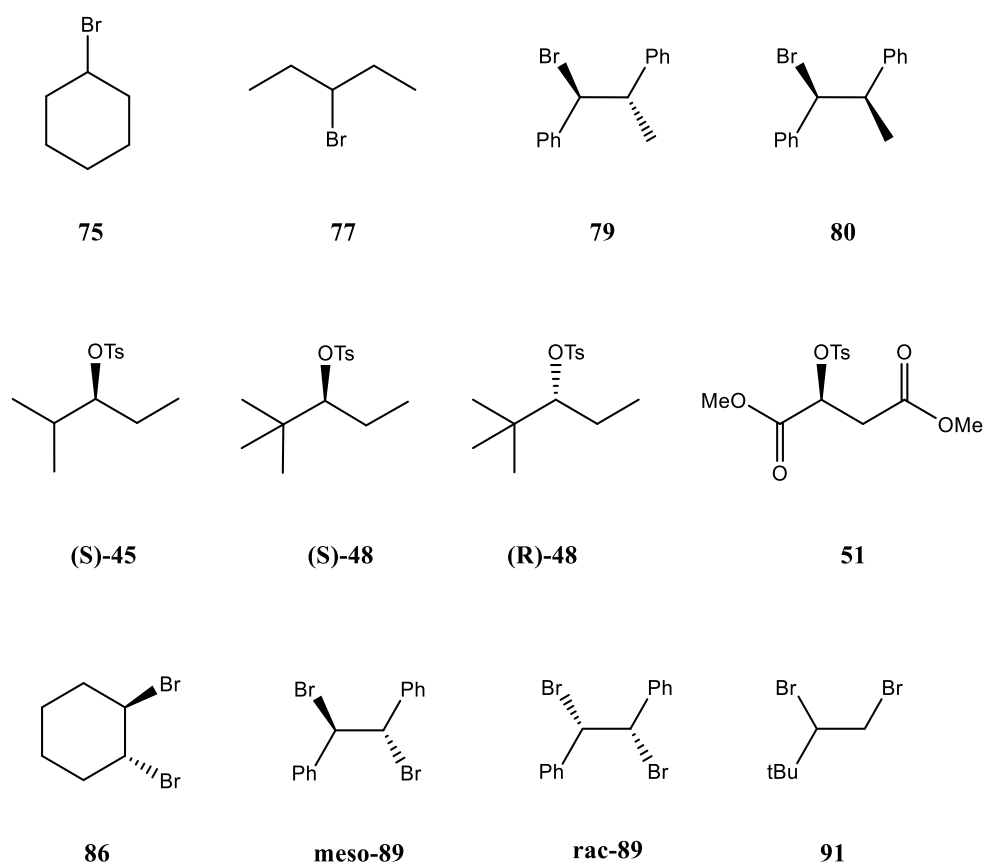
Für die Untersuchung der Reaktivität und Selektivität der chiralen Basen und für den Vergleich mit ihren achiralen Struktur-Analoga werden vier Monobromalkane, vier Tosylate und vier vicinale Dibrom-alkane eingesetzt.

Als achirale Monobromalkane werden Cyclohexylbromid (**75**) und 3-Brom-pentan (**77**) verwendet.

Als chirale Monobromalkane dienen das (1S)-(2S)- (**79**) und das (1S)-(2R)-Enantiomer von 1-Bromo-1,2-diphenylpropan (**80**).

Die vier eingesetzten Tosylate sind alle chiral. Es werden (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((**S**)-**48**), (R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((**R**)-**48**), (S)-2-methylpentan-3-yl-tosylat ((**S**)-**45**) und (S)-Dimethyl-2-(tosyloxy)succinat (**51**) verwendet.

Als vicinale Dibrom-alkane werden (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**), meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-**89**), 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) (91,5 % meso-Form und 8,5 % Racemat) und 1,2-Brom-3,3-dimethylbutan (**91**) eingesetzt.



Schema 5: Test-Reagenzien

Alle Test-Reagenzien bis auf **75**, **86** und **91** können bei Bromwasserstoff-, Toluolsulfonsäure- oder Dibrom-Eliminierungen mindestens zwei Konfigurationsisomere bilden und sind somit für die Untersuchung von selektiven Eliminierungen mit einer Imidazolidin-Base gut geeignet. Die Enantiomere von 1,1'-[1-Brom-propan-1,2-diyl]dibenzol: **79** und **80**, wie auch von 2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat: **(S)-48** und **(R)-48**, ermöglichen neben der Analyse des Isomerenverhältnisses auch die Untersuchung, ob eine Razematspaltung mit 2-Alkyli-den-imidazolidin-Basen möglich ist.

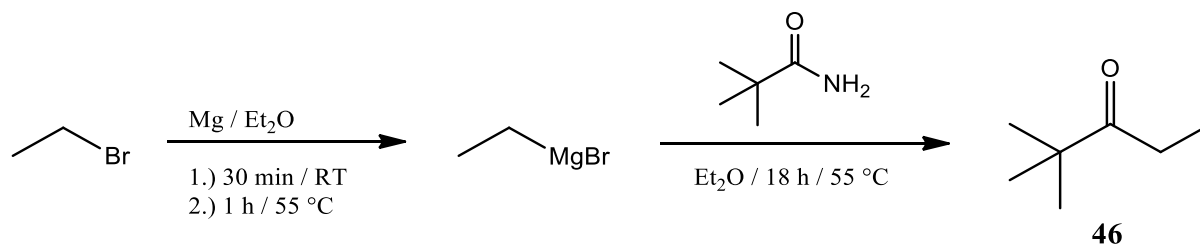
Die vicinalen Dibrom-alkane **86**, meso-**89**, **89** und **91** ermöglichen neben der Analyse des Isomerenverhältnisses auch die Untersuchung, in wieweit eine Dibrom- gegenüber einer Bromwasserstoff-Eliminierung bevorzugt wird und wieweit diese Favorisierung von der Sterik der Base und des Dibrom-alkans abhängt.

2.2.7) Synthese der Test-Reagenzien

Die vier Tosylate **(S)-48**, **(R)-48**, **(S)-45** und **51** werden aus den zugehörigen Alkoholen durch Umsetzung mit para-Toluol-sulfonyl-chlorid in einer Mischung aus Chloroform und Pyridin hergestellt.

Die Alkohole **(S)-47** und **(R)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((R)-47)** sowie **(S)-2-Methylpentan-3-ol ((S)-44)** werden selbst synthetisiert, **(S)-dimethyl 2-hydroxysuccinat (50)** wird käuflich erworben.

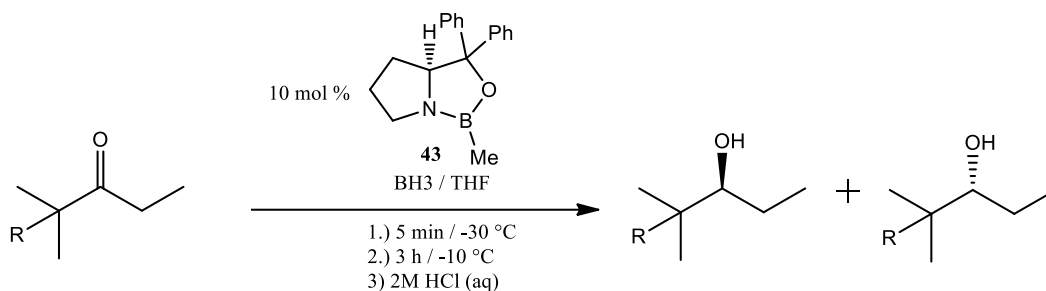
(S)-47 und **(R)-47** werden über das 2,2-Dimethylpentan-3-on (**46**) hergestellt. Das Keton **46** wird durch Umsetzung Trimethylacetamid mit Ethyl-magnesiumbromid und anschließender wässrig-salzsauerer Aufarbeitung hergestellt.



Gleichung 13: Synthese von 2,2-Dimethylpentan-3-on (**46**)

Die Alkohole **(S)**-47, **(R)**-47 und **(S)**-44 werden basierend auf einer Synthese von Corey, Shibata und Bakshi ^[9] aus dem jeweiligen Keton, durch Umsetzung mit Boran in THF synthetisiert.

Für die Herstellung von **(S)**-47 und **(S)**-44 wird **(S)**-1-Methyl-3,3-diphenylhexahydropyrrolo[1,2c][1,3,2]-oxazaborolidin (**43**) als Katalysator eingesetzt. Zur Synthese von **(R)**-47 wird das **(R)**-Enantiomere des Oxazaborolidin **43** eingesetzt.



Gleichung 14: Synthese der Alkohole durch Umsetzung eines Ketons mit Boran und **43**

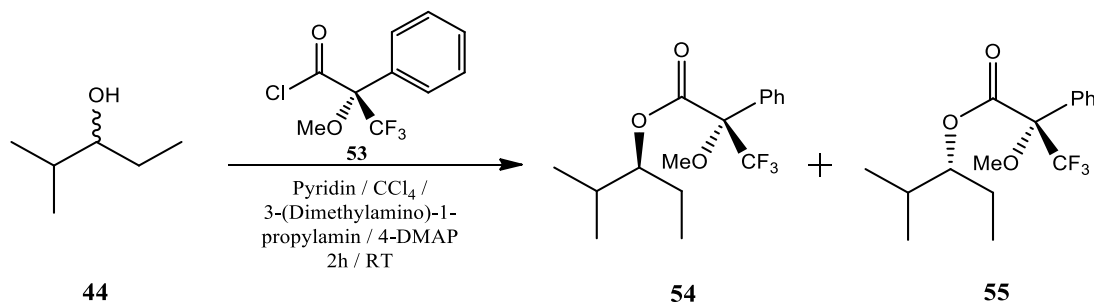
Vor der Veresterung mit *para*-Toluol-sulfonyl-chlorid wird die Enantiomerenreinheit von **(S)**-47, **(R)**-47 und **(S)**-44 überprüft.

Hierzu wird eine Methode nach Dale und Mosher ^[10] verwendet. Bei dieser Methode werden chirale Alkohole in diastereomere α -Methoxy- α -trifluormethylphenylacetyler (Mosherester) übergeführt. Die Analyse erfolgt dann durch NMR-Spektroskopie.

In dieser Arbeit werden **(S)**-47, **(R)**-47 und **(S)**-44 jeweils mit **(R)**-(-)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylacetylchlorid (**53**) zu ihren *Mosherestern* umgesetzt.

Die *Mosherester* werden in deuteriertem Chloroform per NMR-Spektroskopie analysiert.

Für die *Mosherester* von **44** ergibt sich ein Enantiomerenverhältnis von 73 % **54** zu 27 % **55** (46 % ee) (siehe Gleichung 15 und Tabelle 5).

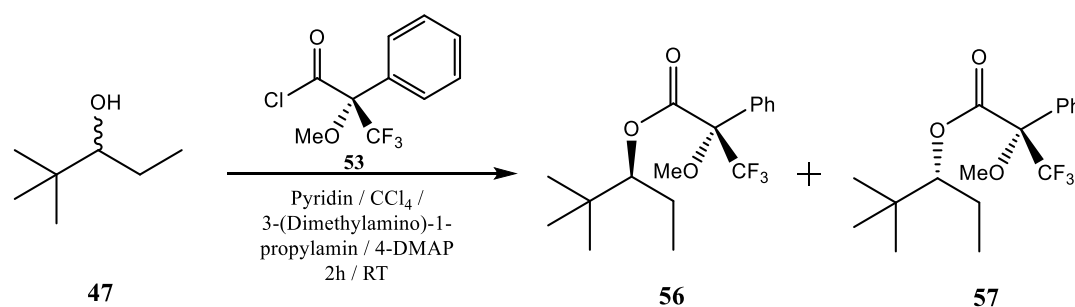


Gleichung 15: Synthese der *Mosherester* von **44**

Für die *Mosherester* von (**S**)-**47** ergibt sich ein Enantiomerenverhältnis von 90 % **56** zu 10 % **57** (80 % ee) (siehe Gleichung 16; Tabelle 3).

Für die *Mosherester* von (**R**)-**47** ergibt sich ein Enantiomerenverhältnis von 88 % **57** zu 12 % **56** (76 % ee) (siehe Gleichung 16; Tabelle 4).

(**S**)-**47** und (**R**)-**47** wurden bereits zuvor publiziert. Den höchsten Enantiomerenüberschuss erzielten Sun, Pan, Dai und Zhu ^[11] für (**S**)-**47** mit 76 % ee. Die hier vorgestellte Synthese erreicht mit 80 % ee einen höheren Wert.



Gleichung 16: Synthese der *Mosherester* von **47**

Tabelle 3: Auszug aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Reaktion von (**S**)-**47**:

Diastereomer	Chem. Verschiebung	Aufspaltung	Integral (rel.)	absolut
(S)-(S)	4.849 ppm	dd (J = 6,4 Hz, J = 3,0 Hz)	1 H	8,76
(R)-(S)	4.844 ppm	dd (J = 6,4 Hz, J = 3,0 Hz)	1 H	1,0

Tabelle 4: Auszug aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Reaktion von (**R**)-**47**:

Diastereomer	Chem. Verschiebung	Aufspaltung	Integral (rel.)	absolut
(R)-(S)	4.844 ppm	dd (J = 6,4 Hz, J = 3,0 Hz)	1 H	7,24
(S)-(S)	4.849 ppm	dd (J = 6,4 Hz, J = 3,0 Hz)	1 H	1,0

Tabelle 5: Auszug aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Reaktion von (**S**)-**44**:

Diastereomer	Chem. Verschiebung	Aufspaltung	Integral (rel.)	absolut
(S)-(R)	4.93ppm	ddd, J = 12,4 Hz J = 6,5 Hz J = 1,2 Hz	1 H	2,71
(R)-(R)	5.38 ppm	Multipllett	1 H	1,0

2.2.8) Reaktionsbedingungen und Lösemittel

Folgende grundlegende Überlegungen führten in dieser Arbeit zur Auswahl der geeigneten Lösemittel:

1.) Da es sich bei 2-Alkyliden-imidazolidinen mit einem pK_a von 26 bis 29 (gemessen in Acetonitril) ^[3] um sehr starke Basen handelt, wurden in den Eliminierungsreaktionen ausschließlich aprotische Lösemittel eingesetzt.

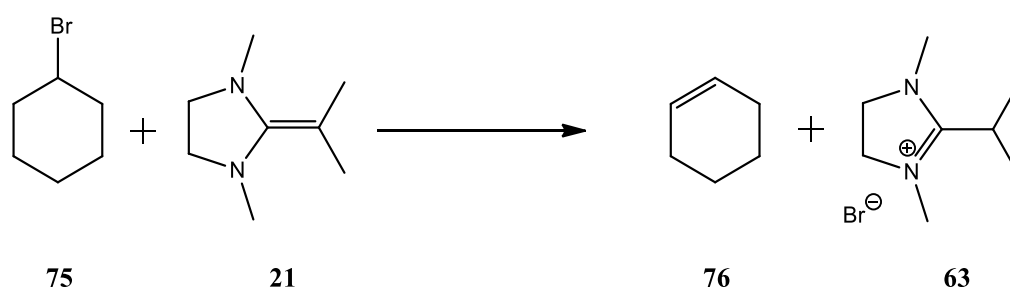
2.) Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist vor allen Dingen von der Stabilisierung des Übergangszustandes und der Reaktionstemperatur abhängig:

Da die 2-Alkyliden-imidazolidine als Basen immer zu 2-Alkyl- oder 2-Alkenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-Salzen abreagierten, sind Übergangszustand und Produkt der Eliminierungsreaktionen immer deutlich polarer als die Imidazolidin-Base. Um diesen polaren Übergangszustand zu stabilisieren und die Reaktion zu beschleunigen wurden polare Lösemittel mit guten Löseeigenschaften für Salze eingesetzt.

Es wurden dementsprechend folgende aprotischen, polaren Lösemittel getestet:

Dichlormethan, Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF) und vier Mischungsverhältnisse zwischen THF und 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1*H*)-pyrimidinon (DMPU).

Als Standard-Testreaktion für die Eignung der Lösemittel und die benötigte Reaktionstemperatur diente die Bromwasserstoff-Eliminierung aus Cyclohexylbromid (**75**) mit Hilfe von 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**) (Gleichung 16).



Gleichung 16: Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**) mit Cyclohexylbromid (**75**)

Es wurden immer 1,1 Äquivalente von **21** mit einem Äquivalent Cyclohexylbromid (**75**) umgesetzt. Die Reaktionen wurden in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt. Der Umsatz wurde durch Integration in ¹H-NMR-Spektren über die Abnahme von **75** und die Zunahme von **76** bestimmt. Die Reaktionsbedingungen wurden nach **Tabelle 6** variiert.

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen und Umsätze der Reaktion von **21** mit **75** in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen

Reaktion	Lösemittel	Ansatzgröße [mmol]	Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]	Umsatz [%]
3.13.1	CD ₂ Cl ₂	55	25	18	0
3.13.2	CD ₂ Cl ₂	55	50	24	5
3.13.3	[D ₈]-THF	50	105	24	0
3.13.4	[D ₈]-THF	50	155	12	100
3.13.5	[D ₁₀]-p-Xylol	70	115	72	0
3.13.6	[D ₁₀]-p-Xylol	70	155	12	87
3.13.7	[D ₇]-DMF	52	25	0,5	0
3.13.8	[D ₇]-DMF	52	65	16	15
3.13.9	[D ₇]-DMF	52	100	4	100
3.13.10	0,2 DMPU / 0,8 [D ₈]-THF	62	88	6	24
3.13.11	0,4 DMPU / 0,6 [D ₈]-THF	50	88	6	74
3.13.12	0,6 DMPU / 0,4 [D ₈]-THF	50	88	6	90
3.13.13	0,8 DMPU / 0,2 [D ₈]-THF	60	88	6	100

In THF, in DMF und in einer Mischung von 20 % THF und 80 % DMPU erhält man jeweils einen vollständigen Umsatz des Cyclohexylbromids (**75**) zu Cyclohexen (**76**).

Für die präparativen Eliminierungsreaktionen bieten sich wegen der Reaktionstemperaturen unterhalb des Siedepunkts DMF und die 20 : 80-Mischung von THF und DMPU (Sdp: > 95°C) an.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde DMF verwendet, da es als vollständig deuteriertes Lösemittel für die Verfolgung des Reaktionsverlaufs per NMR-Spektren vorteilhafter ist und bei 100 °C einen quantitativen Umsatz ermöglicht.

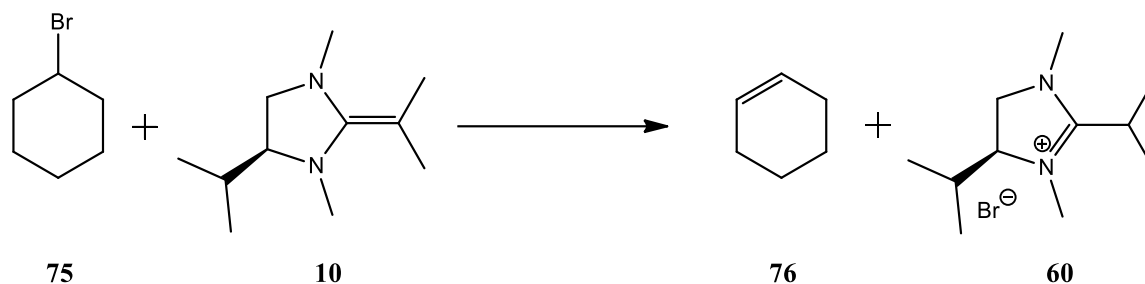
Für den präparativen Einsatz ist dagegen die 20 : 80 Mischung von THF und DMPU genauso gut geeignet. Diese Mischung hat sogar den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu DMF nicht toxisch ist.

Generell wurde festgestellt, dass die Bromwasserstoff-Eliminierungen in möglichst polaren aber aprotischen Lösemitteln bei niedrigeren Reaktionstemperaturen ablaufen.

2.2.9) Bromwasserstoff-Eliminierungen mit 2-Alkyliden-imidazolidinen

Die Bromwasserstoff-Eliminierungen mit 2-Alkyliden-imidazolidinen wurden in [D₇]-Dimethylformamid durchgeführt.

Bei allen Reaktionen fand ausschließlich eine Bromwasserstoff-Eliminierung statt (Gleichung 17). Es wurden keine Substitutionsprodukte beobachtet.



Gleichung 17: Bromwasserstoff-Eliminierung aus einem α,β -alkylierten –Bromalkan, am Beispiel der Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**10**) mit Cyclohexylbromid (**75**)

Die 2-Alkyliden-1,3-dimethyl-imidazolidine reagierten immer zu 2-Alkyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-bromiden ab und ergaben einen 100-prozentigen Umsatz des Bromalkans zum Alken.

Die hierfür nötige Temperatur lag zwischen 80 °C und 100 °C. Die Reaktionsdauer variierte je nach Base und Bromalkan zwischen 4 und 18 Stunden. Sie betrug bei den meisten Reaktionen 6 Stunden.

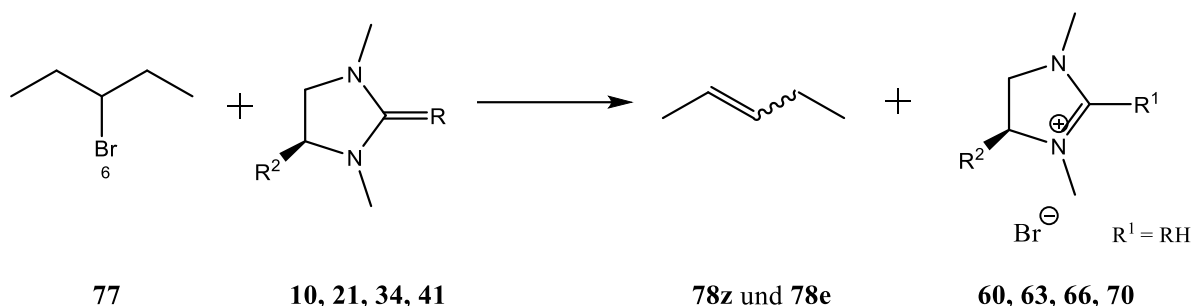
Die starken 2-Alkyliden-imidazolidin-Basen mit ihrem pK_a-Werten von 26 bis 29 (gemessen in Acetonitril) ^[3] sowie DMF als aprotisches und polares Lösemittel begünstigen einen E2-Mechanismus.

Somit wird das Verhältnis zwischen cis- und trans-Produkt bei der Bromwasserstoff-Eliminierung von der, für den Angriff der Base, sterisch und energetisch günstigsten Konformation des Edukts im Übergangszustand bestimmt.

Bei wenig anspruchsvollen Eliminierungsbasen wird das Produktverhältnis nur von der energetisch günstigsten Konformation des Edukts im Übergangszustand bestimmt.

Je sterisch anspruchsvoller die Base wird, umso mehr wird diese Konformation des Edukts beeinflusst.

Diese Stereoselektivität zeigte sich bei der Bromwasserstoff-Eliminierung aus 3-Brom-pentan (**77**) (Gleichung 18).



Gleichung 18: Bromwasserstoff-Eliminierung von 3-Brom-pentan (**77**) mit Hilfe von **10, 21, 34** und **41** in DMF

Bei dieser Reaktion wurden, je nach Eigenschaft der Eliminierungsbasis, unterschiedliche Mengen an (E)-Pent-2-en (**78e**) und (Z)-Pent-2-en (**78z**) gebildet (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Stereoselektivität der Bromwasserstoff-Eliminierung von 3-Brom-pentan (**77**) mit Hilfe von **10, 21, 34** und **41** in DMF.

Basen	R1	R2	Imidazolium-Salze	Reaktionsbedingungen	Ausbeute	Verhältnis E : Z
21	i-Propyl	H	63	100 °C / 6 h	100 %	88 : 12
10	i-Propyl	i-Propyl	60	80 °C / 6 h	100 %	60 : 40
41	2-Norbornyl	H	70	90 °C / 6 h	100 %	54 : 46
34	2-Bornyl	H	66	90 °C / 6 h	100 %	27 : 73

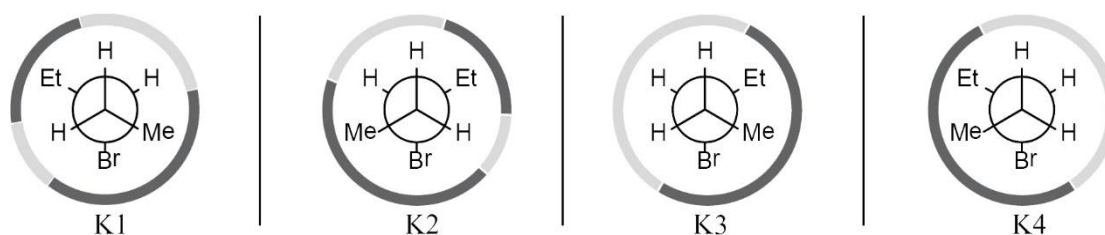
Hierbei stieg der Anteil des cis-Produkts: (Z)-Pent-2-en (**78z**) mit steigendem sterischen Anspruch der eingesetzten 2-Alkyliden-imidazolidinbasen an. Hieraus ergibt sich für sterischen Anspruch der Basen folgende Reihenfolge:

1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**) < (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**10**) < 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**) < 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**).

Im Falle der sterisch anspruchsvollsten Imidazolidinbase: **34** wurde ein cis-Produkt-Anteil von 73 % erreicht.

Ebenfalls interessant ist, dass eine vom basischen Zentrum der 2-Alkyliden-imidazolidine relativ weit entfernte chirale Substitution am Imidazolidin-Ring, wie bei **10** (Gleichung 18: $R^1 = i\text{-Propyl}$, $R^2 = i\text{-Propyl}$), gegenüber dem unsubstituierten Ring von **21** (Gleichung 18: $R^1 = i\text{-Propyl}$, $R^2 = H$) einen Anstieg des Z-Konformers **78z** im Produkt um 28 % erzielt. Vergleicht man **41** (Gleichung 18: $R^1 = \text{Norboryl}$, $R^2 = H$), welches am basischem Zentrum sterisch deutlich anspruchsvoller substituiert ist, mit **21**, ergibt sich einen Anstieg des Z-Konformers **78z** im Produkt um 34 %. Das sind nur 6 % mehr, als bei der vom basischen Zentrum relativ weit entfernte Substitution in **10**.

Die Ursachen hierfür sind in den Konformeren des Bromalkanes **77** und ihrer unterschiedlichen sterischen Begünstigung oder Hinderung durch die jeweilige Imidazolidin-Base zu suchen (Schema 6).



Schema 6: Vier Konformationen von 3-Brom-pentan (**77**) aus denen Bromwasserstoff nach einem E2-Mechanismus eliminiert werden kann

Die in Schema 6 dargestellten enantiomeren Konformationen K1 und K2 von **77** bilden bei einer Bromwasserstoff-Eliminierung zweiter Ordnung (E)-Pent-2-en (**78e**). Die Konformationen K3 und K4 bilden (Z)-Pent-2-en (**78z**).

Da der Anteil an gauche angeordneten Substituenten in den Konformationen K1 und K2 niedriger ist, als in K3 und K4, sind K1 und K2 energetisch günstiger. In Reaktionen mit sterisch relativ anspruchslosen Basen sind somit K1 und K2 begünstigt und es kommt zu einem hohen Anteil an **78e** im Produkt. Dies zeigt sich bei der Eliminierung mit **21**, der sterisch anspruchslosesten Base in dieser Arbeit. Hier werden 88 % **78e** gebildet.

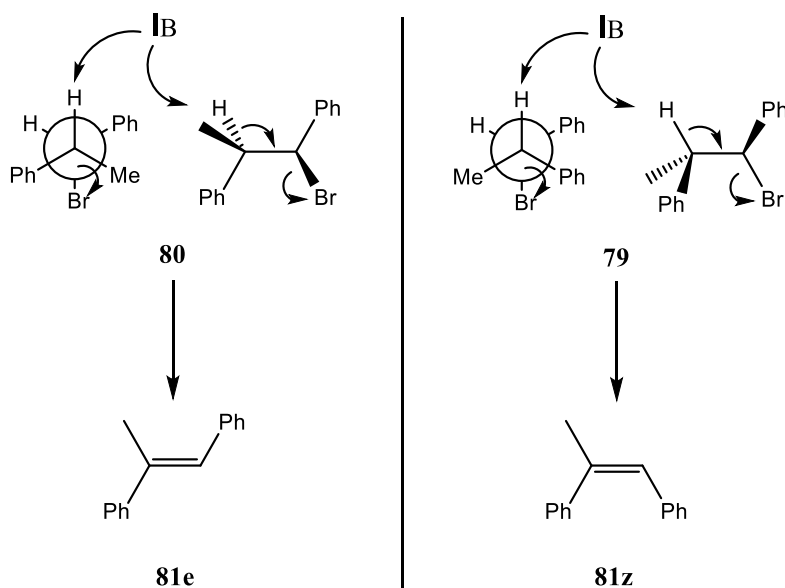
Während K1 und K2 eine relativ homogen verteilte sterische Hinderung aufweisen (Schema 6: dunkelgraue Kreissektoren mit hoher sterischer Hinderung), sind die sterisch anspruchsvollen Gruppen bei den Konformeren K3 und K4 auf einer Seite des Konformers konzentriert. Dies ist zwar energetisch ungünstiger, ermöglicht jedoch sterisch anspruchsvollen Imidazolidin-Basen einen ungehinderteren Angriff an das zu abstrahierende Proton.

Die Bromwasserstoff-Eliminierung aus dem (1S)-(2S)-Stereoisomer **79** mit der Imidazolidin-Base **34** war bei 80 °C über den Zeitraum von 6 Stunden abgeschlossen. Bei dieser Temperatur ließ sich kein Umsatz des (1S)-(2R)-Stereoisomers **80** mit **34** beobachten. Die Diastereoselektivität ist hier also sehr hoch. Die Enantioselektivität konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden, da die enantiomeren Bromide (1R, 2R)-**79** und (1R, 2S)-**80** nicht zugänglich waren.

Eine Reaktion von **80** mit **34** konnte erst bei 85 °C über 12 Stunden beobachtet werden. Der Umsatz betrug dabei weniger als 3 %. Ein vollständiger Umsatz wurde erst bei 95 °C über 18 Stunden beobachtet. Unter diesen verschärften Bedingungen wurden 99 % des E-Konformers *trans*- α -Methylstilben (**81e**) gebildet.

Dies lässt sich auf einen E2-Mechanismus zurückführen (Schema 7).

Bei der Reaktion von **34** mit dem (1S)-(2S)-Stereoisomer **79** bei 80 °C über 6 Stunden wurden 84 % **81e** und 16 % **81z** gebildet. Die 16 % **81z** lassen sich direkt aus einem E2-Mechanismus erklären, nicht jedoch die 84 % **81e**. Da **81z** jedoch energetisch ungünstiger ist als **81e**, ist eine nachträgliche Umlagerung von **81z** zu **81e** denkbar. Bei Stilben liegt Aktivierungsenergie hierfür bei 42,8 kcal/mol^[12]. Da **81** in seiner Struktur Stilben sehr ähnlich ist, ist eine temperaturbedingte Erhöhung des Anteils an **81e** wahrscheinlich.

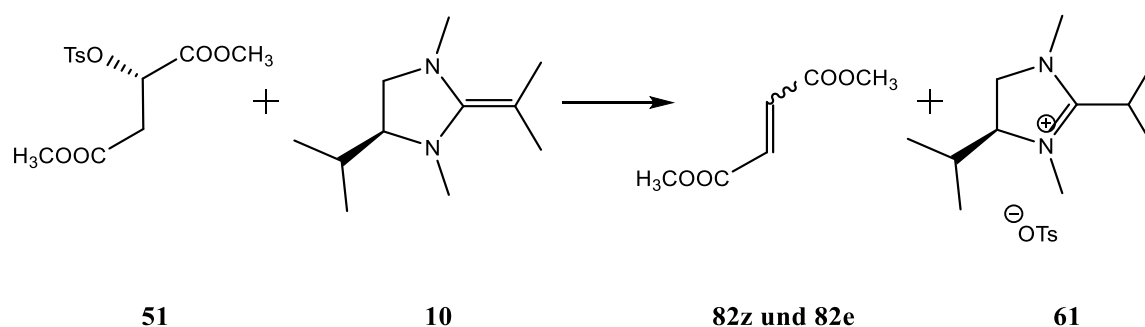


Schema 7: Bromwasserstoff-Eliminierung aus den 1,1'-[1-Brom-propan-1,2-diy]dibenzolen **79** und **80**
(IB bezeichnet den basischen Kohlenstoff der 2-Alkyliden-imidazolidine)

2.2.10) Toluolsulfonsäure-Eliminierungen mit 2-Alkyliden-imidazolidinen

Die Toluolsulfonsäure-Eliminierungen mit 2-Alkyliden-imidazolidinen wurden in [D₇]-Dimethylformamid durchgeführt.

Bei allen Reaktionen fand ausschließlich eine Toluolsulfonsäure-Eliminierungen statt (Gleichung 20). Es wurden keine Substitutionsprodukte beobachtet.



Gleichung 20: Toluolsulfonsäure-Eliminierungen aus einem Alkyltosylat, am Beispiel der Umsetzung von **10** mit (S)-Dimethyl-2-(tosyloxy)succinat (**51**)

Die 2-Alkyliden-1,3-dimethyl-imidazolidine reagierten immer zu 2-Alkyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-tosylaten ab und ergaben einen 100-prozentigen Umsatz des Alkyl-Tosylats zum Alken.

Die hierfür nötige Temperatur lag zwischen -20 °C und 95 °C. Die Reaktionsdauer variierte je nach Base und Alkyltosylat zwischen 0,5 und 18 Stunden.

(S)-Dimethyl-2-(tosyloxy)succinat (**51**) wurde mit den Imidazolidinbasen **10**, **21** und **34** umgesetzt (Tabelle 9).

Tabelle 9: Diastereomerenverhältnis des Produkts **82** bei einer Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus **51** mit **10**, **21** und **34** in DMF.

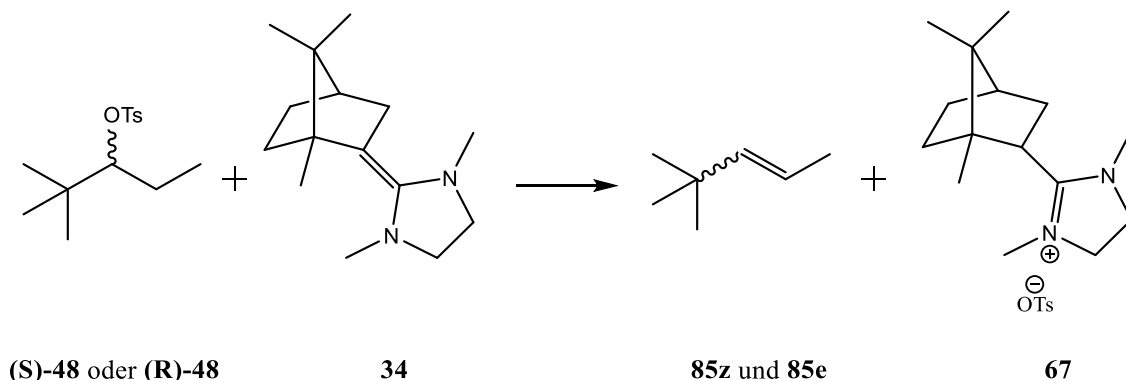
Imidazolidin-Base	Temperatur (°C)	Ausbeute (%)	82e : 82z
10	4	100	87 : 13
21	-5	100	89 : 11
34	-20	100	76 : 24
	0	100	94 : 6
	25	100	98 : 2

Das Produktverhältnis von **82e** : **82z** bei den Reaktionen mit den Basen **10** und **21** zeigte keine signifikante Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die Reaktionslösung konnte bei Raumtemperatur gelagert werden, ohne dass es zu einer Verschiebung des Produktverhältnisses kam.

Anders ist dies bei der Reaktion von 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**) mit **51**. Hier ist das Produktverhältnis deutlich von der Reaktionstemperatur abhängig. Während bei -20 °C 24 % von **82z** darstellbar sind, erhält man bei 25 °C nur noch 2 % des cis-Diastereomers. Die Enthalpie von **82z** ist um 4,3 kcal/mol höher als die von **82e** [13].

Diese Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses lässt sich nur während der Reaktion beobachten. Nach Abschluss einer Reaktion bei -20 °C konnte selbst durch Erwärmen auf Raumtemperatur keine Verschiebung im Produktverhältnis beobachtet werden.

Die Enantioselektivität von **34** wurde an dem (S)- (**(S)-48**) und dem (R)-Enantiomerer (**(R)-48**) von 2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat getestet und mit der Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus **(S)-48** mit der achiralen Base **41** verglichen (Gleichung 21, Tabelle 10).



Gleichung 21: Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus 2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat **48** mit Hilfe von **34** in DMF

Tabelle 10: Konformerenverhältnis des Produkts **85** bei einer Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus **48** in DMF.

Ansatz	Eduktverhältnis von (S)-48 : (R)-48	ee-Wert des Edukts	Produktverhältnis von 85e : 85z
(S)-48 mit 34	90 : 10	80 %	89 : 11
(R)-48 mit 34	88 : 12	76 %	37 : 63
(S)-48 mit 41	90 : 10	80 %	77 : 23

(S)-48 wurde mit Reinheit von 80 %ee (90% (S)-48) : 10 % (R)-48) eingesetzt. Die Toluolsulfonsäure-Eliminierung mit **34** wurde über 18 Stunden bei 95 °C durchgeführt und ergab ein Produktverhältnis von 89 % (E)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85e**) zu 11 % (Z)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85z**). Dies entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit dem Verhältnis der eingesetzten Edukte (S)-48) und (R)-48) zueinander.

Zur weiteren Untersuchung wurde die Reaktion auch mit (R)-48 durchgeführt:

(R)-48 wurde mit Reinheit von 76 %ee (88% (S)-48) : 12 % (R)-48) eingesetzt. Die Toluolsulfonsäure-Eliminierung mit **34** wurde ebenfalls über 18 Stunden bei 95 °C durchgeführt und ergab ein Produktverhältnis von 37 % (E)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85e**) zu 63 % (Z)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85z**).

Zur Bestimmung des Konformerenverhältnisses bei einer Reaktion mit einer nicht optisch aktiven Base wurde (S)-48 mit **41** umgesetzt:

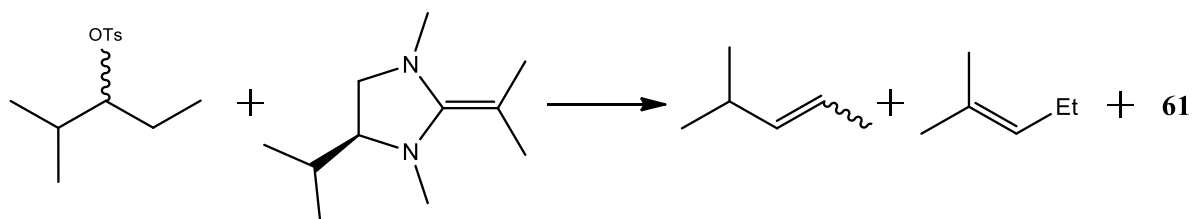
(S)-48 mit Reinheit von 80 %ee wurde mit der racemischen Norbornyl-Base **41** umgesetzt. Hierbei konnte nach 18 Stunden bei 95 °C ein vollständiger Umsatz mit einem Produktverhältnis von 77 % (E)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85e**) zu 23 % (Z)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85z**) beobachtet werden.

Dasselbe Produktverhältnis wurde auch bei der Umsetzung mit dem achiralen 2-Cyclohexylen-1,3-dimethylimidazolidin, welches analog zu **41** synthetisiert wurde, gefunden.

Dieses Ergebnis beweist eine starke Stereoselektivität der Imidazolidin-Base **34**.

Ähnlich wie bei der Toluolsulfonsäure-Eliminierung mit **34** aus **51** kommt es vermutlich auch hier zu einer teilweisen Umlagerung des Z-Konformers **85z** zum energetisch günstigeren E-Konformer **85e**. Der wahrscheinlichste Mechanismus ist hier eine Addition eines Nucleophils an die Doppelbindung von **85z** mit Rotation um die C-C-Achse und anschließender Eliminierung des Nucleophils unter Bildung von **85e**.

Am Reaktionsbeispiel der Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus 46 %ee (S)-2-methylpentan-3-yl-tosylat ((S)-45) mit der chiralen Base **10** wurde untersucht, in wie weit diese Toluolsulfonsäure-Eliminierung regio- und stereoselektiv ist (Gleichung 22).



(S)-45 mit 46 % ee

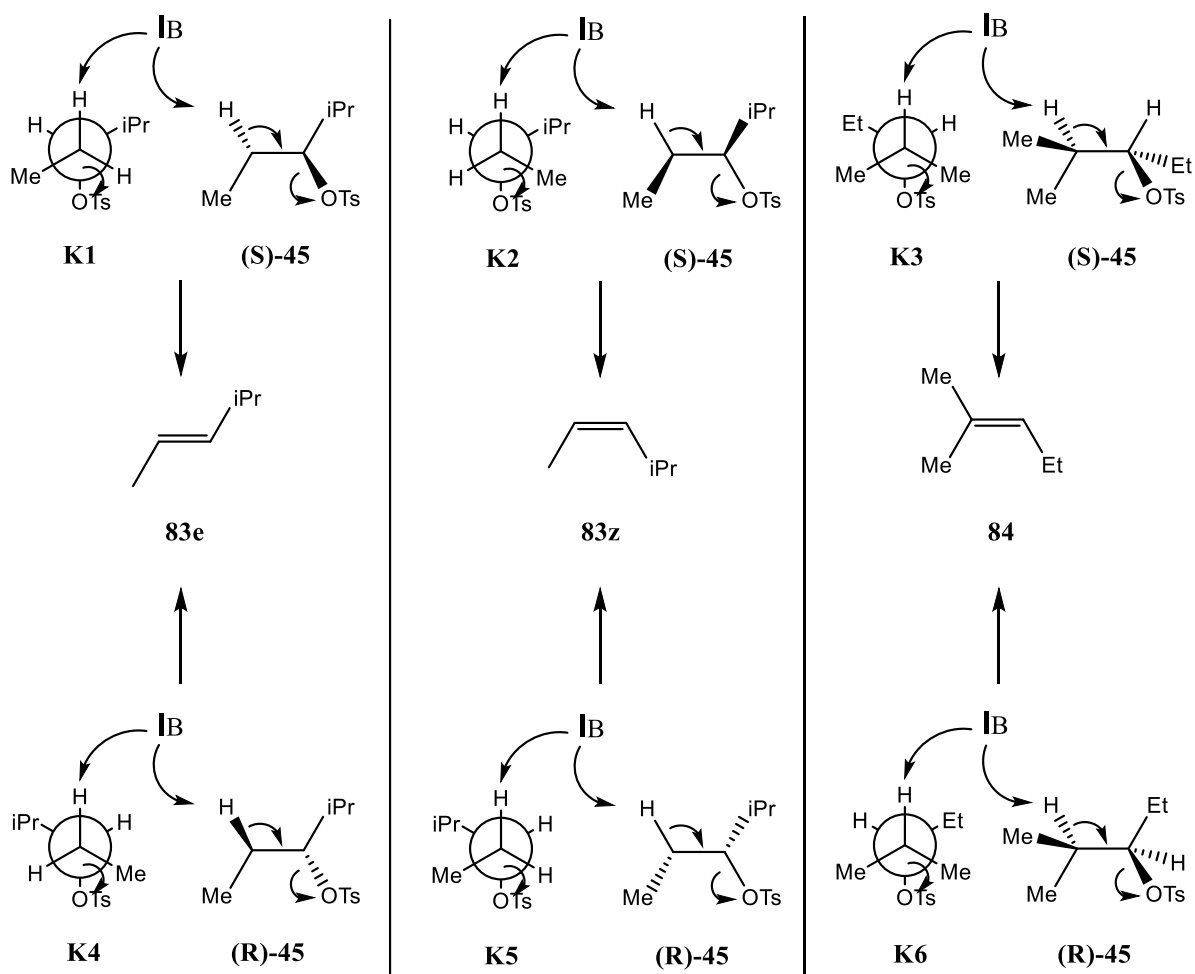
10

83z und 83e

84

Gleichung 22: Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus 46 % ee (S)-2-methylpentan-3-yl-tosylat ((S)-45) mit mit Hilfe von (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**10**) in DMF

Die Eliminierung wurde bei 75 °C über einen Zeitraum von 6 Stunden durchgeführt und ergab: 10 % (E)-4-Methylpent-2-en (**83e**), 45 % (Z)-4-Methylpent-2-en (**83z**) und 45% 2-Methylpent-2-en (**84**).



Schema 8: Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus den 2-methylpentan-3-yl-tosylaten (S)-45 und (R)-45

(IB bezeichnet den basischen Kohlenstoff der 2-Alkyliden-imidazolidine)

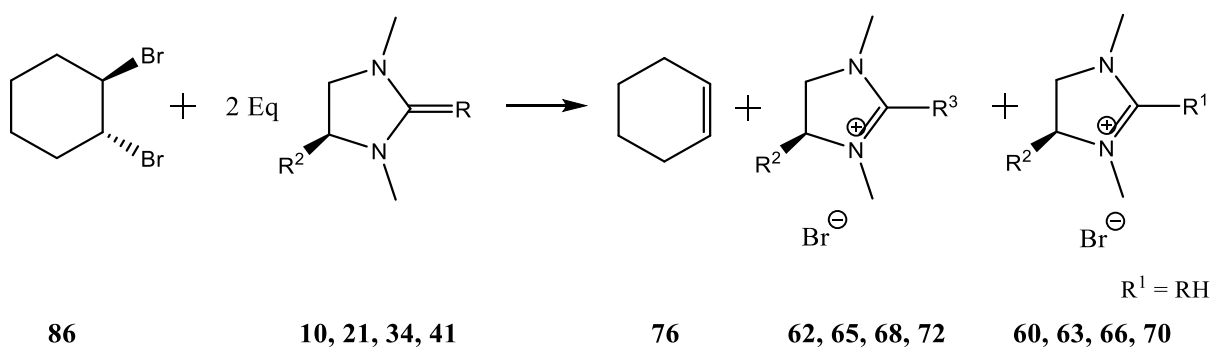
Die Edukt-Konformation K2 und K5 sowie K3 und K6 in Schema 8 scheinen bezüglich der sterischen Hinderung gegenüber des Angriffs der Base **10** in erster Näherung gleichwertig zu sein. Diese Konformationen führen zu **83z** beziehungsweise **84** mit einem Anteil von jeweils 45 % am Produkt. Die Edukt-Konformation K1 und K4 scheinen zusammen mit der großen Base **10** sterisch deutlich anspruchsvoller zu sein. Aus diesen Konformationen wurde **83e** mit nur 10 prozentigen Anteil am Produkt gebildet. Da aus K3 und K6 auch **83e** entstehen könnte, darf man vermuten, dass die Stabilität des Übergangszustands bereits teilweise von der Selektivität des Produkts profitiert.

2.2.11) α,β -Dibrom-Eliminierungen mit 2-Alkyliden-imidazolidinen

Die α,β -Dibrom-Eliminierung mit 2-Alkyliden-imidazolidinen wurden in [D₇]-Dimethylformamid durchgeführt.

Bei allen Reaktionen fanden α,β -Dibrom-Eliminierungen statt. Sind die 2-Alkyliden-imidazolidin-Base und das α,β -Dibrom-alkan jedoch beide sterisch sehr anspruchsvoll, dann kann es neben der α,β -Dibrom-Eliminierung auch zu einer Bromwasserstoff-Eliminierung kommen. Bei keiner Reaktion wurden Substitutionsprodukte beobachtet.

Die 2-Alkyliden-1,3-dimethyl-imidazolidine reagierten zu 2-Alkyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromiden und zu 2-Alkenyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromiden ab (Gleichung 23, Tabelle 11).



Gleichung 23: α,β -Dibrom-Eliminierung aus einem α,β -alkylierten Dibrom-alkan mit Hilfe von 2-Alkyliden-imidazolidinen

Tabelle 11: α,β -Dibrom-Eliminierung aus einem α,β -alkylierten Dibrom-alkan mit Hilfe von 2-Alkyliden-imidazolidinen

Base	R1	R2	Alkyl- imidazolium	Alkenyl- imidazolium	R3
10	i-Propyl	i-Propyl	60	62	Propen-2-yl
21	i-Propyl	H	63	65	Propen-2-yl
34	2-Bornyl	H	66	68	2-Bornenyl
41	2-Norbornyl	H	70	72	2-Norbornenyl

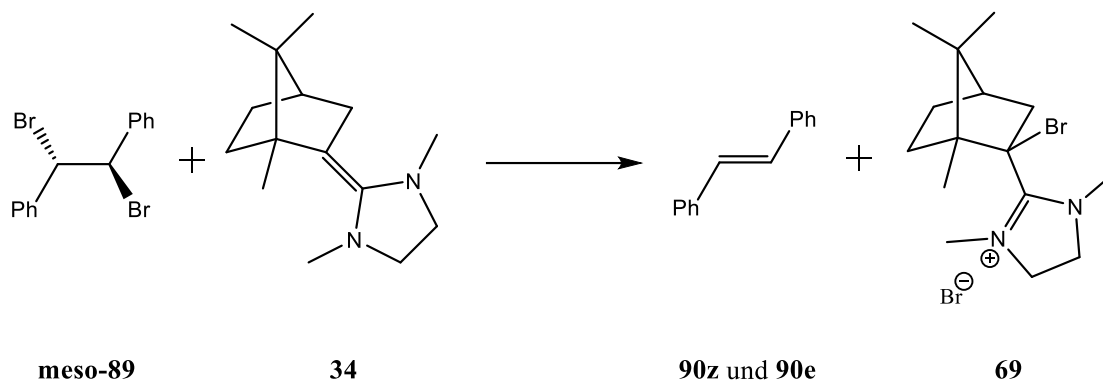
Alle α,β -Dibrom-Eliminierungen ergaben einen 100-prozentigen Umsatz des α,β -Dibrom-alkans. Die hierfür nötige Temperatur lag zwischen 25 °C und 100 °C. Die Reaktionsdauer variierte je nach Base und α,β -Dibrom-alkan zwischen 6 Stunden und 5 Tagen. Sie betrug im bei den meisten Reaktionen 12 Stunden.

a.) Reaktionsmechanismus und Produkte der 2-Alkyliden-1,3-dimethyl-imidazolidine

Die 2-Alkyliden-1,3-dimethyl-imidazolidine reagieren in einer α,β -Dibrom-Eliminierung nach einem zweistufigen Mechanismus, in dem normalerweise zwei Äquivalente der 2-Alkyliden-1,3-dimethyl-imidazolidine verbraucht werden:

Im ersten Schritt greift der nucleophile Kohlenstoff des 2-Alkyliden-1,3-dimethyl-imidazolidins das erste Brom des vicinalen Dibrom-alkans an.

Im Zuge der Eliminierung des ersten Broms, wird das zweite Brom als Bromid-Ion abgespalten: Es bildet das Gegenion des entstandenen 2-(1-Brom-alkyl)-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-Salzes (Gleichung 24). Das Brom-alkyl-imidazolium-Salz **69** ließ sich bei der α,β -Dibrom-Eliminierung aus **meso-89** mit **34** isolieren.

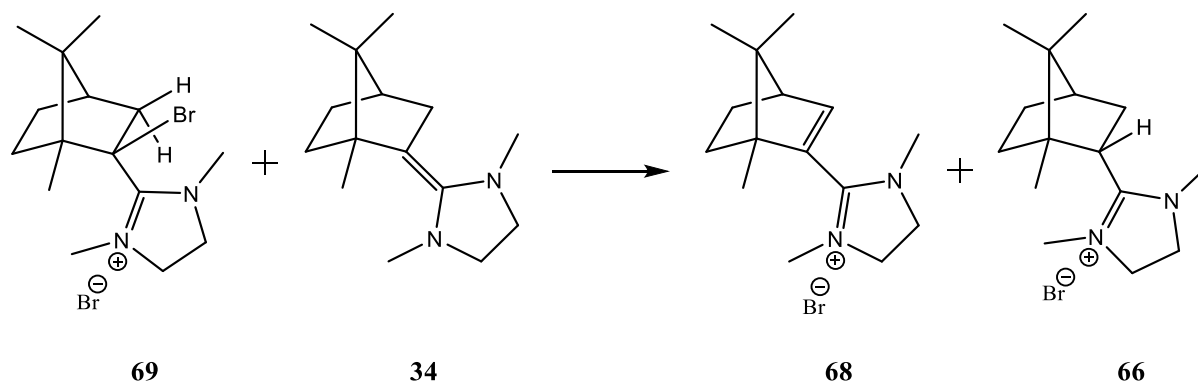


Gleichung 24: Erster Schritt der α,β -Dibrom-Eliminierung am Beispiel der Reaktion von **meso-89** mit **34**

Das 2-(1-Brom-alkyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid ist nun in der Regel reaktiver als die Dibrom-alkane. Es reagiert im zweiten Schritt mit einem zweiten Äquivalent Base unter Bromwasserstoff-Eliminierung ab (Gleichung 25). Es bildet sich dabei ein Äquivalent 2-Alkenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid und ein Äquivalent 2-Alkyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid.

Werden bei der α,β -Dibrom-Eliminierung weniger als zwei Äquivalente des 2-Alkyliden-1,3-dimethyl-imidazolidins eingesetzt, laufen Schritt Eins und Zwei solange ab, bis das 2-Alkyliden-imidazolidin verbraucht ist. Es kommt dann nur zu einem unvollständigen Umsatz des Dibrom-alkans.

Eine Ausnahme stellt **34** dar: Führt man eine α,β -Dibrom-Eliminierung mit **34** bei Reaktionstemperaturen unter 80 °C durch, ist nur die weniger günstige Eliminierung in syn-Stellung möglich und die sterische Hinderung für den Angriff des basischen Kohlenstoffs von **34** auf das syn-Proton von **69** so hoch, dass man nach Beendigung der α,β -Dibrom-Eliminierung noch ungefähr 10 % **69** in der Produktmischung vorfindet. Man findet ebenfalls nur das (S)-Enantiomer des 2-Bornyl-imidazolium-bromids **66** (Analyse: ^{13}C -NMR, NOESY). Dies deutet darauf hin, dass der Angriff von **34** auf **69** ausschließlich auf der exo-Seite des Bornyl-Rests von **34** erfolgte (Gleichung 25).

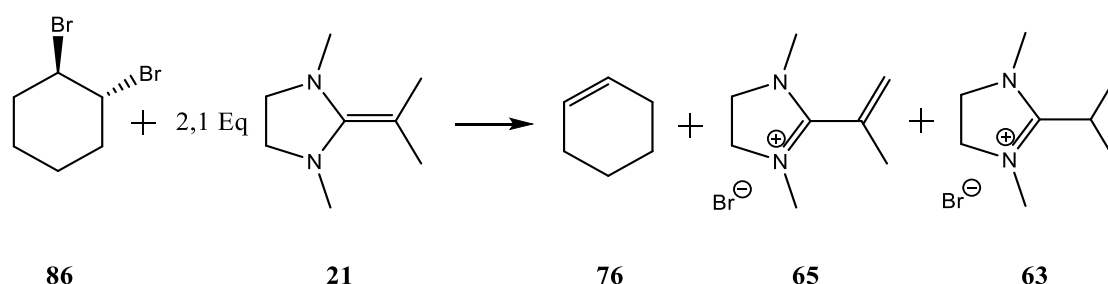


Gleichung 25: Zweiter Schritt der α,β -Dibrom-Eliminierung am Beispiel der Imidazolidin-Base **34**

b.) Eliminierungs-Produkte der Testreagenzien

Bei der Reaktion von 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) mit allen vier 2-Alkyliden-imidazolidinen **10**, **21**, **34**, **41** kam es ausschließlich zu α,β -Dibrom-Eliminierungen.

Dasselbe wurde bei der Reaktion von (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**) mit den 2-Alkyliden-imidazolidinen **10**, **21** und **41** beobachtet (Gleichung 26).



Gleichung 26: α,β -Dibrom-Eliminierung am Beispiel der Reaktion von **86** mit **21**

Generell lässt sich beobachten, dass die α,β -Dibrom-Eliminierungen an α,β -dialkylierten- α,β -Dibromalkanen gegenüber einer Bromwasserstoff-Eliminierung stark bevorzugt ist. Dies erklärt sich vermutlich durch intrinsischen Barrieren der beiden Reaktionen. Die intrinsische Barriere von Brom scheint hier deutlich niedriger als die des Wasserstoffs zu sein. Dies begünstigt den Angriff auf das Brom.

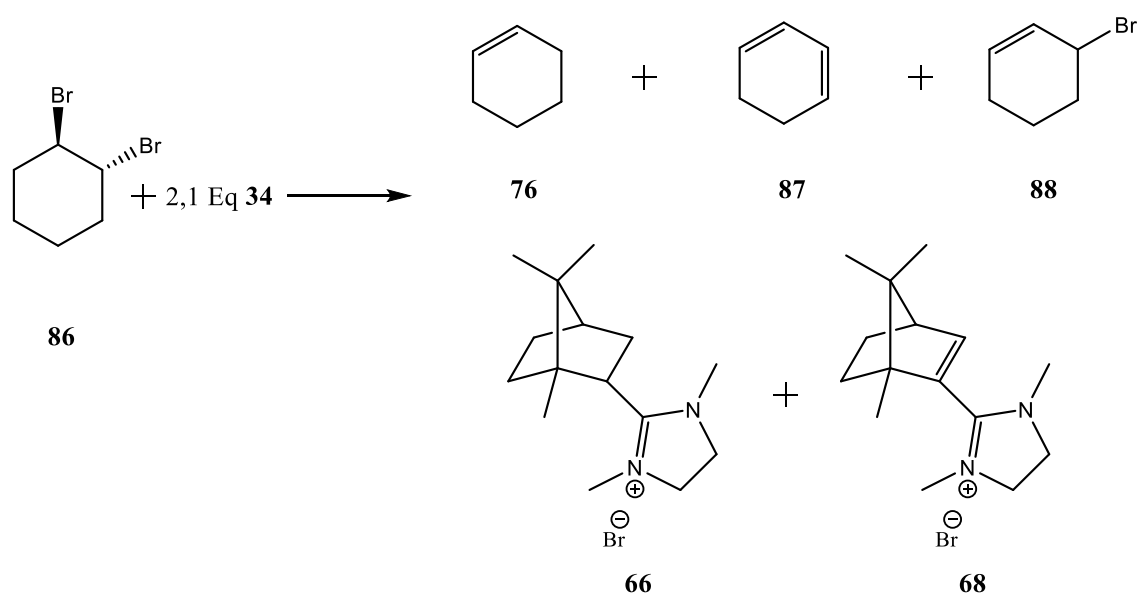
Eine Ausnahme stellt hier die Reaktion von **86** mit **34** dar:

Hier kam es nur zu 25 % zu der von den 2-Alkyliden-imidazolidin **10**, **21** und **41** bekannten α,β -Dibrom-Eliminierung (Gleichung 26; Gleichung 27, Verbindung **76**). Statt dessen kam es hier bevorzugt zu einer Bromwasserstoff-Eliminierung. Es wurden 25 % **88** durch einfache- und 50 % **87** durch zweifache Bromwasserstoff-Eliminierung gebildet.

Die Ursache hierfür ist vermutlich in dem sterisch stark abgeschirmten nukleophilen Zentrum der Imidazolidin-Base **34** zu suchen. Die Reaktionsdauer verdoppelte sich bei **34** im Vergleich zum kernstrukturanalogen **41** auf 12 Stunden bei 90 °C (Tabelle 12).

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen und Produktverhältnis der α,β -Dibrom-Eliminierungen aus **86** in DMF.

Base	Reaktionsbedingungen	76 (%)	87 (%)	88 (%)
10	95 °C / 4 h	100	0	0
	25 °C / 5 d			
21	100 °C / 6 h	100	0	0
34	90 °C / 12 h	25	50	25
41	90 °C / 6 h	100	0	0

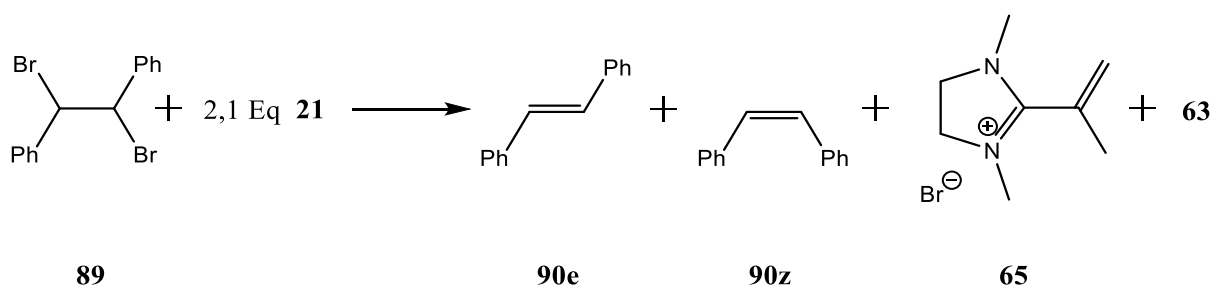


Gleichung 27: α,β -Dibrom- und Bromwasserstoff-Eliminierung aus **86** mit **34**

1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) (91,5 % meso-Form und 8,5 % Racemat), wie auch das reine meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-**89**) reagierten mit allen vier 2-Alkyliden-imidazolidinen **10**, **21**, **34**, **41** ausschließlich zu (E)-Stilben (**90e**) und (Z)-Stilben (**90z**) (Gleichung 28, Tabelle 13).

Tabelle 13: Konformerenverhältnis des Produkts **90** bei einer α,β -Dibrom-Eliminierungen aus **89** und *meso*-**89** mit den 2-Alkyliden-imidazolidinen **10**, **21**, **34** und **41** in DMF.

Base	Eliminierung aus <i>meso</i> - 89		Eliminierung aus 89	
	90e	90z	90e	90z
10	100 %	0 %	-	-
21	100 %	0 %	92 %	8 %
34	83 %	17 %	-	-
41	100 %	0 %	92 %	8 %



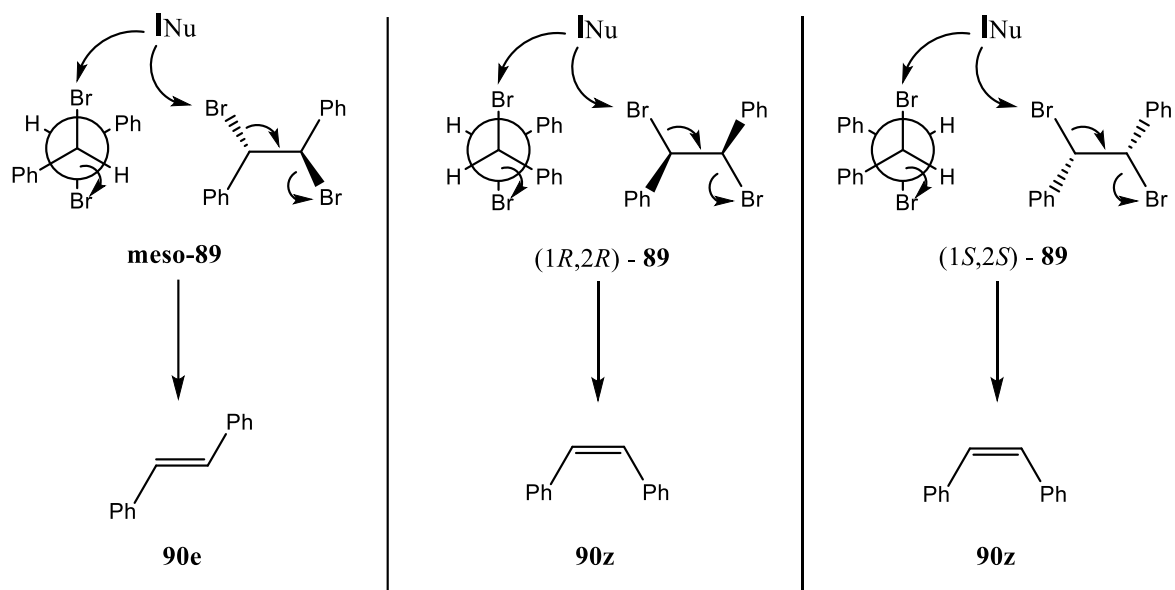
Gleichung 28: α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) am Beispiel der Umsetzung mit 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**)

Bei der α,β -Dibrom-Eliminierungen aus *meso*-**89** mit den Imidazolidin-Basen **10**, **21** und **41** wurden zu 100 % (E)-Stilben (**90e**) gebildet. Setzte man jedoch **89** mit Imidazolidin-Basen **21** und **41** um, erhielt man 92 % (E)-Stilben (**90e**) und 8 % (Z)-Stilben (**90z**).

Dies entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit dem Verhältnis von 91,5 % *meso*-Form und 8,5 % Racemat in **89**. Dies lässt folgende Schlussfolgerung zu:

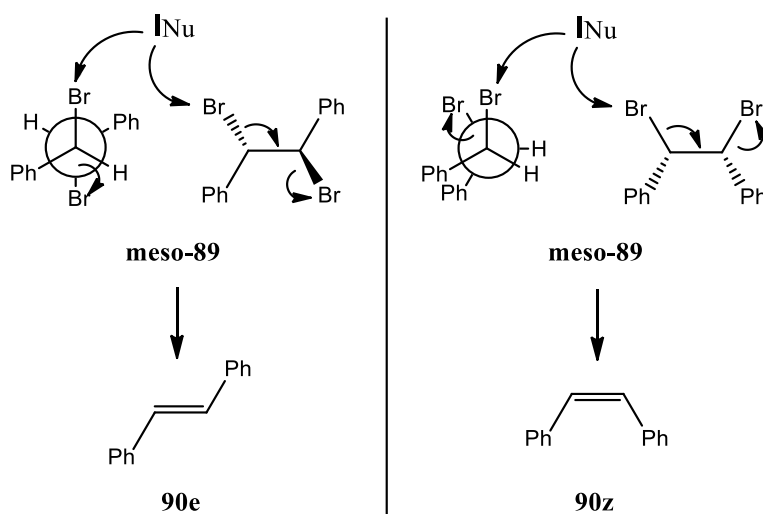
Es handelt sich bei dem Mechanismus der α,β -Dibrom-Eliminierung um eine E2-*anti*-Eliminierung. Hierbei bildet *meso*-**89** ausschließlich (E)-Stilben (**90e**).

Das Racemat aus (1R,2R)-**89** und (1S,2S)-**89** bildet nur (Z)-Stilben (**90z**) (Schema 9).



Schema 9: Mechanismus der α,β -Dibrom-Eliminierung aus α,β -dialkylierten- α,β -Dibromalkanen am Beispiel von 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) (INu bezeichnet den basischen und nukleophilen Kohlenstoff der 2-Alkyliden-imidazolidine)

Bei der Eliminierung von Brom aus 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) mit Hilfe von 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)-imidazolidin (**34**) reagiert **meso-89** unterschiedlich. Hier werden 83 % **90e** und 17 % **90z** gebildet (Schema 10). Hier scheint die sterische Hinderung durch die zwei Phenylgruppen des **meso-89** in Kombination mit der sterisch hoch anspruchsvollen Base **34** auszureichen, um 17 % des Edukts in eine ekliptische Konformation zu zwingen und durch E2-*syn*-Eliminierung **90z** zu bilden (Schema 10).

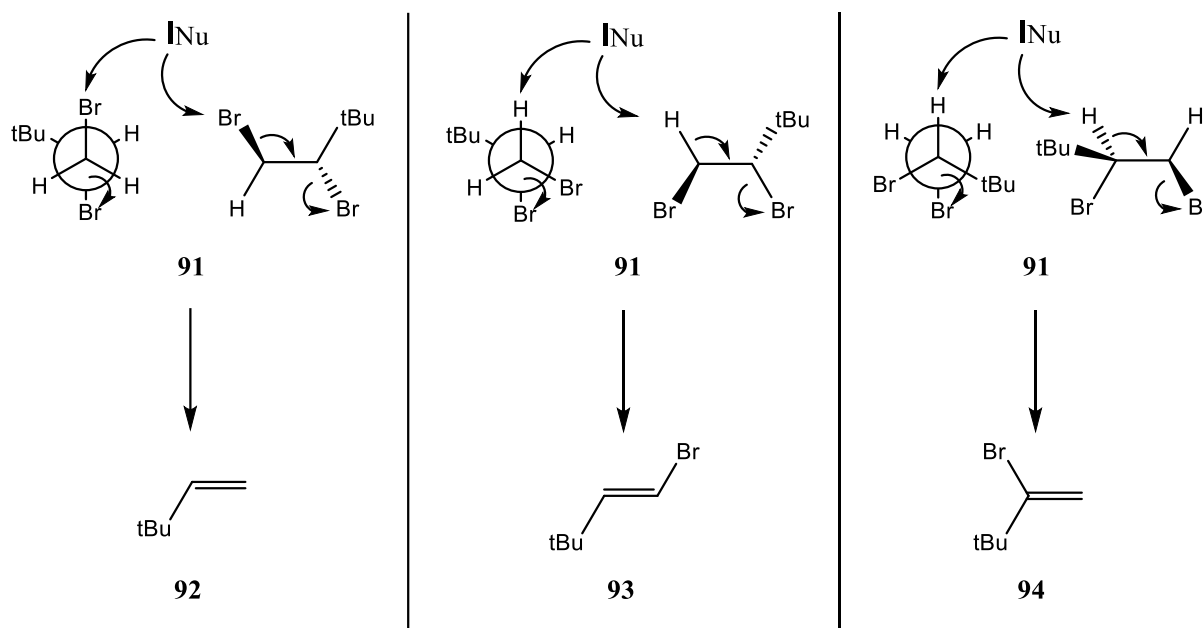


Schema 10: Mechanismus der α,β -Dibrom-Eliminierung **meso-89** mit **34** (INu bezeichnet den basischen und nukleophilen Kohlenstoff von **34**)

Bei der Umsetzung von endständigen vicinalen Dibromverbindungen, wie 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**91**), mit den Imidazolidin-Basen **10**, **21**, **34** und **41** kommt es sowohl zu einer α,β -Dibrom-Eliminierung wie auch zu einer Bromwasserstoff-Eliminierung (Schema 11, Tabelle 14). Die Ursache dafür scheint die sehr geringe sterische Hinderung am endständigen Kohlenstoff des Dibrom-alkans zu sein. Diese wiegt offensichtlich den Reaktivitätsvorteil des Broms beim Angriff der 2-Alkyliden-imidazolidine auf.

Tabelle 14: Chemo- und Stereoselektivität der Eliminierungen aus **91** in DMF

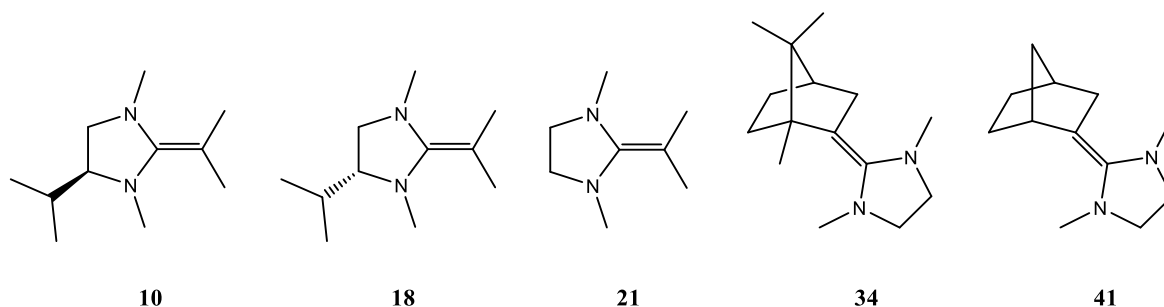
Basen	Reaktionsbedingungen	3,3-Dimethylbuten (92)	(E)-1-Brom-3,3-dimethylbuten (93)	2-Brom-3,3-dimethylbuten (94)
10	65 °C / 6 h	0 %	20 %	80 %
21	95 °C / 16 h	60,5 %	14 %	25,5 %
34	90 °C / 12 h	36 %	35 %	29 %
41	75 °C / 6 h	93 %	2 %	5 %



Schema 11: Mechanismus der α,β -Dibrom-Eliminierung aus endständigen α,β -Dibromalkanen am Beispiel von 1,2-Brom-3,3-dimethylbutan (**91**) (INu bezeichnet den basischen und nukleophilen Kohlenstoff der 2-Alkyliden-imidazolidine)

2.3) Zusammenfassung

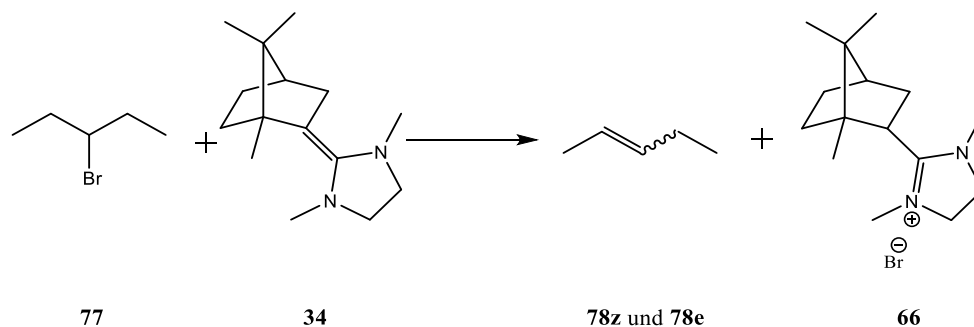
Im Rahmen dieser Arbeit konnten mehrere sterisch anspruchsvolle 2-Alkyliden-1,3-dimethylimidazolidine hergestellt werden. Vier dieser Imidazolidine wurden erstmals hergestellt (**10**, **18**, **34**, **41**). Es wurden neue Synthesen und Synthesewege entwickelt und die chiralen 2-Alkyliden-1,3-dimethylimidazolidine **10**, **18** und **34** wurden enantiomerenrein synthetisiert.



Schema 12: In dieser Arbeit synthetisierte 2-Alkyliden-1,3-dimethylimidazolidine

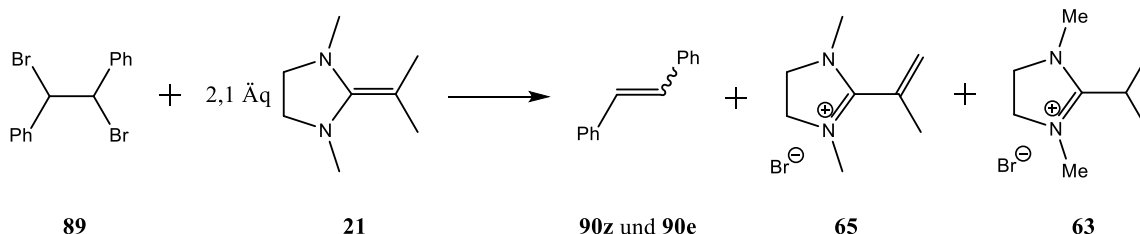
Alle 2-Alkyliden-1,3-dimethylimidazolidine erweisen sich als gut geeignete „Superbasen“, sowohl für Bromwasserstoff- wie auch α,β -Dibrom-Eliminierungen. In beiden Eliminierungstypen wird immer ein quantitativer Umsatz erzielt, es kommt dabei - im Gegensatz zu Reaktionen vieler konventioneller Basen - nicht zu Substitutionen. Die bei den Eliminierungen aus den 2-Alkyliden-1,3-dimethylimidazolidinen entstehenden Produkte sind alle Salze und deshalb präparativ leicht abtrennbar. Aus diesen Salzen lässt sich das 2-Alkyliden-1,3-dimethylimidazolidin durch Umsetzung mit Natriumhydrid regenerieren, was eine präparativ effizientere Anwendung ermöglicht.

Bei den Bromwasserstoff-Eliminierungen aus Monobromalkanen, wie zum Beispiel bei der Reaktion des 2-Bornylimidazolidins **34** mit 3-Brompentan **77**, werden (E):(Z)-Verhältnisse der Alkene von bis zu 1 : 2.7 erreicht.



Gleichung 29: Bromwasserstoff-Eliminierung aus 3-Brompentan **77** mit dem 2-Bornylimidazolidin **34**

Bei den α,β -Dibrom-Eliminierungen aus α,β -dialkylierten- α,β -Dibromalkanen ergeben sich dagegen zum überwiegenden Teil (E)-Alkene. (Z)-Alkene sind in α,β -Dibrom-Eliminierungen durch anti-Eliminierung aus dem geeigneten Enantiomeren des Dibromalkans zugänglich. Die lässt sich an den α,β -Dibrom-Eliminierungen aus 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) beobachten.



Gleichung 30: α,β -Dibrom-Eliminierungen aus 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) mit dem Imidazolidin **21**

Bei chiralen Bromalkanen sind die Reaktionsbedingungen von Enantiomeren und Diastereomeren in einer Bromwasserstoff-Eliminierung, unter Verwendung einer geeigneten Imidazolidin-Base, sehr unterschiedlich.

Beispielsweise setzt bei der Reaktion von **34** mit dem 1,1'-[1-Brom-propan-1,2-diyl]dibenzol **80** die Eliminierung erst bei Temperatur 85 °C langsam ein, während die Bromwasserstoff Eliminierung aus dem 1,1'-[1-Brom-propan-1,2-diyl]dibenzol **79** mit **34** bereits bei 80 °C mit 100 % Umsatz abgeschlossen ist. Dies ermöglicht eine saubere Trennung dieser chiralen Verbindungen.

Die α,β -Dibrom-Eliminierung aus vicinalen Dibrom-alkanen wird vor der Bromwasserstoff-Eliminierung bevorzugt: in der Regel läuft hier nur die α,β -Dibrom-Eliminierung ab. Ausnahmen sind endständige Dibrom-alkane wie 1,2-Brom-3,3-dimethylbutan (**91**) sowie eine einzige sterisch besonders stark gehinderte Reaktion von (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**) und der Imidazolidinbase **34**. Hier kommt es zu Bromwasserstoff-Eliminierungen.

Sowohl die Bromwasserstoff- als auch die α,β -Dibrom-Eliminierung verläuft stereospezifisch: Elektrofug und Nukleofug nehmen stark bevorzugt eine *anti*-Konformation ein. Nur in Fällen extrem starker sterischer Hinderung, wie bei der α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**) mit dem 2-Bornylimidazolidin **34**, wird durch die Imidazolidinbase eine *syn*-Konformation erzwungen.

Während die mäßig sterisch abgeschirmten Alkyliden-imidazolidine **10**, **21**, **41** in der Regel ähnlich reagieren, beobachtet man bei dem Alkyliden-imidazolidin mit Bornylgerüst oft Sondereffekte, die noch nicht vollständig verstanden sind, aber das Potential für ungewöhnliche und selektive Reaktionen in sich bergen.

3.) Experimenteller Teil

3.1) Analytik und verwendete Geräte

Die Analytik wurde mit folgenden Geräten durchgeführt:

- **NMR-Spektren** wurden mit den Geräten ARX 200, AC 300, WH 400 und AMX 600 der Firma Bruker aufgenommen. Als Standard dienten:

CDCl_3 ($^1\text{H-NMR}$: 7.26 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: 77.0 ppm), CD_2Cl_2 ($^1\text{H-NMR}$: 5.32 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: 54.0 ppm), $[\text{D}_7]$ -Dimethylformamid ($^1\text{H-NMR}$: 8.03, 2.92, 2.75 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: 163.15, 34.89, 29.76 ppm), D8 - Tetrahydrofuran ($^1\text{H-NMR}$: 3.58, 1.73 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: 67.57, 25.37 ppm), D10 - p-Xylol ($^1\text{H-NMR}$: 7.05, 2.30 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: 134.66, 128.97, 20.90 ppm).

Alle $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden ^1H -Breitband-entkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen Atomen erfolgte mittels DEPT-Spektren und 2D-NMR-Spektroskopie. Standardmäßig wurden COSY-, HSQC- und HMBC- Spektren aufgenommen.

Um cis- beziehungsweise trans-Konfigurationen aufzuklären, wurden die Kopplungen in den ^1H -Spektren untersucht. Typisch sind hier 10 Hz cis- oder 16 Hz trans-Kopplungen. Diese Ergebnisse wurden zusätzlich über NOSY-2D-NMR Spektroskopie verifiziert.

Folgende Abkürzungen wurden benutzt: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), t (Triplet), dt (Dublett von Triplets), tt (Triplet von Triplets), spt (Septett), m (Multiplet) und b für „breit“.

Folgende tief gestellten Zusätze wurden verwendet: q (quartär), ax (axial), eq (equatorial) und ar (aromatisch).

- **MS:** Massenspektroskopische Messungen wurden an einem Varian MAT CH 7A durchgeführt. Als Ionisierungsmethoden wurden entweder Elektronenstoß-Ionisation (EI), „Electron Spray Ionisation“ (ESI) oder Fast Atom Bombardement (FAB) mit direktem Probeneinlass gewählt.
- **HR-MS:** Hochauflösende Massenspektroskopie wurde an einem Spektrometer „Varian MAT 711“ durchgeführt.

- **IR:** Die IR-Messungen wurden an einem Perkin-Elmer Spektrum One IR- Spektrometer durchgeführt. Flüssig- wie auch Feststoffmessungen wurden auf einer Diamantstempelzelle gemessen. Folgende Abkürzungen wurden benutzt: w (weak), m (medium), s (strong).

3.2) Arbeitsmethoden

Alle Experimente wurden in dreifach ausgeheizten Glasgefäßen unter Argon- oder Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Alle eingesetzten Schutz- und Reaktivgase wurden getrocknet. Hierbei wurden entweder 3 - 4 Å Molsieb oder eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure eingesetzt.

Die Evakuierung zwischen den einzelnen Heizphasen erfolgte mit Hilfe einer Drehschieber-Vakuumpumpe ($1,0 \cdot 10^{-2}$ mbar). Die Vakuumanlage wurde nach jedem Abschalten der Vakuumpumpe mit trockenem Stickstoff geflutet.

Alle Reaktionen wurden unter kontinuierlichem Rühren durchgeführt.

Um kontinuierliches und gleichzeitig schnelles Arbeiten unter Schutzgas zu ermöglichen, wurde ein Rotationsverdampfer der Firma Heidolph ausgeheizt und an eine Schutzgasanlage angeschlossen. Als Wärmequelle wurde das handelsübliche Wasserbad mit Polyethylenglykol befüllt und mit einer Umwälzpumpe ausgerüstet.

Die eingesetzten Edukte wurden, soweit nicht selbst synthetisiert, kommerziell erworben.

Alle Flüssigkeiten, für die eine Einwaage an Stelle eines Volumens angegeben wurde, sind zum Zwecke der höheren Genauigkeit in Einwegspritzen auf einer Feinwaage gewogen worden. Nach Zugabe der Flüssigkeit zur Reaktion wurden die Einwegspritzen zur Kontrolle nochmals gewogen.

Alle eingesetzten Alkali- und Erdalkalihydride wurden vor ihrem Einsatz unter Argon von dem Schutzöl befreit. Hierzu wurden sie in einer Schlenkfritte erst mit niedrig siedendem Petrolether und anschließend mit Pentan gewaschen. Die Lösemittelreste wurden in vacuo entfernt. Die reinen Hydride sind unter Argon mindestens 3 Monate stabil.

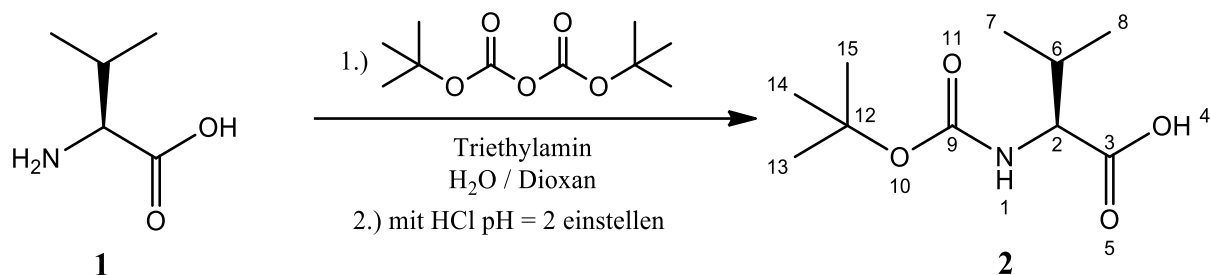
Wasserfrei einzusetzende Lösemittel wurden über 3 - 4 Å Molsieb gelagert. N-Methylethylendiamin (**30**) und N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin wurden vor Verwendung unter Schutzgas von Calciumhydrid destilliert. n-Hexan wurde über Natrium getrocknet. Tetrahydrofuran (THF) wurde von Natriumhydrid destilliert.

Als Silicagel wurde Kieselgel SiO₂ 60 von Merck verwendet.

Die Testreaktionen zur Charakterisierung der Basenwirkung der Imidazolidine wurden in zugeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt. Hierzu wurden die Röhrchen mehrfach ausgeheizt und mit Stickstoff beschickt. Die Lösungen wurden im NMR-Röhrchen mittels Trockeneis/Aceton-Kühlung eingefroren. Das Röhrchen wurde dann bei 20 mbar abgeschmolzen. Die Ausbeuten der Testreaktionen wurden mittels Integration in den ¹H-NMR-Spektren bestimmt.

3.3) Synthese von (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (10)

3.3.1) (S)-2-((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)-3-methyl-buttersäure (2)



In einem Rundkolben werden 73,0 (623 mmol) g L-Valin (**1**) in 700 ml destilliertem Wasser suspendiert und mit 70,0 g (692 mmol) Triethylamin versetzt. Der Kolben wird in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Es werden unter starkem Rühren eine Lösung von 164 g (750 mmol) Di-*tert*-butyl-dicarbonat in 700 ml Dioxan zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Eisbad entfernt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 1M wässriger Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 angesäuert und 4mal mit je 300 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wird abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 60 °C / 7 mbar eingengt. Man erhält 135 g (621 mmol; 99 %) (S)-2-((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)-3-methylbuttersäure (**2**) als farblose, hoch viskose Flüssigkeit.

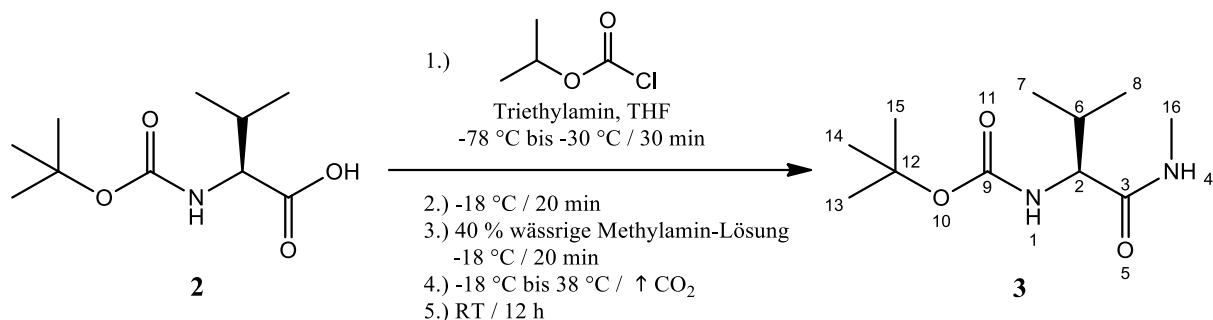
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 11.42 (bs, 4-H, OH), 6.60 (bs, 1-H, NH), 4.01 (dd, J = 9.2 Hz, J = 6.8 Hz, 2-H, CH), 2.18 (m, 6-H, CH), 1.44 (s, 13-H, 14-H, 15-H, CH₃), 0.99 (dd, J = 6.8 Hz, J = 4.2 Hz, 7-H, 8-H CH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 177.02 (C_q, C3), 155.58 (C_q, C9), 80.03 (C_q, C12), 58.41 (CH, C2), 31.05 (CH, C6), 28.27(CH₃, C13, C14, C15), 18,98 (CH₃, C8), 17,44 (CH₃, C7).

MS (DEI): *m/z* (%) 172.09 (19, M⁺ - Isopropyl, - 2 H), 116.04 (57, C₂H₃NO₂), 72.07, 57,01 (100, *tert*-Butyl).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 55,28 %	N: 6,45 %	H: 8,81 %
	gefunden:	C: 54,83 %	N: 6,19 %	H: 8,73 %

3.3.2) N²-(*tert*-Butoxycarbonyl)-N-methyl-L-valinamid (**3**)



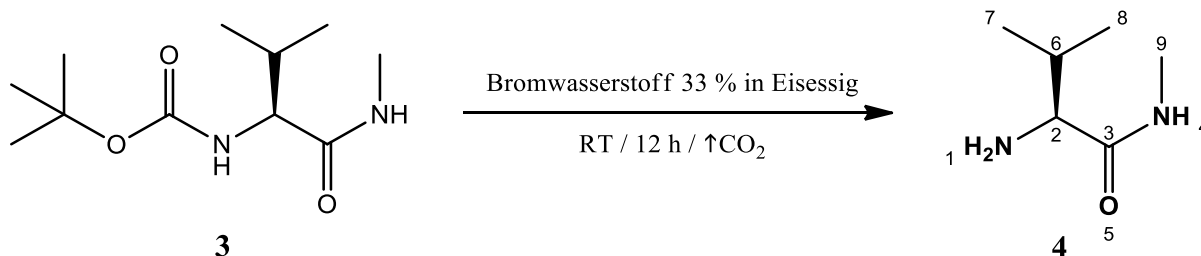
Die Syntheseparatur besteht aus einem Zweihals-Schlenkkolben mit Septum und einem Innenthermometer. Nach dem Ausheizen wird die Apparatur mit Stickstoff gespült. In dem Schlenkkolben werden 128 g (587 mmol) von **2** in 500 ml trockenem THF vorgelegt, mit 62,4 g (616 mmol) Triethylamin versetzt und mit einem Trockeneis-Aceton-Bad auf -78 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden nun sehr langsam 84,1 g (616 mmol, d = 1,04 g/ml) Chlorameisensäureisopropylester mit einer Spritze zugetropft. Hierbei wird die Tropfgeschwindigkeit so gewählt, dass die Innentemperatur -18 °C keinesfalls übersteigt. 30 Minuten nach Ende des Zutropfens wird das Trockeneis-Aceton-Bad durch ein Eis/NaCl-Bad ersetzt. Bei einer Innentemperatur von -11 °C werden 102 ml (1,18 mol) einer 40 prozentigen wässrigen Methylamin-Lösung langsam zugetropft. 20 Minuten nach dem Ende des Zutropfens wird das Eisbad entfernt und langsam auf 38 °C erwärmt. Nach Beginn der CO₂ Entwicklung wird mindestens 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 150 ml destilliertem Wasser versetzt und das THF in vacuo am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene farblose Niederschlag wird mit einer Filternutsche vom Filtrat befreit und der Reihe nach mit 2M wässriger Natronlauge, destilliertem Wasser, 2M wässriger Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen. Der Feststoff wird in einem Exsikkator unter Vakuum über Blaugel getrocknet. Man erhält N²-(*tert*-Butoxycarbonyl)-N-methyl-L-valinamid (**3**) als farblosen mikrokristallinen Feststoff mit einer Ausbeute von 135 g (586 mmol; 100 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm) 6.60 (bs, 1-H, NH), 4.84 (bs, 4-H, NH), 3.90 (dd, J = 9.2 Hz, J = 6.8 Hz, 2-H, CH), 2.77 (d, J = 4.2 Hz, 16-H, CH₃), 2.04 (m, 6-H, CH), 1.42 (s, 13-H, 14-H, 15-H, CH₃), 0.91 (dd, J = 6.8 Hz, J = 4.2 Hz, 7-H, 8-H CH₃).

MS (DEI): *m/z* (%) 231.1 (1, M⁺⁺H), 172.1 (20), 157.1 (11, C₇H₁₁NO₃) 116.1 (30, C₅H₁₀NO₂), 72.1 (66, C₄H₈O), 57.0 (100).

Elementaranalyse: berechnet: C: 57,37 % N: 12,16 % H: 9,63 %
 gefunden: C: 56,86 % N: 12,01 % H: 9,71 %

3.3.3) (S)-2-Amino-N,3-dimethyl-buttersäureamid (4)



In dem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten und mit Blasenzähler versehenem Schlenk Kolben werden 400 ml einer 33 prozentigen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Eis/NaCl-Bad gekühlt und mit 90,5 g (313 mmol) **3** versetzt. Nach dem Entfernen des Eisbades wird bei Raumtemperatur bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt (circa 8 Stunden).

Ein Rotationsverdampfer wird auf der Abluftseite mit einer Waschflasche mit konzentrierter Natronlauge bestückt. An diesem wird nun in vacuo bei 55 °C / 50 mbar über zwei Stunden eingengt. Der restliche Eisessig wird bei 1x10⁻¹ mbar im Hochvakuum entfernt. Der viskose Rückstand wird in 150 ml destilliertem Wasser aufgenommen und dreimal gegen 70 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die Diethylether Phasen werden verworfen.

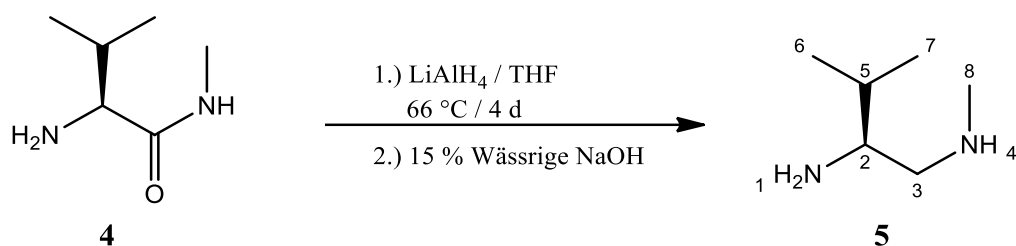
Die wässrige Phase wird mit 200 ml einer 37 prozentigen wässrigen Natronlauge versetzt und 4mal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanphasen werden über fester KOH getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels in vacuo wird bei 1 mbar / 100 °C fraktioniert destilliert. Man erhält (S)-2-Amino-N,3-dimethyl-buttersäureamid (**4**) als farblose Flüssigkeit einer Ausbeute von 32,6 g (251 mmol; 80 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm) 7.29 (bs, 1-H, NH₂), 7.07 (bs, 4-H, NH), 3.17 (d, J = 3.9 Hz, 2-H, CH), 2.76 (d, J = 5.0 Hz, 9-H, CH₃), 2.22 (td, J = 6.9 Hz, J = 3.9 Hz, 6-H, CH), 0.92 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃), 0.76 (d, J = 6.9 Hz, 8-H, CH₃).

MS (DEI): *m/z* (%) 127.03 (10, C₆H₁₁N₂O), 112.07 (100, C₆H₁₀NO), 72.07 (5, C₃H₈N₂).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 55,35 %	N: 21,52 %	H: 10,84%
	gefunden:	C: 54,93 %	N: 21,41 %	H: 11,01 %

3.3.4) (S)-N¹,3-Dimethylbutan-1,2-diamin (5)



In dem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkkolben werden 39,8 g (306 mmol) von **4** in 400 ml trocken THF gelöst. Die Lösung wird mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und im Stickstoff Gegenstrom mit 37,0 g (976 mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wird die Suspension vier Tage refluxiert. Unter starkem Rühren wird der Ansatz mit 35 ml destilliertem Wasser, dann mit 40 ml 15 prozentiger wässriger Natronlauge und zuletzt mit weiteren 110 ml destilliertem Wasser versetzt. Die genaue Einhaltung der Wassermengen ist hier essenziell, da sonst die spätere Trocknung mit Calciumhydrid erschwert wird. Die festen Bestandteile werden abfiltriert und mit 300 ml Dichlormethan gewaschen. Die organisch-wässrigen Phasen werden am Rotationsverdampfer bei 80 mbar / 55 °C von den Lösemitteln befreit. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Calciumhydrid getrocknet und direkt von Calciumhydrid bei 60 °C / 20 mbar destilliert. Die Ölbadtemperatur beträgt hierbei maximal 77 °C. Man erhält 27,1 g (233 mmol; 76 %) (S)-N¹,3-Dimethylbutan-1,2-diamin (**5**) als farblose Flüssigkeit.

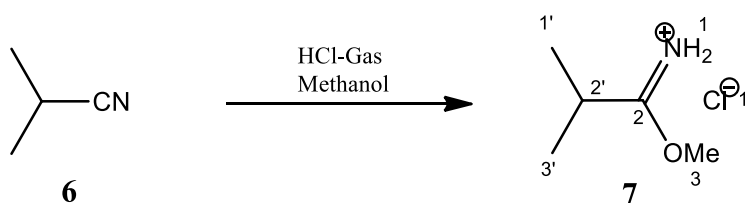
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 2.66 (dd, J = 11.9 Hz, J = 9.6 Hz, 3-H, CH₂), 2.47 (s, 8-H, CH₃), 2.40 (dd, J = 11.9 Hz, J = 9.6 Hz, 3-H, CH₂), 1.80 (bs, 1-H, NH₂), 1.67 (m, 5-H, CH), 1.02 (d, J = 6.9 Hz, 6-H, CH₃), 1.00 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 56.87 (CH, C2), 56.18 (CH₂, C3), 36.24 (CH₃, C8), 32.35 (CH, C5), 19.29 (CH₃, C7), 17.53 (CH₃, C6).

Drehwert: $[\alpha]_d^{24} = +34,2^\circ$ (c = 3,6 ;Methanol)

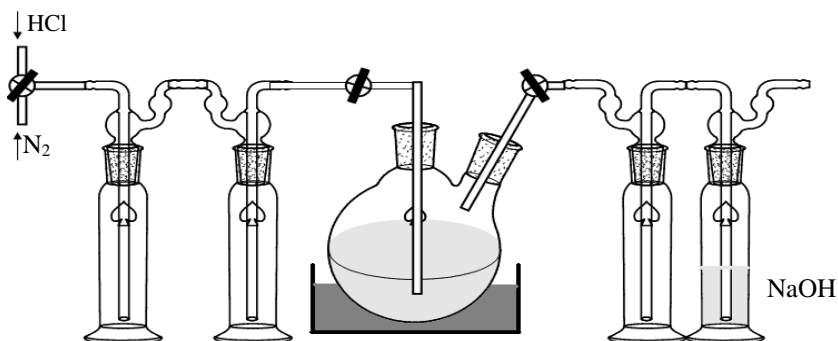
Elementaranalyse: berechnet: C: 62.01 % N: 24.11 % H: 13.88 %
gefunden: C: 61.09 % N: 23.81 % H: 13.80 %

3.3.5) 2-Methyl-propanimidsäure-methylester-hydrochlorid (7)



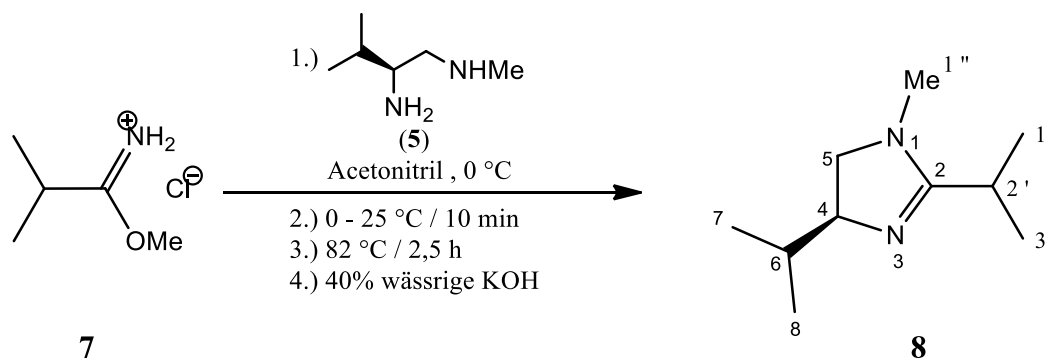
In dem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkkolben der Apparatur 1) werden 207 g (3,00 mol) Isobutyronitril (**6**) vorgelegt und mit 96,1 g (3,00 mol, $d = 0,79 \text{ g/ml}$) wasserfreiem Methanol versetzt. Der Kolben wird in einem Eisbad auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, zur Bestimmung des Ausgangsgewichts von der Apparatur 1) getrennt und schnellstmöglich gewogen. Nachdem der Kolben wieder an die Apparatur 1) angeschlossen ist, wird unter Rühren mit konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff durch die Lösung geleitet. Durch regelmäßige Wiederholung des Wägevorgangs wird sichergestellt, dass sich mindestens 109 g (3,00 mol) Chlorwasserstoff, jedoch nicht mehr als 111 g (3,05 mol) Chlorwasserstoff gelöst haben. Danach wird die Gaseinleitung beendet und der Kolben von der Apparatur getrennt. Nach 24 Stunden Kühlung auf $4 \text{ }^\circ\text{C}$ wird der entstandene, kristalline Feststoff unter Stickstoff zu einem Pulver zerrieben und zweimal mit 100 ml $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ kaltem, wasserfreiem Diethylether über eine trockene Schlenkfritte gewaschen. Das so erhaltene farblose Pulver wird im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 2-Methyl-propanimidsäure-methylester-hydrochlorid (**7**) mit einer Ausbeute von 331 g (2,40 mol; 80 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm) 12.23 (bs, NH_2^+), 11.45 (bs, NH_2^+), 4.25 (s, 3-H, CH_3), 3.18 (m, 2'-H, CH), 1.25 (d, $J=6.9 \text{ Hz}$, 1'-H, 2'-H, CH_3).



Apparatur 1: HCl-Gaseinleitung zur lösemittelfreien Pinnerlsalz Synthese

3.3.6) (S)-2,4-Diisopropyl-1-methyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (8)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem Zweihalsschlenkkolben mit Septum und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. Nach dem Ausheizen wird die Apparatur mit Stickstoff gespült. In dem Schlenkkolben werden 16,5 g (120 mmol) **7** in 120 ml trockenem Acetonitril vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden nun sehr langsam 13,9 g (120 mmol) **5** mit einer Spritze zugetropft. Bei zu hoher Tropfgeschwindigkeit erfolgt kein vollständiger Ringschluss.

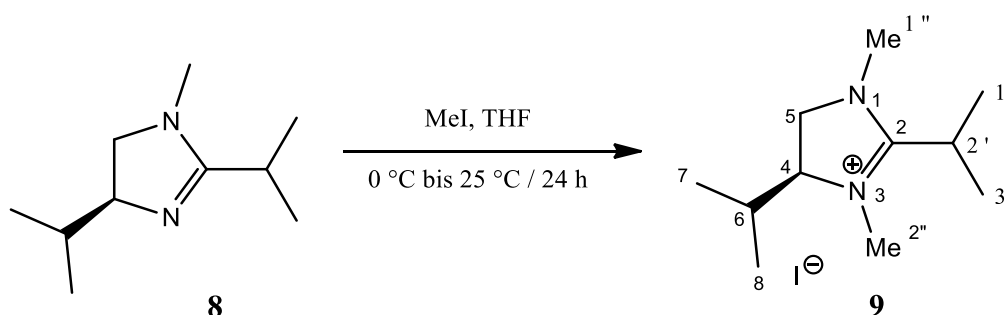
Das Eisbad wird entfernt und die Reaktion innerhalb von 10 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wird die Lösung weitere 3 Stunden refluxiert. Nachdem die abgekühlte Lösung unter Stickstoff am Rotationsverdampfer eingeeengt wurde, werden 200 ml wässrige 40 prozentige KOH zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dann 4mal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden 12 Stunden über festem KOH getrocknet. Das KOH wird mit einer trockenen Schlenkfritte abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei 40 °C / 60 mbar eingeeengt und bei 65 °C / 6 mbar destilliert. Die Ölbadtemperatur beträgt hierbei maximal 80 °C. Man erhält 17,4 g (103 mmol; 86%) (S)-2,4-Diisopropyl-1-methyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**8**) als farblose, viskose Flüssigkeit.

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.61 (m, 4-H, CH), 3.41 (dd, J = 9.8 Hz, J = 9.0 Hz, 5-H, CH₂), 2.95 (t, J = 9.0 Hz, 5-H, CH₂), 2.89 (s, 1'-H, CH₃), 2.66 (spt, J = 6.65 Hz, 2'-H, CH), 1.70 (spt, J = 6.65 Hz, 6-H, CH), 1.24 (dd, J = 6.9 Hz, J = 3.3 Hz, 1'-H, 2'-H, CH₃), 1.07 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃), 0.97 (d, J = 6.9 Hz, 8-H, CH₃),

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 170.30 (C_q , C2), 69.72 (CH, C4), 56.31 (CH_2 , C5), 39.44 (CH_3 , C1 $''$), 33.50 (CH, C6), 25.98 (CH, C2 $'$), 20.46 (CH_3 , C3 $'$), 20.38 (CH_3 , C1 $'$), 18.89 (CH_3 , C8), 18.18 (CH_3 , C7).

MS (DEI): m/z (%) 168.16 (15, M^+), 153.13 (8, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2$), 126.11 (40, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2$), 110.08 (100, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$), 83.06 (32, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2$), 56.07 (12, C_4H_8).

3.3.7) (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (**9**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkcolben werden 15,4 g (91,5 mmol) **8** in 150 ml THF vorgelegt und mit einem Eisbad unter starkem Rühren auf 0 °C gekühlt. Mit Hilfe einer Spritze und eines Septums werden über einen Zeitraum von 30 Minuten 13,0 g (91,6 mmol, $d = 2,26 \text{ g/ml}$) Methyljodid zugetropft. Man lässt das Eisbad über Nacht auftauen. Man erhält eine mehrphasige Lösung, welche im Hochvakuum von Lösemittelresten befreit wird. Der hochviskose Rückstand wird aus Ethylacetat mit wenig Methanol umkristallisiert. Man erhält 18,1 g (58,4 mmol, 64 %) (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (**9**) als einen farblosen, feinkristallinen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 200 MHz): δ (ppm) 4.21 (m, 4-H, CH), 4.00 (dd, $J = 11.7 \text{ Hz}$, 5-H, CH_2), 3.79 (dd, $J = 11.6 \text{ Hz}$, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 5-H, CH_2), 3.41 (dq, $J = 11.7 \text{ Hz}$, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 2 $'$ -H, CH), 3.30 (s, 3H, 2 $''$ -H, CH_3), 3.29 (s, 1 $''$ -H, CH_3), 2.30 (m, 6-H, CH), 1.39 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1 $'$ -H, 3 $'$ -H CH_3), 0.91 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 7-H, CH_3), 0.84 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 8-H, CH_3),

¹H-NMR ([CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 4.18 (ddd, J = 12.1 Hz, J = 7.0 Hz, J = 3.7 Hz, 4-H, CH), 3.44 (dd, J = 10.4 Hz, J = 6.3 Hz, 5-H, CH₂), 3.15 (m, 2'-H, CH), 3.17 (s, 2''-H, CH₃), 3.12 (s, 1''-H, CH₃), 2.11 (m, 6-H, CH), 1.32 (dd, J = 7.3 Hz, J = 0.7 Hz, 1'-H, 3'-H CH₃), 0.81 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃), 0.72 (d, J = 6.9 Hz, 8-H, CH₃),

¹³C-NMR ([CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 170.60 (C_q, C2), 65.88 (CH, C4), 51.67 (CH₂, C5), 35.41 (CH₃, C2''), 33.49 (CH₃, C1''), 27.16 (CH, C6), 25.31 (CH, C2'), 18.07 (CH₃, C3'), 17.81 (CH₃, C1'), 17.46 (CH₃, C8), 14.34 (CH₃, C7).

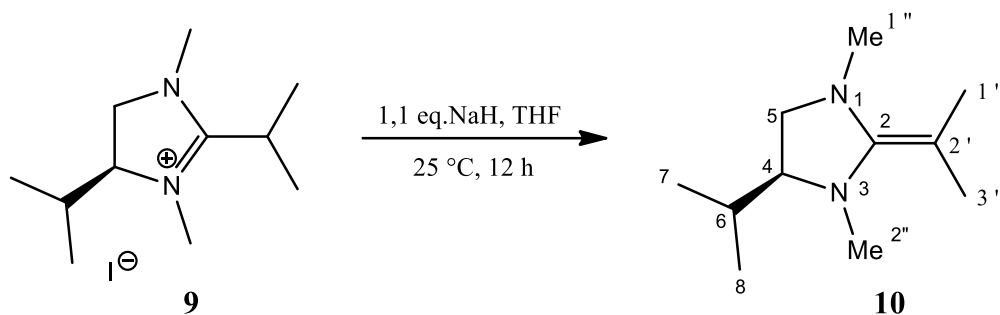
Drehwert: $[\alpha]_d^{24} = +8,5^\circ$ (c = 3,6 ;Methanol)

MS (DEI): *m/z* (%) 183.1 (70, M⁺) 167.1 (58, C₁₀H₁₉N₂). 139.1 (100, C₈H₁₅N₂).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 42,59 %	N: 9,03 %	H: 7,47 %
	gefunden:	C: 42,31 %	N: 8,94 %	H: 7,30 %

Kristallstruktur: siehe 4.1

3.3.8) (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (**10**)



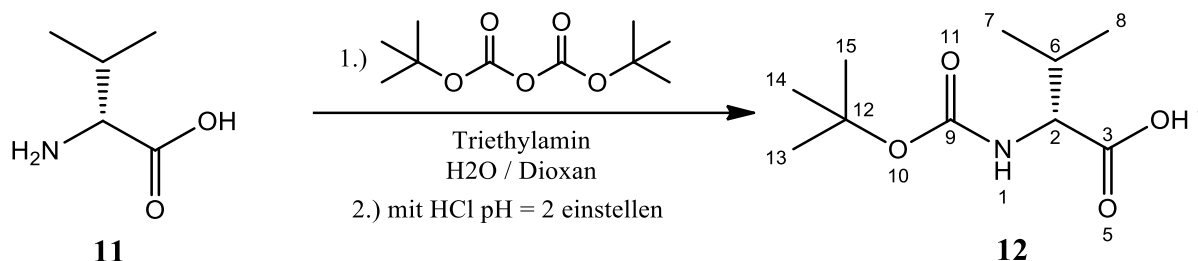
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkkolben werden 5,69 g (18 mmol) **9** in 25 ml THF vorgelegt. Unter Rühren werden 483 mg (20,1 mmol) gewaschenes Natriumhydrid zugegeben. Die Reaktion wird eine Stunde nach Ende der H₂-Entwicklung aufgearbeitet. Dies ist spätestens nach 8 Stunden der Fall. Die Suspension wird unter Schutzgas über ein 10 cm Kolonne fraktioniert destilliert. Man isoliert das Produkt **10** bei 53 °C / 0,85 mbar. Die Ölbadtemperatur beträgt hierbei maximal 90 °C. Man erhält 2,82 g (15,5 mmol, 86 %) (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (**10**) als farbloses Öl.

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.46 (m, 5-H, CH₂), 2.79 (s, 2''-H, CH₃), 2.78 (m, 4-H, CH), 2.76 (s, 1''-H, CH₃), 2.76 (m, 5-H, CH₂), 1.80 (s, 1'-H, CH₃), 1.80 (s, 3'-H, CH₃), 1.69 (m, 6-H, CH), 1.05 (d, J = 6.7 Hz, 8-H, CH₃), 0.99 (d, J = 6.7 Hz, 7-H, CH₃),

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 154.71 (C_q, C2), 79.98 (CH, C2'), 69.85 (CH, C4), 55.05 (CH₂, C5), 44.60 (CH₃, C1''), 44.10 (CH₃, C2''), 32.12 (CH, C6), 20.51 (CH₃, C1'), 19.60 (CH₃, C3'), 19.05 (CH₃, C7), 17.84 (CH₃, C8).

3.4) Synthese von (R)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (18)

3.4.1) (R)-2-((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)-3-methyl-buttersäure (12)



In einem Rundkolben werden 51,0 g (435 mmol) g D-Valin (**11**) in 700 ml destilliertem Wasser suspendiert und mit 44,1 g (435 mmol) Triethylamin versetzt. Der Kolben wird in einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Es werden unter starkem Rühren eine Lösung von 114 g (522 mmol) Di-*tert*-butyl-dicarbonat in 500 ml Dioxan zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Eisbad entfernt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 1M wässriger Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 angesäuert und 4mal mit je 200 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wird abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 60 °C / 7 mbar eingengt. Man erhält 88,5 g (407 mmol; 94 %) (R)-2-((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)-3-methylbuttersäure (**12**) als farblose, hoch viskose Flüssigkeit.

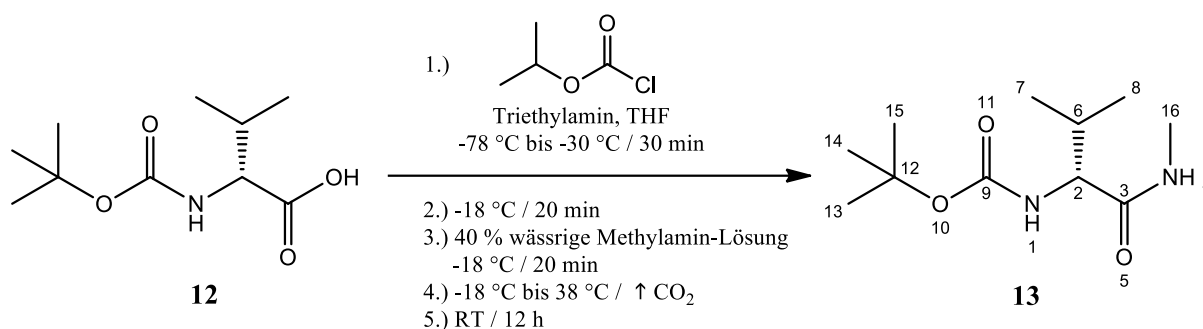
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 11.41 (bs, 4-H, OH), 6.59 (bs, 1-H, NH), 4.01 (dd, J = 9.2 Hz, J = 6.8 Hz, 2-H, CH), 2.19 (m, 6-H, CH), 1.42 (s, 13-H, 14-H, 15-H, CH₃), 1.00 (dd, J = 6.8 Hz, J = 4.2 Hz, 7-H, 8-H CH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 177.00 (C_q, C3), 155.59 (C_q, C9), 80.06 (C_q, C12), 58.40 (CH, C2), 31.08 (CH, C6), 28.26 (CH₃, C13, C14, C15), 19.00 (CH₃, C8), 17.43 (CH₃, C7).

MS (DEI): *m/z* (%) 172.09 (18, M⁺ - Isopropyl, - 2 H), 116.04 (58, C₂H₃NO₂), 72.07, 57.01 (100, *tert*-Butyl).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 55,28 %	N: 6,45 %	H: 8,81 %
	gefunden:	C: 54,93 %	N: 6,10 %	H: 9,24 %

3.4.2) (R)-N²-(*tert*-Butoxycarbonyl)-N-methyl-L-valinamid (13)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem Zweihals-Schlenkkolben mit Septum und einem Innenthermometer. Nach dem Ausheizen wird die Apparatur mit Stickstoff gespült. In dem Schlenkkolben werden 83,5 g (384 mmol) von **12** in 400 ml trockenem THF vorgelegt, mit 41,7 g (413 mmol) Triethylamin versetzt und mit einem Trockeneis-Aceton-Bad auf -78 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden nun sehr langsam 57,6 g (422 mmol, d = 1,04 g/ml) Chlorameisensäureisopropylester mit einer Spritze zugetropft. Hierbei wird die Tropfgeschwindigkeit so gewählt, dass die Innentemperatur -18 °C keinesfalls übersteigt. 30 Minuten nach Ende des Zutropfens wird das Trockeneis-Aceton-Bad durch ein Eis/NaCl-Bad ersetzt. Bei einer Innentemperatur von -11 °C werden 59,5 g (767 mmol) einer 40 prozentigen wässrigen Methylamin-Lösung langsam zugetropft. 20 Minuten nach dem Ende des Zutropfens wird das Eisbad entfernt und langsam auf 37 °C erwärmt. Nach Beginn der CO₂ Entwicklung wird mindestens 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

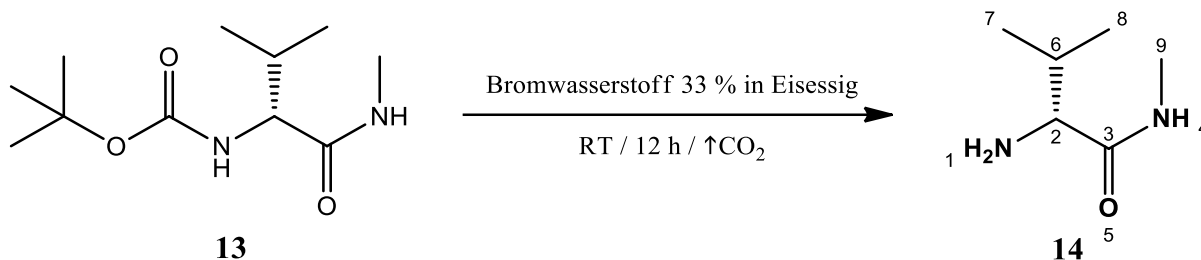
Die Reaktionslösung wird mit 100 ml destilliertem Wasser versetzt und das THF in vacuo am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene farblose Niederschlag wird mit einer Filternutsche vom Filtrat befreit und der Reihe nach mit 2M wässriger Natronlauge, destilliertem Wasser, 2M wässriger Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen. Der Feststoff wird in einem Exsikkator unter Vakuum über Blaugel getrocknet. Man erhält (R)-*N*²-(*tert*-Butoxycarbonyl)-*N*-methyl-L-valinamid (**13**) als farblosen mikrokristallinen Feststoff mit einer Ausbeute von 88,3 g (383 mmol; 99 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm) 6.59 (bs, 1-H, NH), 4.85 (bs, 4-H, NH), 3.90 (dd, J = 9.2 Hz, J = 6.8 Hz, 2-H, CH), 2.78 (d, J = 4.2 Hz, 16-H, CH₃), 2.04 (m, 6-H, CH), 1.41 (s, 13-H, 14-H, 15-H, CH₃), 0.92 (dd, J = 6.8 Hz, J = 4.2 Hz, 7-H, 8-H CH₃).

MS (DEI): *m/z* (%) 231.1 (3, M⁺⁺H), 172.1 (22), 157.1 (12, C₇H₁₁NO₃), 116.1 (28, C₅H₁₀NO₂), 98.0 (4), 72.1 (64, C₄H₈O), 57.0 (100).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 57,37 %	N: 12,16 %	H: 9,63 %
	gefunden:	C: 56,85 %	N: 12,04 %	H: 9,55 %

3.4.3) (R)-2-Amino-N,3-dimethyl-buttersäureamid (14)



In dem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten und mit Blasenähler versehenem Schlenk Kolben werden 400 ml einer 33 prozentige Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Eis/NaCl-Bad gekühlt und mit 88,0 g (382 mmol) **13** versetzt. Nach dem Entfernen des Eisbades wird bei Raumtemperatur bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt (circa 8 Stunden).

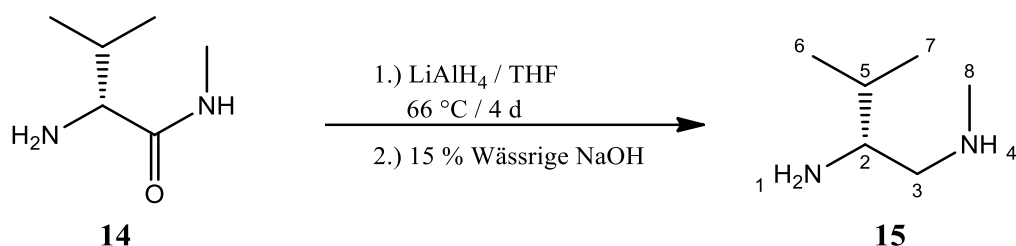
Ein Rotationsverdampfer wird auf der Abluftseite mit einer Waschflasche mit konzentrierter Natronlauge bestückt. An diesem wird nun in vacuo bei 55 °C / 50 mbar über zwei Stunden eingengt. Der restliche Eisessig wird bei 1×10^{-1} mbar im Hochvakuum entfernt. Der viskose Rückstand wird in 200 ml destilliertem Wasser aufgenommen und dreimal gegen 80 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die Diethylether Phasen werden verworfen. Die wässrige Phase wird mit 200 ml einer 37 prozentigen wässrigen Natronlauge versetzt und 4mal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanphasen werden über fester KOH getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels in vacuo wird bei 0,68 mbar / 87 °C fraktioniert destilliert. Man erhält (R)-2-Amino-N,3-dimethyl-buttersäureamid (**14**) als farblose Flüssigkeit einer Ausbeute von 42,9 g (330 mmol; 86 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm) 7.29 (bs, 1-H, NH₂), 7.08 (bs, 4-H, NH), 3.17 (d, J = 3.9 Hz, 2-H, CH), 2.74 (d, J = 5.0 Hz, 9-H, CH₃), 2.26 (td, J = 6.9 Hz, J = 3.9 Hz, 6-H, CH), 0.90 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃), 0.77 (d, J = 6.9 Hz, 8-H, CH₃).

MS (DEI): *m/z* (%) 127.03 (8, C₆H₁₁N₂O), 112.07 (100, C₆H₁₀NO), 72.07 (3, C₃H₈N₂).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 55,35 %	N: 21,52 %	H: 10,84%
	gefunden:	C: 54,88 %	N: 21,35 %	H: 11,08 %

3.4.4) (R)-N¹,3-Dimethylbutan-1,2-diamin (**15**)



In dem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkkolben werden 42,0 g (323 mmol) von **14** in 400 ml trocken THF gelöst. Die Lösung wird mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und im Stickstoff-Gegenstrom mit 34,0 g (896 mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wird die Suspension vier Tage refluxiert. Unter starkem Rühren wird der Ansatz mit 37 ml destilliertem Wasser, dann mit 35 ml 15 prozentiger wässriger Natronlauge und zuletzt mit weiteren 100 ml destilliertem Wasser versetzt. Die genaue Einhaltung der Wassermengen ist hier essenziell, da sonst die spätere Trocknung mit Calciumhydrid erschwert wird. Die festen Bestandteile werden abfiltriert und mit 200 ml Chloroform gewaschen. Die organisch-wässrigen Phasen werden am Rotationsverdampfer bei 80 mbar / 55 °C von den Lösemitteln befreit. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird mit Calciumhydrid getrocknet und direkt von Calciumhydrid bei 50 °C / 15 mbar destilliert. Die Ölbadtemperatur beträgt hierbei maximal 100 °C. Man erhält 26,4 g (227 mmol; 70 %) (R)-N¹,3-Dimethylbutan-1,2-diamin (**15**) als farblose Flüssigkeit.

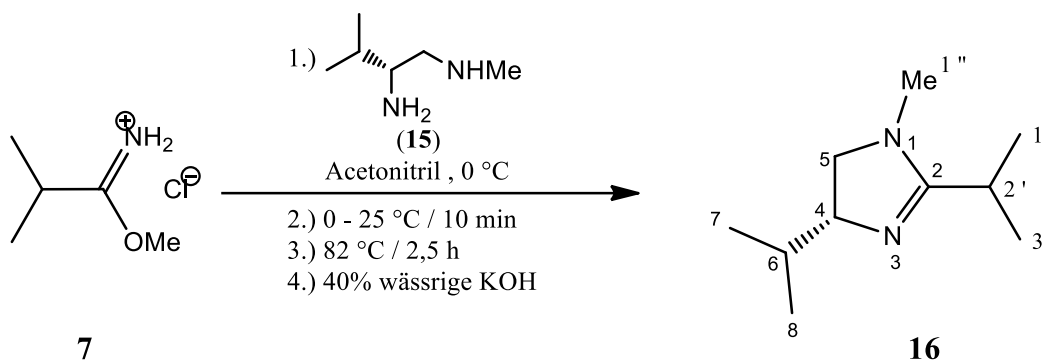
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 2.66 (dd, J = 12.0 Hz, J = 9.6 Hz, 3-H, CH₂), 2.47 (s, 8-H, CH₃), 2.40 (dd, J = 12.0 Hz, J = 9.6 Hz, 3-H, CH₂), 1.80 (bs, 1-H, NH₂), 1.68 (m, 5-H, CH), 1.01 (d, J = 6.9 Hz, 6-H, CH₃), 0.99 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 56.87 (CH, C2), 56.17 (CH₂, C3), 36.24 (CH₃, C8), 32.35 (CH, C5), 19.30 (CH₃, C7), 17,54 (CH₃, C6).

Drehwert: $[\alpha]_d^{24} = -34,3^\circ$ (c = 2,7 ;Methanol)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 62.01 %	N: 24.11 %	H: 13.88 %
	gefunden:	C: 60.98 %	N: 23.67 %	H: 13.72 %

3.4.5) (R)-2,4-Diisopropyl-1-methyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (16)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem Zweihalsschlenkkolben mit Septum und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. Nach dem Ausheizen wird die Apparatur mit Stickstoff gespült. In dem Schlenkkolben werden 24,0 g (175 mmol) von **7** in 170 ml trockenem Acetonitril vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden nun sehr langsam 20,3 g (175 mmol) **15** mit einer Spritze zugetropft. Bei zu hoher Tropfgeschwindigkeit erfolgt kein vollständiger Ringschluss.

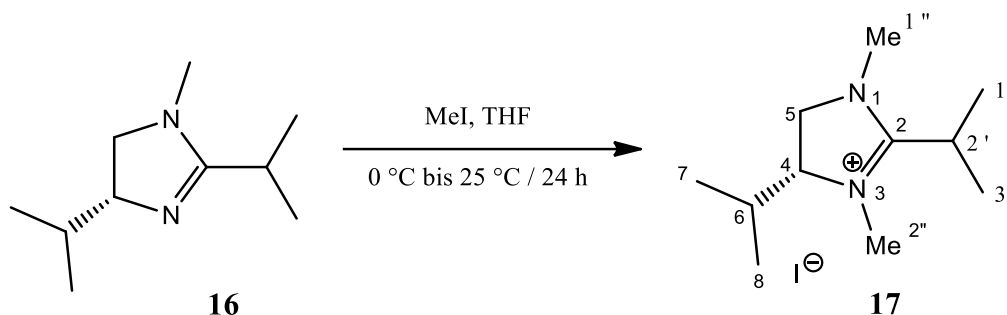
Das Eisbad wird entfernt und die Reaktion innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wird die Lösung weitere 2,5 Stunden bei 82 °C refluxiert. Nachdem die abgekühlte Lösung unter Stickstoff am Rotationsverdampfer eingedunstet wurde, werden 200 ml wässrige 40 prozentige KOH zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dann dreimal mit je 70 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden 12 Stunden über festem KOH getrocknet. Das KOH wird mit einer trockenen Schlenkfritte abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei 40 °C / 60 mbar eingedunstet und bei 64 °C / 6 mbar destilliert. Die Ölbadtemperatur beträgt hierbei maximal 80 °C. Man erhält 24,0 g (143 mmol; 82%) (R)-2,4-Diisopropyl-1-methyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (**16**) als farblose, viskose Flüssigkeit.

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.61 (m, 4-H, CH), 3.40 (dd, J = 9.8 Hz, J = 9.0 Hz, 5-H, CH₂), 2.95 (t, J = 9.0 Hz, 5-H, CH₂), 2.89 (s, 1'-H, CH₃), 2.66 (spt, J = 6.65 Hz, 2'-H, CH), 1.69 (spt, J = 6.65 Hz, 6-H, CH), 1.24 (dd, J = 6.9 Hz, J = 3.3 Hz, 1'-H, 2'-H, CH₃), 1.07 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃), 0.98 (d, J = 6.9 Hz, 8-H, CH₃),

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 170.30 (C_q , C2), 69.72 (CH, C4), 56.30 (CH_2 , C5), 39.44 (CH_3 , C1 $''$), 33.50 (CH, C6), 25.98 (CH, C2 $'$), 20.46 (CH_3 , C3 $'$), 20.38 (CH_3 , C1 $'$), 18.89 (CH_3 , C8), 18.18 (CH_3 , C7).

MS (DEI): m/z (%) 168.16 (17, M^+), 153.13 (7, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2$), 126.11 (39, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2$), 110.08 (100, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$), 83.06 (29, $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2$), 56.07 (14, C_4H_8).

3.4.6) (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (17)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkcolben werden 23,7 g (141 mmol) **16** in 200 ml THF vorgelegt und mit einem Eisbad unter starkem Rühren auf 0 °C gekühlt. Mit Hilfe einer Spritze und eines Septums werden über einen Zeitraum von 30 Minuten 20,0 g (141 mmol, $d = 2,26 \text{ g/ml}$) Methyljodid zugetropft. Man lässt das Eisbad über Nacht auftauen. Man erhält eine mehrphasige Lösung, welche im Hochvakuum von Lösemittelresten befreit wird. Der hochviskose Rückstand wird aus Ethylacetat mit wenig Methanol umkristallisiert. Man erhält 17,3 g (55,8 mmol, 40 %) (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (**17**) als einen farblosen, feinkristallinen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 200 MHz): δ (ppm) 4.20 (m, 4-H, CH), 4.00 (dd $J = 11.7 \text{ Hz}$, 1H, 5-H, CH_2), 3.80 (dd, $J = 11.6 \text{ Hz}$, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 5-H, CH_2), 3.41 (dq, $J = 11.7 \text{ Hz}$, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 2 $'$ -H, CH), 3.30 (s, 2 $''$ -H, CH_3), 3.29 (s, 1 $''$ -H, CH_3), 2.32 (m, 6-H, CH), 1.39 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1 $'$ -H, 3 $'$ -H CH_3), 0.90 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 7-H, CH_3), 0.84 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 8-H, CH_3),

¹H-NMR ([CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 4.19 (ddd, J = 12.1 Hz, J = 7.0 Hz, J = 3.7 Hz, 4-H, CH), 4.09 (t, J = 11.7 Hz, 5-H, CH₂), 3.44 (dd, J = 10.4 Hz, J = 6.3 Hz, 5-H, CH₂), 3.16 (m, 2'-H, CH), 3.17 (s, 2''-H, CH₃), 3.12 (s, 1''-H, CH₃), 2.12 (m, 6-H, CH), 1.32 (dd, J = 7.3 Hz, J = 0.7 Hz, 1'-H, 2'-H CH₃), 0.81 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃), 0.71 (d, J = 6.9 Hz, 8-H, CH₃),

¹³C-NMR ([CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 170.61 (C_q, C2), 65.88 (CH, C4), 51.67 (CH₂, C5), 35.41 (CH₃, C2''), 33.49 (CH₃, C1''), 27.16 (CH, C6), 25.30 (CH, C2'), 18.07 (CH₃, C3'), 17.81 (CH₃, C1'), 17.47 (CH₃, C8), 14.34 (CH₃, C7).

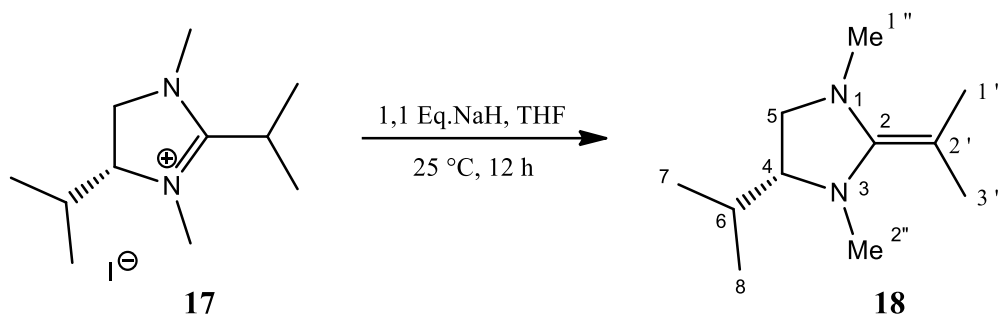
Drehwert: $[\alpha]_d^{24} = -8,3^\circ$ (c = 4,2 ;Methanol)

MS (DEI): *m/z* (%) 183.1 (70, M⁺) 167.1 (58, C₁₀H₁₉N₂). 139.1 (100, C₈H₁₅N₂).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 42,59 %	N: 9,03 %	H: 7,47 %
	gefunden:	C: 42,43 %	N: 9,05 %	H: 7,58 %

Kristallstruktur: siehe 4.2

3.4.7) (R)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (18)



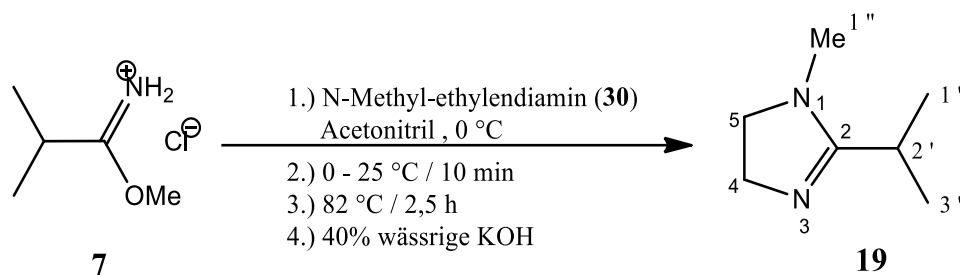
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkkolben werden 2,48 g (8,0 mmol) **17** in 15 ml THF vorgelegt. Unter Rühren werden 215 mg (9,0 mmol) gewaschenes Natriumhydrid zugegeben. Die Reaktion wird eine Stunde nach Ende der H₂-Entwicklung aufgearbeitet. Dies ist spätestens nach 8 Stunden der Fall. Die Suspension wird unter Schutzgas fraktioniert destilliert. Man isoliert das Produkt **18** bei 50 °C / 0,82 mbar. Die Ölbadtemperatur beträgt hierbei maximal 90 °C. Man erhält 1,22 g (6,72 mmol, 84 %) (R)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (**18**) als farbloses Öl.

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.46 (m, 5-H, CH₂), 2.79 (s, 2^{''}-H, CH₃), 2.78 (m, 4-H, CH), 2.76 (s, 1^{''}-H, CH₃), 2.75 (m, 5-H, CH₂), 1.80 (s, 1[']-H, CH₃), 1.80 (s, 3[']-H, CH₃), 1.70 (m, 6-H, CH), 1.05 (d, J = 6.7 Hz, 8-H, CH₃), 0.99 (d, J = 6.7 Hz, 7-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 154.71 (C_q, C2), 79.98 (CH, C2[']), 69.85 (CH, C4), 55.06 (CH₂, C5), 44.60 (CH₃, C1^{''}), 44.10 (CH₃, C2^{''}), 32.11 (CH, C6), 20.51 (CH₃, C1[']), 19.60 (CH₃, C3[']), 19.05 (CH₃, C7), 17.83 (CH₃, C8).

3.5) Synthese von 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (21)

3.5.1) 2-Isopropyl -4,5-dihydro-1-methyl-1*H*-imidazol (19)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem Zweihalskolben mit Septum und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. Nach dem Ausheizen wird die Apparatur mit Stickstoff gespült. In dem Zweihalskolben werden 34,4 g (250 mmol) von **7** in 250 ml trockenem Acetonitril vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden nun sehr langsam 18,5 g (250 mmol, d = 0,85 g/ml) wasserfreies N-Methyl-ethylendiamin (**30**) mit einer Spritze zugetropft.

Das Eisbad wird entfernt und die Reaktion innerhalb von 10 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wird die Lösung weitere 2,5 Stunden bei 82 °C refluxiert. Nachdem die abgekühlte Lösung unter Stickstoff am Rotationsverdampfer eingedunstet wurde, werden 200 ml wässrige 40 prozentige KOH zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dann 4mal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden 12 Stunden über festem KOH getrocknet. Das KOH wird mit einer trockenen Schlenkfitte abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei 40 °C / 80 mbar eingedunstet und bei 65 °C / 20 mbar destilliert. Man erhält 28,1 g (223 mmol; 89%) 2-Isopropyl-4,5-dihydro-1-methyl-1*H*-imidazol (**19**) als farblose, leicht viskose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 3.51 (m, 4-H, CH₂), 3.17 (m, 5 - H, CH₂), 2.74 (s, 1^{''}-H, NCH₃), 2.47 (spt, J = 6.9 Hz, 2'-H, CH), 1.10 (d, J = 6.9 Hz, 1'-H, 3'-H, CH₃).

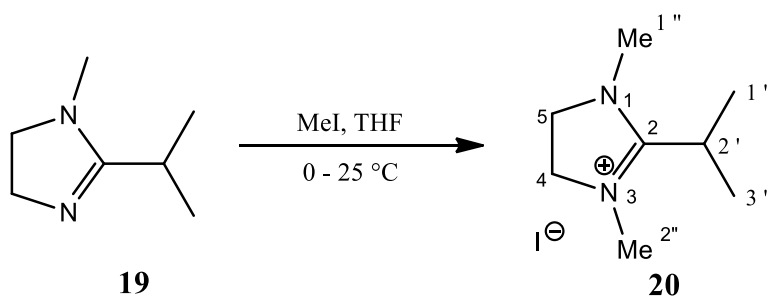
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 172.55 (C_q, C₂), 54.22 (CH₂, C₄), 52.75 (CH₂, C₅), 34.37 (NCH₃, C_{1''}), 26.62 (CH, C_{2'}), 20.72 (CH₃, C_{1'}, C_{3'}).

MS (DEI): m/z (%) 126.1151 (47.26, M^+), 111.0925 (100, $M^+ - CH_3$).

HR MS: Berechnet: 126.1156 gefunden: 126.1151

Elementaranalyse: berechnet: C: 66.62 % N: 22.20 % H: 11.18 %
gefunden: C: 65.93 % N: 22.09 % H: 11.34 %

3.5.2) 2-Isopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**20**)



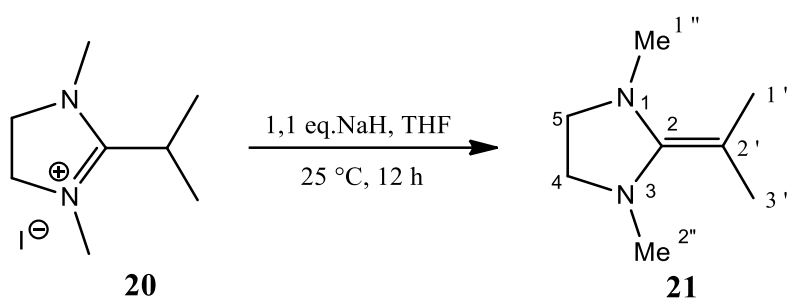
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkkolben werden 10,5 g (83,3 mmol) **19** in 100 ml THF vorgelegt und mit einem Eisbad unter starkem Rühren auf 0 °C gekühlt. Mit Hilfe einer Spritze und eines Septums werden über einen Zeitraum von 10 Minuten 11,8 g (83,3 mmol, $d = 2,26 \text{ g/ml}$) Methyljodid zugetropft. Man lässt das Eisbad über Nacht auftauen. Der suspendierte Feststoff wird mit Hilfe einer trockenen Schlenkfritte isoliert und in vacuo von Lösemittelresten befreit. Man erhält 21,9 g (81,6 mmol, 98 %) 2-Isopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**20**) als einen farblosen, feinkristallinen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.94 (s, 4-H, 5-H, CH_2), 3.39 (spt, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2'-H, CH), 3.25 (s, 1''-H, 2''-H, NCH_3), 1.34 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1'-H, 3'-H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 171.86 (C_q , C2), 51.63 (CH_2 , C4, C5), 35.41 (NCH_3 , C1'', C2''), 25.72 (CH, C2'), 17.84 (CH_3 , C1', C3').

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 35.83 %	N: 10.45 %	H: 6.39 %
	gefunden:	C: 35.65 %	N: 10.42 %	H: 6.38 %

3.5.3) 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**)



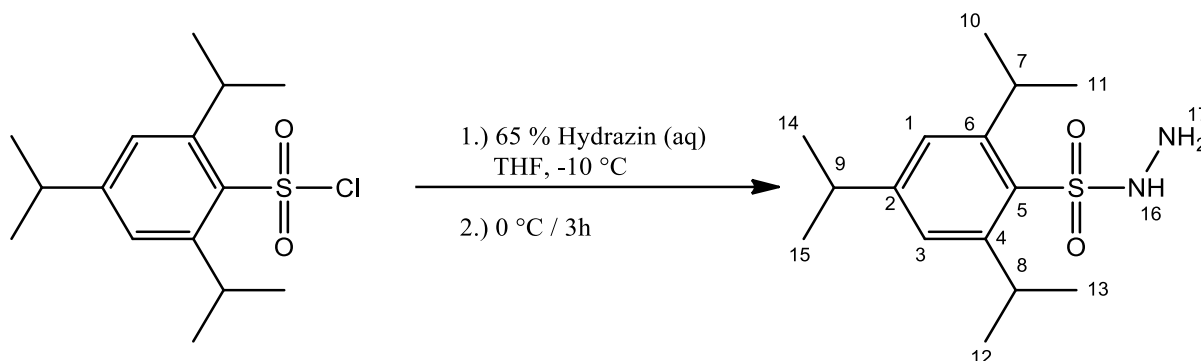
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkcolben werden 20,5 g (77,0 mmol) **20** in 100 ml THF vorgelegt. Portionsweise werden über einen Zeitraum von 10 Minuten insgesamt 2,03 g (84,7 mmol) gewaschenes Natriumhydrid zugegeben. Die Reaktion ist eine Stunde nach Ende der H₂-Entwicklung beendet. Dies ist spätestens nach 12 Stunden der Fall. Die Suspension wird unter Stickstoff am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 80 mbar eingengt. Aus dem zurückbleibenden Feststoff wird **21** bei 35 - 55 °C und 6 mbar per Destillation isoliert. Man erhält 9,53 g (67,9 mmol, d ≈ 2,2 g/ml, 88 %) 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**) als farbloses Öl.

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 2.96 (s, 4-H, 5-H, CH₂), 2.57 (s, 1^{''}-H, 2^{''}-H, NCH₃), 1.66 (s, 1'-H, 3'-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 155.27 (C_q, C2), 84.34 (C_q, C2'), 53.45 (CH₂, C4, C5), 41.64 (NCH₃, C1'', C2''), 19.95 (CH₃, C1', C3').

3.6) Synthese von 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ylidene)imidazolidin (34)

3.6.1) 2,4,6-Triisopropyl-benzol-sulfonyl-hydrazid (23)



In einem Rundkolben werden 100 g (330 mmol) 2,4,6-Triisopropyl-benzol-sulfonyl-chlorid (**22**) in 200 ml THF auf -10 °C Innentemperatur gekühlt. Es werden 36,6 g (726 mmol) 65 prozentiges Hydrazin-Hydrat zugetropft. Die Lösung wird auf 0 °C erwärmt und 3 Stunden lang gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach Ende der drei Stunden wird die Kühlung entfernt und so lange destilliertes Wasser zugegeben, bis der Niederschlag wieder komplett in Lösung geht. Es bilden sich zwei Phasen. Die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit eisgekühlter, 20 prozentiger, wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer bei 25 °C bis kurz vor die Trocknung eingengt. Die Suspension wird mit wenig Pentan versetzt und abfiltriert. Der farblose Feststoff wird dreimal mit Pentan und dreimal mit eisgekühltem destilliertem Wasser gewaschen. Der farblose Niederschlag wird im Exsikkator unter Vakuum über Blaugel getrocknet. Man erhält 63,4 g (212 mmol; 64%) 2,4,6-Triisopropyl-benzol-sulfonyl-hydrazid (**23**) als farblosen Feststoff.

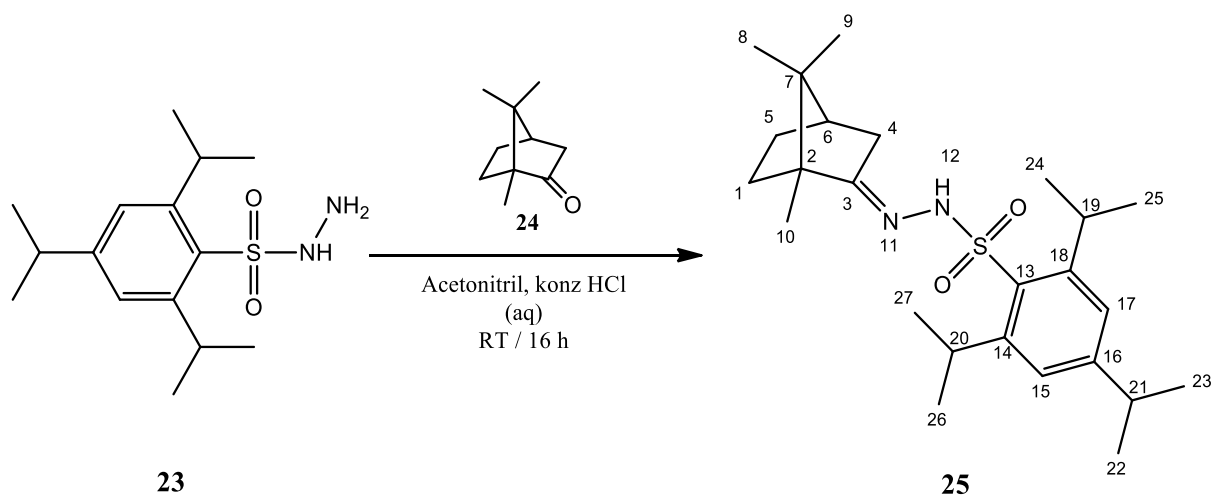
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.20 (s, 1-H, 3-H, CH), 5.56 (bs, 16-H, NH), 4.16 (m, 7-H, 8-H, CH), 3.94 (bs, 17-H, NH), 2.88 (m, 9-H, CH), 1.27 (d, J = 6.8 Hz, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H, CH₃), 1.26 (d, J = 6.8 Hz, 14-H, 15-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 153.75 (C_q, C2), 151.79 (C_q, C4, C6), 128.65 (C_q, C5), 123.98 (CH, C1, C3), 34.20 (CH, C9), 29.77 (CH, C7, C8), 27.18 (CH₂, C5), 24.90 (CH₃, C10, C11, C12, C13), 23.50 (CH₃, C14, C15).

MS (DEI): m/z (%) 282.2 (47.26, M^+ - NH_2), 267.1 (100, M^+ - N_2H_3), 203.2 (100, M^+ - $N_2O_2SH_3$).

Elementaranalyse: berechnet: C: 60,37 % N: 9,39 % H: 8,78 % S: 10,74 %
gefunden: C: 60,11 % N: 8,70 % H: 8,88 % S: 10,71 %

3.6.2) (E)-2,4,6-Triisopropyl-N'-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-yliden)benzol-sulfonyl-hydrazon (**25**)



In einem Rundkolben werden 20,0 g (67,0 mmol) **23** und 9,24 g (60,7 mmol) (1R)-Kampfer (**24**) bei Raumtemperatur in 40 ml Acetonitril suspendiert. Unter Rühren werden 5,84 ml (70,7 mmol) 37 prozentige wässrige Salzsäure zugetropft. Die Edukte lösen sich vollständig. Nach wenigen Minuten beginnt das Produkt **25** als farbloser Feststoff auszufallen. Der Feststoff wird abfiltriert und in 80 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird erneut filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit und aus Ethanol umkristallisiert.

Man erhält 19,3 g (44,6 mmol; 74%) (E)-2,4,6-Triisopropyl-N'-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)benzol-sulfonyl-hydrazon (**25**) als farblosen, kristallinen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 7.14 (s, 15-H, 17-H, CH), 7.03 (bs, 12-H, NH), 4.21 (m, 19-H, 20-H, CH), 2.89 (m, 21-H, CH), 2.23 (m, 4-H, CH₂), 1.94 (t, J = 4.4 Hz, 6-H, CH), 1.81 (m, 4-H, CH₂), 1.75 (dd, J = 16.8 Hz, J = 12.1 Hz, 1-H, CH₂), 1.62 (td, J = 12.5 Hz, J = 4.3 Hz, 5-H, CH₂), 1.29 (m, 1-H, CH₂), 1.26 (d, J = 6.6 Hz, 24-H, 25-H, 26-H, 27-H, CH₃), 1.26 (d, J = 6.8 Hz, 22-H, 23-H, CH₃), 1.11 (m, 5-H, CH₂), 0.86 (s, 10-H, CH₃), 0.86 (s, 9-H, CH₃), 0.60 (s, 8-H, CH₃),

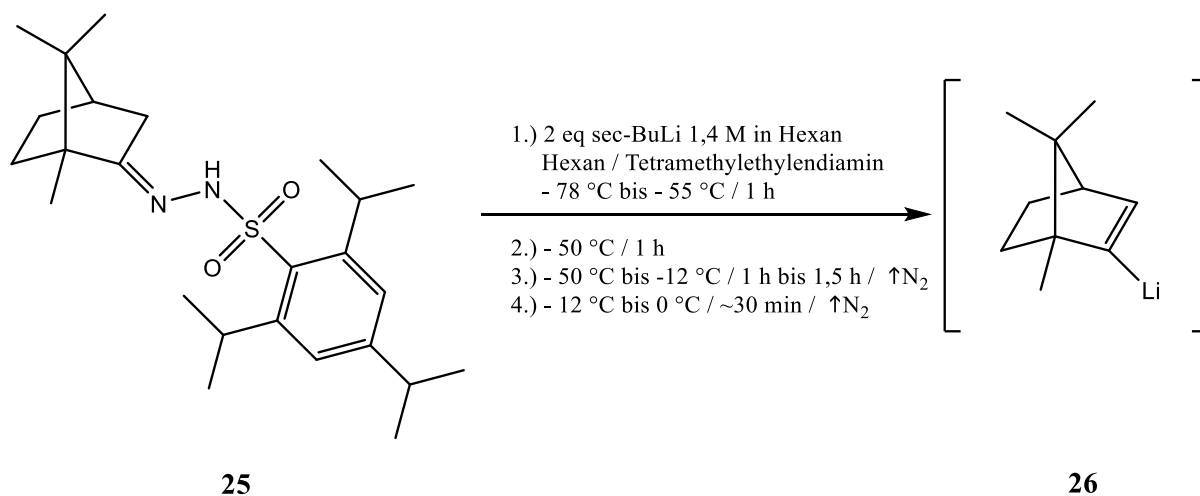
¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 169.22 (C_q, C3), 152.99 (C_q, C16), 151.24 (C_q, C14, C18), 131.41 (C_q, C13), 123.49 (CH, C15, C17), 52.88 (C_q, C2), 47.49 (C_q, C7), 43.90 (CH, C6), 34.12 (CH, C21), 33.46 (CH₂, C1), 32.27 (CH₂, C4), 29.90 (CH, C19, C20), 27.18 (CH₂, C5), 24.84 (CH₃, C24, C25, C26, C27), 23.54 (CH₃, C22, C23), 19.34 (CH₃, C8), 18.54 (CH₃, C9), 10.92 (CH₃, C10).

MS (DEI): *m/z* (%) 432.28 (3, M⁺), 389.13 (5, M⁺ - C₃H₇), 282.15 (53, C₁₈H₂₀O₂N), 165.14 (100, C₁₀H₁₇N₂).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 69,32 %	N: 6,47 %	H: 9,32 %	S: 7,41 %
	gefunden:	C: 69,32 %	N: 6,48 %	H: 9,55 %	S: 7,52 %

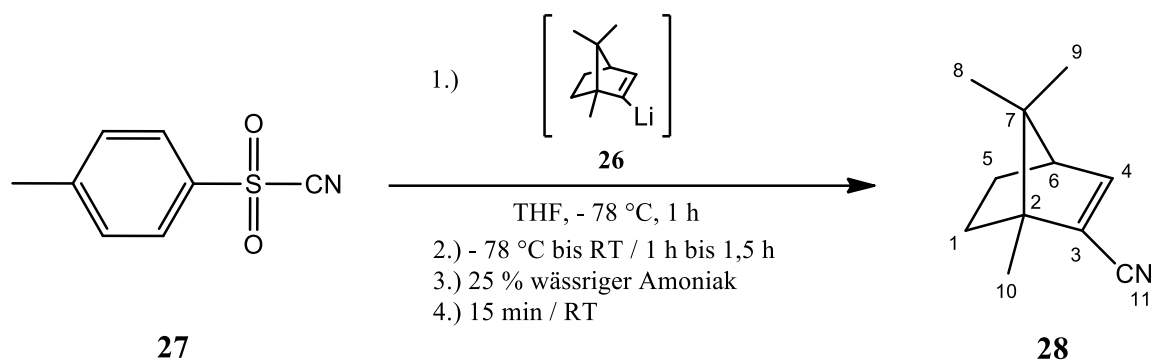
Kristallstruktur: siehe 4.3

3.6.3) ((1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-lithium (26)

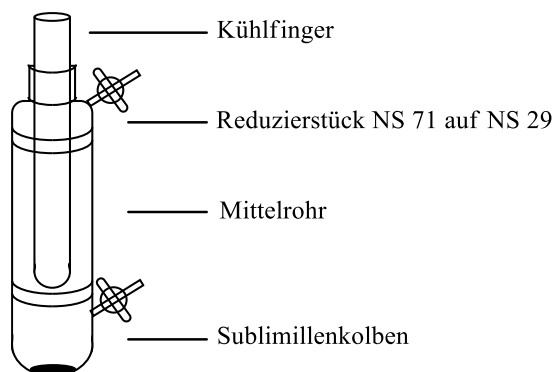


Die Syntheseapparatur besteht aus einem Zweihalsschlenkkolben mit Septum und einem Innenthermometer. Nach dem Ausheizen wird der Kolben an eine mit trockenem Silikonöl befüllte Gasbürette angeschlossen. Das berechnete Gasvolumen liegt bei 920 ml. Die ganze Apparatur wird mit Stickstoff gespült. In dem Schlenkkolben werden 16,2 g (41,4 mmol) **25** in 180 ml trockenem n-Hexan und 180 ml trockenem N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin gelöst und mit einem Trockeneis/Aceton-Bad auf – 78 °C gekühlt. Man erhält eine farblose Lösung. Mit einer Spritzenpumpe werden innerhalb von einer Stunde 45,5 g (82,8 mmol) 1,4 M sec-Butyllithium in Hexan unter starkem Rühren zugetropft. Man erhält eine trübe, gelbliche Lösung. Nach einer weiteren Stunde bei -50 °C wird das Kältebad entfernt. Man lässt den Kolben ohne Hilfsmittel auf eine Innentemperatur von -12 °C aufwärmen. Ab ungefähr – 20 °C setzt die Stickstoffentwicklung ein. Die Lösung ist nun hell orange und durchsichtig. Bei einer Innentemperatur von – 12 °C wird solange mit einem Natriumchlorid/Eis-Bad gekühlt bis kein Stickstoff mehr freigesetzt wird. Man lässt den Kolben ohne Hilfsmittel auf eine Innentemperatur von 0 °C aufwärmen und kühlt ihn mit einem Eisbad. Hierbei wird erneut Stickstoff frei. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die orange Lösung von **26** wieder auf – 78 °C gekühlt und in **3.6.4** eingesetzt.

3.6.4) (1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-2-carbonitril (**28**)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Zweihalschlenkkolben (*Kolben I*) mit Septum und einem Innenthermometer. Des Weiteren werden eine trockene Teflon-Transferkanüle, eine ausgeheizte und mit Stickstoff beschickte Sublimille (z.B.: Apparatur 2) und der auf -78 °C gekühlte Schlenkkolben (*Kolben II*) aus **3.6.3** mit der Lösung von **26** bereit gestellt. In *Kolben I* werden 15,0 g (82,8 mmol) p-Toluolsulfonylcyanid (**27**) in 350 ml trocken THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Der *Kolben II* wird mit Hilfe der stickstoff-gespülten Transferkanüle mit *Kolben I* verbunden. Die Lösung von **26** wird mittels Transferkanüle über 30 min in den *Kolben I* getropft. Der *Kolben II* wird mit 20 ml trockenen THF gespült. Diese werden ebenfalls in *Kolben I* transferiert. Nach dem Entfernen von *Kolben II* und der Transferkanüle lässt man den *Kolben I* ohne Bad auf Raumtemperatur aufwärmen. Nachdem die Innentemperatur mindestens 20 °C erreicht hat, wird die Lösung in *Kolben I* mit 34,6 ml 25 prozentigem wässrigem Ammoniak versetzt und weitere 15 min gerührt. Die Lösung wird in einem Scheidetrichter auf 800 ml 10 prozentige wässrige Natronlauge gegossen und dreimal mit 200 ml einer 4:1 Mischung Diethylether : iso-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal im Scheidetrichter mit 300 ml 10 prozentiger wässriger Natronlauge gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird bei 45 °C am Rotationsverdampfer eingengt, in den Sublimillenkolben überführt, mit Siedesteinchen versetzt und bei 45 °C / 30 mbar zu einem hochviskosen Öl eingengt. Nach Aufbau der Sublimille wird die Apparatur mit Stickstoff gespült und **28** durch Sublimation (Druck: 2 mbar; Ölbadtemperatur: 70 °C; Kühlfingertemperatur: 5 bis -5 °C) isoliert. Die Kühlfingertemperatur darf nicht unter -5 °C liegen, da sonst N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin kondensiert. Man erhält 5,27 g (32,7 mmol; 79%) (1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-2-carbonitril (**28**) als farblose, große Kristalle.



Apparatur 2: Aufbau der in **3.6.4** verwendeten Sublimille

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm) 6.87 (d, $J = 3.5$ Hz, 4-H, CH), 2.52 (t, $J = 3.7$ Hz, 6-H, CH), 1.97 (m, 5-H, CH_2), 1.68 (m, 1-H, CH_2), 1.16 (s, 10-H, CH_3), 1.13 (m, 1-H, CH_2), 1.02 (m, 5-H, CH_2), 0.83 (s, 9-H, CH_3), 0.80 (s, 8-H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm) 151.51 (CH, C4), 122.12 (C_q , C3), 116.02 (C_q , C11), 57.54 (C_q , C2), 55.60 (C_q , C7), 52.85 (CH, C6), 30.65 (CH_2 , C1), 23.57 (CH_2 , C5), 18.81 (CH_3 , C8), 18.71 (CH_3 , C9), 11.13 (CH_3 , C10).

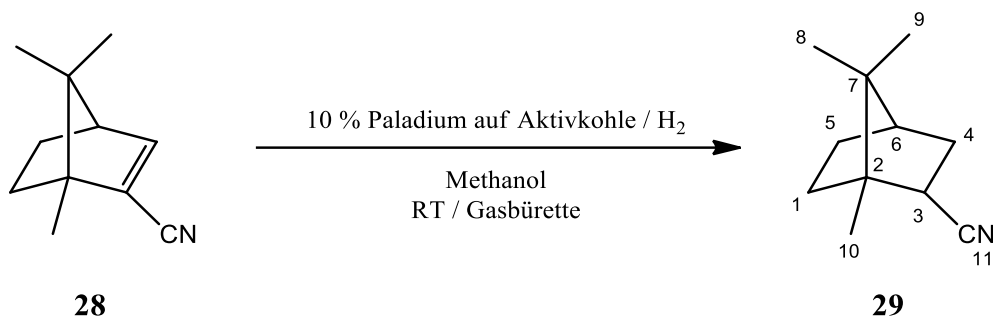
MS (DEI): m/z (%) 161.12 (48, M^+), 146.09 (100, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}^+$), 118.06 (65, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$), 104.05 (30, $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^+$).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 81.94 %	N: 8.69 %	H: 9.38 %
	gefunden:	C: 81.45 %	N: 8.60 %	H: 9.20 %

IR (Reinstoff): ν (cm^{-1}) = 3069 (w), 2991 (w), 2959 (s), 2930 (m) 2877 (m), 2205 (s, CN), 1576 (m), 1473 (m), 1458 (w), 1443 (m), 1388 (s), 1367 (m), 1306 (w), 1292 (m), 1226 (w), 1207 (m), 1135 (w), 1112 (m), 997 (w), 962 (w), 942 (w), 893 (s), 860 (m), 851 (m), 825 (m), 729 (w), 639 (m).

Kristallstruktur: siehe **4.4**

3.6.5) (1S,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (**29**)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem Zweihalsschlenkkolben, welcher nach dem Ausheizen an eine Gasbürette angeschlossen und mit Septum bestückt wird. Darüber hinaus wird ein weiterer ausgeheizter Schlenkkolben benötigt. Die Apparatur wird eine Stunde mit Stickstoff gespült und der Kolben wird mit 2,97 g (2,80 mmol) 10 % Palladium auf Aktivkohle und 30 ml Methanol befüllt. Die Apparatur wird dreimal mit 1 L Wasserstoff gespült. Die ganze Reaktion wird unter starkem Rühren ausgeführt. Der berechnete Wasserstoffverbrauch liegt bei 628 ml (28,0 mmol). Die Gasbürette wird mit mindestens 750 ml Wasserstoff befüllt. Es werden 4,52 g (28,0 mmol) **28** in 30 ml Methanol gelöst und zugespritzt. Der Wasserstoffverbrauch setzt nach ca. 5 Minuten ein und dauert zwei bis drei Stunden an. Da bei Raumtemperatur eine Hydrierung der Nitrilgruppe nicht stattfindet, besteht die Möglichkeit die Reaktion auch über Nacht durchzuführen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Aktivkohle mit einer P4 Glasfritte abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trocknung eingengt. Man erhält 4,25 g (26,0 mmol; 93%) (1S,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (**29**) (endo : exo = 74 : 26 (± 1)) als farblosen Feststoff.

NMR (1S,2S,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (endo-**29**)

(Integral: 74 %) :

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 2.47 (dd, J = 9.8 Hz, J = 5.8 Hz, 3-H, CH), 2.09 (m, 4-H, CH₂), 1.79 (m, 1H, 1-H, CH₂), 1.78 (m, 6-H, CH), 1.74 (m, 4-H, CH₂), 1.64 (m, 5-H, CH₂), 1.19 (m, 5-H, CH₂), 1.18 (m, 1-H, CH₂), 1.09 (s, 10-H, CH₃), 1.06 (s, 9-H, CH₃), 0.88 (s, 8-H, CH₃),

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 122.68 (C_q, C11), 48.85 (C_q, C2), 48.15 (C_q, C7), 45.12 (CH, C6), 36.84 (CH₂, C1), 36.71 (C_q, C3), 34.35 (CH₂, C4), 27.06 (CH₂, C5), 19.31 (CH₃, C9), 19.19 (CH₃, C8), 13.39 (CH₃, C10).

NMR (1S,2R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (exo-29)

(Integral: 26 %):

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 2.66 (m, 1H, 3-H, CH), 2.20 (m, 1H, 4-H, CH₂), 1.85 (m, 1H, 1-H, CH₂), 1.79 (m, 1H, 5-H, CH₂), 1.72 (m, 1H, 6-H, CH), 1.54 (m, 1H, 1-H, CH₂), 1.43 (m, 1H, 4-H, CH₂), 1.29 (m, 1H, 5-H, CH₂), 0.97 (s, 3H, 10-H, CH₃), 0.91 (s, 3H, 9-H, CH₃), 0.84 (s, 3H, 8-H, CH₃).

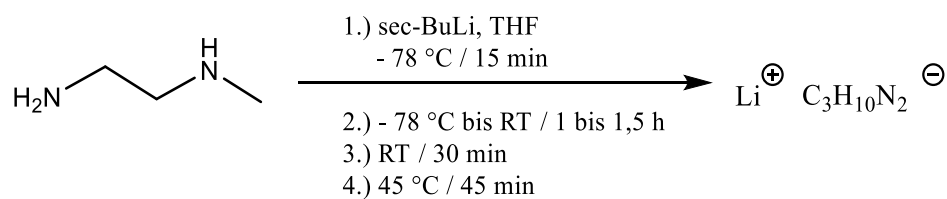
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 122.64 (C_q, C11), 49.29 (C_q, C2), 47.71 (C_q, C7), 45.05 (CH, C6), 35.91 (C_q, C3), 34.10 (CH₂, C1), 31.07 (CH₂, C4), 27.61 (CH₂, C5), 18.95 (CH₃, C9), 18.00 (CH₃, C8), 13.84 (CH₃, C10).

MS (DEI): *m/z* (%) 163.13 (32, M⁺), 148.11 (90, C₁₀H₁₄N⁺), 121.00 (41, C₁₀H₁₁⁺), 110.02 (100, C₉H₂⁺), 83.01 (60, C₅H₉N⁺), 55.01 (60, C₃H₅N⁺).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 80.93 %	N: 8.58 %	H: 10.50 %
	gefunden:	C: 80.56 %	N: 8.46 %	H: 10.66 %

IR (Reinstoff): ν (cm⁻¹) = 2954 (s), 2879 (s), 2359 (w), 2336 (w), 2230 (m, CN), 1456 (s), 1392 (s), 1377 (m), 1309 (w), 1132 (w), 1082 (m), 939 (w), 821 (w), 668 (w).

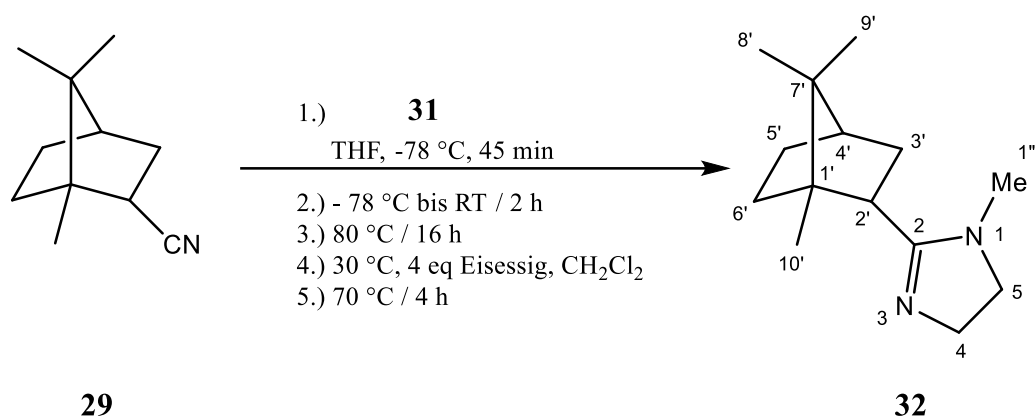
3.6.6 Lithium-(2-(methylamino)ethyl)amid (31)



30

In dem ausgeheizten, mit Stickstoff beschickten und mit Septum versehenem Schlenkkolben werden 1,89 g (25,5 mmol) N-Methyl-ethylendiamin (**30**) und 60 ml trockenes THF auf -78 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden zu der Lösung langsam 14,0 g (25,5 mmol, $d = 0,769$ g/ml) 1,4 M *sec*-Butyllithium in *c*-Hexan zugetropft. Nach 15 Minuten wird das Kältebad entfernt und man lässt den Kolben ohne Hilfsmittel auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wird die Lösung für 45 Minuten auf 45 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung von Lithium-(2-(methylamino)ethyl)amid (**31**) direkt in **3.6.6** weiterverwendet.

3.6.7) 1-Methyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol (32)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Zweihalschlenkkolben (*Kolben I*) mit Septum und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. Des Weiteren werden eine trockene Teflon-Transferkanüle und der Schlenkkolben (*Kolben II*) aus Synthesevorschrift **3.6.5** mit der Lösung von **31** benötigt. In *Kolben I* werden 4,17 g (25,5 mmol) von **29** in 60 ml trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Der *Kolben II* wird ebenfalls auf -78 °C gekühlt und wird dann mit Hilfe der stickstoff-gespülten Transferkanüle mit *Kolben I* verbunden. Die Lösung von **31** wird mittels Transferkanüle über 30 min in den *Kolben I* getropft. Der *Kolben II* wird mit 20 ml trockenem THF gespült. Diese werden ebenfalls in *Kolben I* transferiert. Nach dem Entfernen von *Kolben II* und der Transferkanüle belässt man den *Kolben I* weitere 15 min bei -78 °C. Dann entfernt man das Kältebad und lässt den *Kolben I* auf Raumtemperatur aufwärmen. Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur wird die Lösung über 16 Stunden bei 80 °C refluxiert. Nachdem die Lösung auf 30 °C abgekühlt ist, wird sie mit 6,20 ml (102 mmol) Eisessig und 80 ml Dichlormethan versetzt und 4 Stunden bei 70 °C refluxiert. In einem Scheidetrichter werden 200 ml einer 2:1 Mischung von Dichlormethan und iso-Hexan sowie 200 ml 40 prozentige wässrige Kalilauge vorgelegt und mit der abgekühlten Reaktionslösung versetzt und extrahiert. Die organische Phase wird isoliert. Die wässrige Phase wird dreimal mit 150 ml der obigen 2:1 Mischung extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit 30 ml 40 prozentiger wässriger Kalilauge gewaschen und über einer Mischung von Kaliumhydroxid und Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird bei 45 °C / 9 mbar eingengt und unter Schutzgas mittels Microdestille bei 80 °C im Ölbad und 1×10^{-3} mbar destilliert.

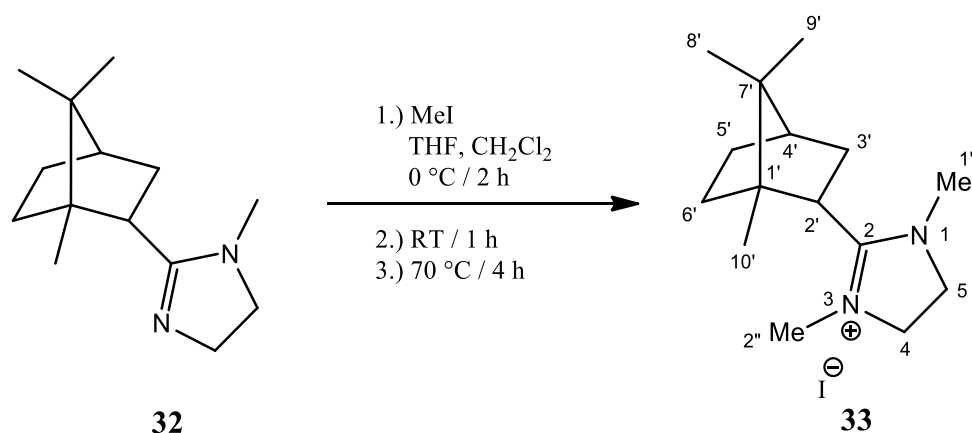
Man erhält 4,91 g (22,3 mmol; 88%) 1-Methyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo [2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**32**) (endo : exo = 71 : 29 (\pm 5)) als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 4.00 (m, 4-H, CH₂), 3.80 (m, 4-H, CH₂), 3.70 (m, 5-H, CH₂), 3.32 (m, 5-H, CH₂), 3.05 (m, 2-H, CH), 3.01 (m, 1''-H, CH₃), 2.21 (m, 3'-H, CH₂), 2.08 (m, 5'-H, CH₂), 2.07 (m, 3'-H, CH₂), 1.93 (m, 6'-H, CH₂), 1.93 (m, 4'-H, CH), 1.59 (m, 6'-H, CH₂), 1.51 (m, 5'-H, CH₂), 1.27 (s, 10'-H, CH₃), 1.25 (s, 9'-H, CH₃), 1.20 (s, 8'-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 171.30 (C_q, C2), 56.29 (C_q, C1'), 53.94 (CH₂, C4), 51.81 (CH₂, C4), 51.69 (C_q, C7'), 47.19 (CH, C4'), 42.52 (CH, C2'), 36.81 (CH₃, C1''), 34.83 (CH₂, C6'), 31.37 (CH₂, C5'), 29.71 (CH₂, C3'), 21.23 (CH₃, C9'), 20.28 (CH₃, C10'), 16.98 (CH₃, C8').

MS (DEI): *m/z* (%) 220.19 (21, M⁺), 151.12 (90, C₉H₁₅N₂⁺), 111.09 (100, C₆H₁₁N₂⁺), 56.04 (3, C₃H₆N⁺).

3.6.8) 1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (33)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem Zweihalsschlenkkolben mit Septum und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. Nach dem Ausheizen wird die Apparatur mit Stickstoff gespült und zum Ausschluss von Licht komplett mit Aluminiumfolie verkleidet. Es werden 4,83 g (21,9 mmol) **32** in 65 ml THF und 7,5 ml Dichlormethan vorgelegt und mit einem Eisbad unter starkem Rühren auf 0 °C gekühlt. Mit Hilfe einer Spritze und eines Septums werden über einen Zeitraum von zwei Stunden 4,67 g (32,8 mmol, d = 2,26 g/ml) Methyljodid zugetropft. Man lässt den Kolben ohne Hilfsmittel auf Raumtemperatur erwärmen und refluxiert die Lösung anschließend für sechs Stunden. Die Lösung wird unter Schutzgas auf die Hälfte eingengt. Der suspendierte Feststoff wird mit Hilfe einer trockenen P3 Schlenkfritte isoliert und in vacuo von Lösemittelresten befreit. Man erhält 7,48 g (20,7 mmol, 95 %) 1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (**33**) als einen farblosen, feinkristallinen Feststoff.

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 4.18 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 3.57 (m, 2'-H, CH), 3.49 (s, 1''-H, 2''-H, CH₃), 2.24 (m, 3'-H, CH₂), 2.14 (dd, J = 13.9 Hz, J = 6.0 Hz, 3'-H, CH₂), 2.01 (t, J = 3.4 Hz, 4'-H, CH), 2.00 (m, 5'-H, CH₂), 1.70 (m, 6'-H, CH₂), 1.68 (m, 5'-H, CH₂), 1.19 (s, 10'-H, CH₃), 1.13 (s, 8'-H, CH₃), 1.07 (s, 9'-H, CH₃).

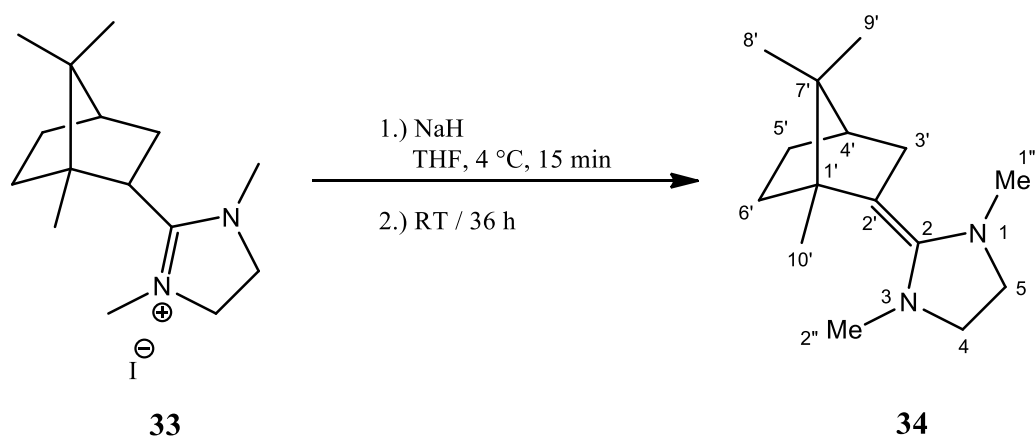
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 168.03 (C_q, C2), 54.50 (C_q, C1'), 51.02 (CH₂, C4, C5), 49.46 (C_q, C7'), 45.51 (CH, C4'), 40.77 (CH, C2'), 36.00 (CH₃, C1'', C2''), 30.77 (CH₂, C6'), 27.49 (CH₂, C3'), 27.36 (CH₂, C5'), 18.79 (CH₃, C9'), 18.22 (CH₃, C10'), 14.49 (CH₃, C8').

MS (DEI): m/z (%) 361.11 (0.4, M^+), 235.22 (85, M^+-I), 111.07 (100, $C_6H_{11}N_2^+$).

Elementaranalyse: berechnet: C: 49.73 % N: 7.73 % H: 7.51 %
gefunden: C: 49.76 % N: 7.76 % H: 7.53 %

Kristallstruktur: siehe 4.5

3.6.9) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (34**) durch Reaktion mit Natriumhydrid**



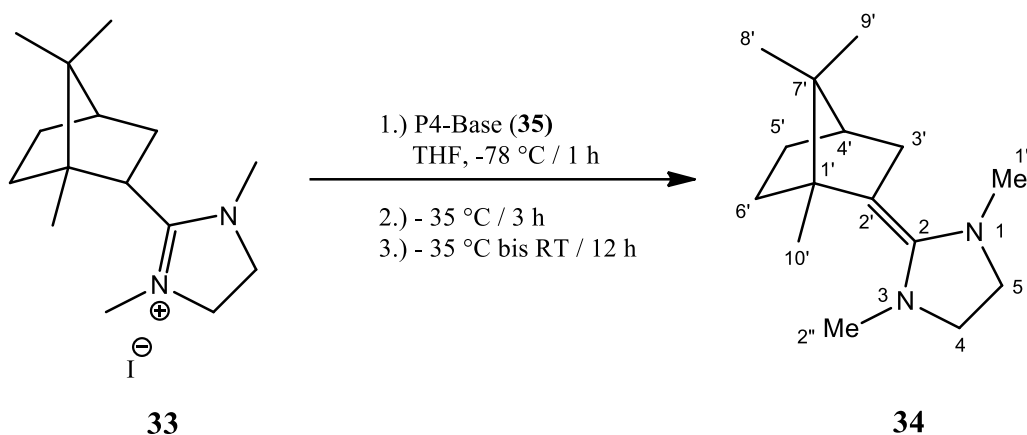
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkkolben werden unter Lichtausschluss 2,21 g (6,1 mmol) **33** in 50 ml THF vorgelegt und auf 4 °C gekühlt. Es werden unter Schutzgas 160 mg (6,7 mmol) gewaschenes Natriumhydrid zugegeben. Nach 15 Minuten wird die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wird eine Stunde nach Ende der H_2 -Entwicklung aufgearbeitet. Dies ist spätestens nach 36 Stunden der Fall. Die Suspension wird unter Stickstoff durch fraktionelle Destillation über eine 20 cm Kolonne eingengt. Aus dem zurückbleibenden Feststoff wird **34** bei 70 °C und einem Druck von 3×10^{-2} mbar isoliert. Während der kompletten Destillation übersteigt die Ölbad Temperatur nie 90 °C. Man erhält 1,19 g (3,08 mmol, $d \approx 2$ g/ml, 84 %) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**) als farbloses Öl.

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.12 (m, 5-H, CH₂), 3.04 (m, 4-H, CH₂), 2.68 (m, 5-H, CH₂), 2.62 (s, 1'-H, CH₃), 2.60 (m, 4-H, CH₂), 2.57 (m, 6'-H, CH₂), 2.50 (s, 2'-H, CH₃), 1.80 (d, J = 14.5 Hz, 6'-H, CH₂), 1.71 (m, 3'-H, CH₂), 1.61 (m, 4'-H, CH), 1.60 (m, 5'-H, CH₂), 1.17 (m, 3'-H, CH₂), 1.13 (s, 10'-H, CH₃), 0.84 (s, 9'-H, CH₃), 0.83 (s, 8'-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 150.68 (C_q, C2), 103.81 (C_q, C2'), 52.17 (CH₂, C4'), 51.72 (CH₂, C5'), 50.02 (C_q, C1'), 49.02 (C_q, C7'), 44.76 (CH, C4'), 44.12 (CH₃, C2'), 39.28 (CH₃, C1'), 36.37 (CH₂, C6'), 36.26 (CH₂, C5'), 28.03 (CH₂, C3'), 19.82 (CH₃, C8'), 18.72 (CH₃, C9'), 13.60 (CH₃, C10').

MS (DEI): *m/z* (%) 234.2 (13, M⁺), 219.3 (14, M⁺-CH₃).

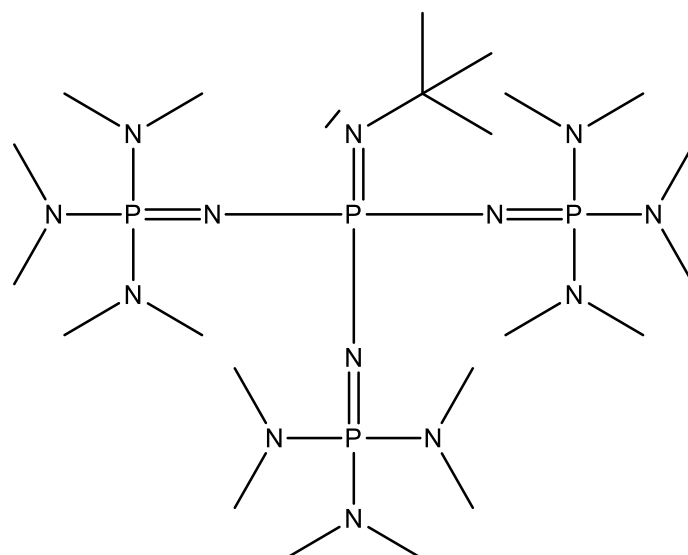
3.6.10) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (34) durch Reaktion mit „P4-Base“ (36)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten und mit Septum versehenen Schlenkkolben werden unter Lichtausschluss 2,39 g (6,62 mmol) **33** in 40 ml THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Über 15 Minuten werden 7,4 ml (7,40 mmol) einer 1M Lösung von „P4-Base“ (**35**) in n-Hexan zugetropft. Nach einer Stunde wird die Suspension auf -35 °C erwärmt. Nach drei Stunden wird das Kältebad gegen ein Natriumchlorid/Eisbad ausgetauscht und man lässt den Kolben im Eisbad über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die Suspension wird unter Stickstoff durch fraktionelle Destillation über eine 20 cm Kolonne eingeeengt. Aus dem zurückbleibenden Feststoff wird **34** bei 70 °C und einem Druck von 3×10^{-2} mbar isoliert. Während der kompletten Destillation übersteigt die Ölbad Temperatur nie 90 °C. Man erhält 1,29 g (5,48 mmol, $d \approx 2$ g/ml, 83 %) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**) als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.12 (m, 5-H, CH₂), 3.04 (m, 4-H, CH₂), 2.68 (m, 5-H, CH₂), 2.62 (s, 1^{''}-H, CH₃), 2.60 (m, 4-H, CH₂), 2.57 (m, 6[']-H, CH₂), 2.50 (s, 2^{''}-H, CH₃), 1.80 (d, $J = 14.5$ Hz, 6[']-H, CH₂), 1.71 (m, 3[']-H, CH₂), 1.61 (m, 4[']-H, CH), 1.60 (m, 5[']-H, CH₂), 1.17 (m, 3[']-H, CH₂), 1.13 (s, 10[']-H, CH₃), 0.84 (s, 9[']-H, CH₃), 0.83 (s, 8[']-H, CH₃).

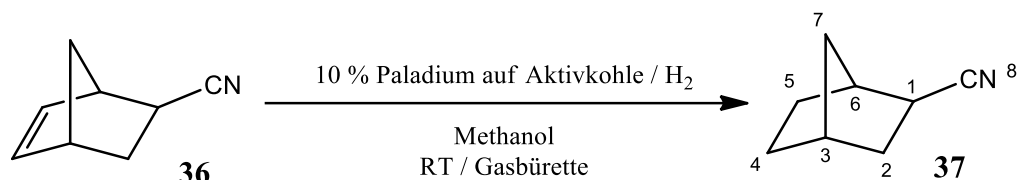
$^{13}\text{C-NMR}$ ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 150.68 (C_q, C2), 103.81 (C_q, C2'), 52.17 (CH₂, C4'), 51.72 (CH₂, C5'), 50.02 (C_q, C1'), 49.02 (C_q, C7'), 44.76 (CH, C4'), 44.12 (CH₃, C2^{''}), 39,28 (CH₃, C1^{''}), 36.37 (CH₂, C6'), 36.26 (CH₂, C5'), 28.03 (CH₂, C3'), 19.82 (CH₃, C8'), 18.72 (CH₃, C9'), 13.60 (CH₃, C10').



Schema 12: Formel der P4-Phosphazenenbase 1-*tert*-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranyliden-amino]-2 λ^5 ,4 λ^5 -catenadi(phosphazenen) (35, „P4-Base“)

3.7) Synthese von 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (41)

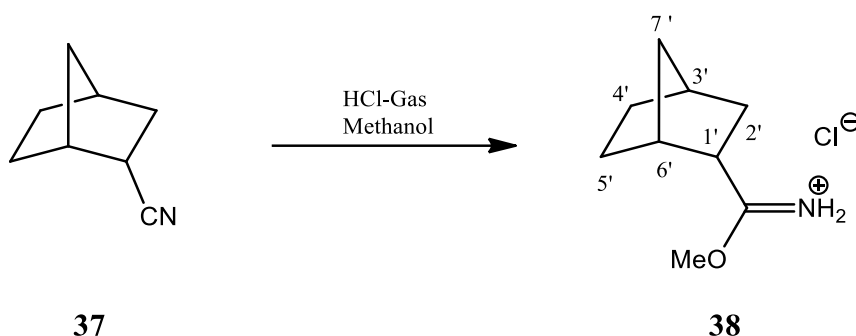
3.7.1) Norbornan-2-carbonitril (37)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem Zweihalssschlenkkolben (*Kolben I*), welcher nach dem Ausheizen an eine Gasbürette angeschlossen und mit Septum bestückt wird. Darüber hinaus wird ein weiterer ausgeheizter Schlenkkolben (*Kolben II*) benötigt. Die Apparatur wird eine Stunde mit Stickstoff gespült und der *Kolben I* wird mit 3,13 g (2,95 mmol) 10 % Palladium auf Aktivkohle und 50 ml Methanol befüllt. Die Apparatur wird dreimal mit 1 L Wasserstoff gespült. Die ganze Reaktion wird unter starkem Rühren ausgeführt. Die Gasbürette wird mit mindestens 900 ml Wasserstoff befüllt und nach Verbrauch von 600 ml Wasserstoffs immer erneut befüllt. Der erwartete Wasserstoffverbrauch liegt bei 3,58 L (160 mmol). Im *Kolben II* werden 18 g (160 mmol) (1R,4R)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonitril (**36**) in 100 ml Methanol gelöst, mit einer Spritze aufgenommen und in *Kolben I* zugespitzt. Der Wasserstoffverbrauch setzt nach ca. 5 Minuten ein und dauert circa fünf Stunden an. Da bei Raumtemperatur eine Hydrierung der Nitrilgruppe nicht stattfindet, besteht die Möglichkeit, die Reaktion auch über Nacht durchzuführen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Aktivkohle mit einer P4 Glasfritte abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bis zur Trocknung eingengt. Man erhält 16,59 g (137 mmol; 86%) Norbornan-2-carbonitril (**37**) als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 2.97 (m, 1-H, CH), 2.84 (t, J = 6.7 Hz, 6-H, CH), 2.19 (m, 3-H, CH), 1.92 (m, 4H, CH₂, Norbornyl) 1.26 (m, 4H, CH₂, Norbornyl).

3.7.2) endo/exo-Norbornan-2-imidsäure-methylester-hydrochlorid (38)



In dem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkkolben der Apparatur 1) werden 9,47 g (78,2 mmol) Norbornan-2-carbonitril (**37**) vorgelegt und mit 2,50 g (78,2 mmol, $d = 0,79 \text{ g/ml}$) wasserfreiem Methanol versetzt. Der Kolben wird in einem Eisbad auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, zur Bestimmung des Ausgangsgewichts von der Apparatur 1) getrennt und schnellst möglich gewogen. Nachdem der Kolben wieder an die Apparatur 1) angeschlossen ist, wird unter Rühren mit konz. Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff durch die Lösung geleitet. Durch regelmäßige Wiederholung des Wägevorgangs wird sichergestellt, dass sich mindestens 2,85 g (78,2 mmol) Chlorwasserstoff jedoch nicht mehr als 2,88 g (85,0 mmol) Chlorwasserstoff gelöst haben. Danach wird die Gaseinleitung beendet und der Kolben von der Apparatur getrennt. Nach 24 Stunden Kühlung auf $4 \text{ }^\circ\text{C}$ wird der entstandene, kristalline Feststoff unter Stickstoff zu einem Pulver zerrieben und zweimal mit 30 ml $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ kaltem, wasserfreiem Diethylether über eine trockene Schlenkfritte gewaschen. Das so erhaltene, weiße Pulver wird im Hochvakuum getrocknet. Man erhält Norbornan-2-imidsäure-methylester-hydrochlorid (**38**) mit einer Ausbeute von 11,8 g (66,4 mmol; 75%).

Exo -**38**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 12.30 (bs, 1H, NH_2^+), 11.49 (bs, 1H, NH_2^+), 4.28 (s, 3H, OCH_3), 3.30 (spt, $J = 5.2 \text{ Hz}$, $1'$ -H, CH), 2.96 (bt, $J = 7.0 \text{ Hz}$, $6'$ -H, CH), 2.32 (m, $3'$ -H, CH), 1.73 (m, 4H, CH_2 , Norbornyl) 1.23 (m, 4H, CH_2 , Norbornyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 182.27 (C_q), 60.73 (OCH_3), 44.88 (CH, $1'$ -C), 44.55 (CH, $6'$ -C), 37.17 (CH_2 , Norbornyl), 35.93 (CH, $3'$ -C), 31.01 (CH_2 , Norbornyl), 29.71 (CH_2 , Norbornyl), 24.43 (CH_2 , Norbornyl).

Endo-38:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 12.28 (bs, 1H, NH₂⁺), 11.38 (bs, 1H, NH₂⁺), 4.24 (s, 3H, OCH₃), 2.88 (m, 1'-H, CH), 2.51 (m, 6'-H, CH), 2.32 (m, 3'-H, CH), 1.12 – 1.56 (m, 8H, CH₂, Norbornyl).

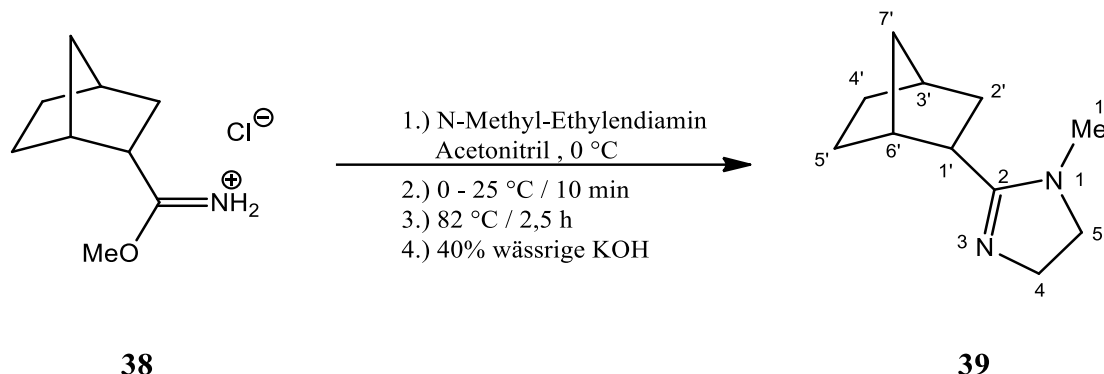
¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 181.74 (C_q), 60.69 (OCH₃), 43.03 (CH, 1'-C), 42.23 (CH, 6'-C), 40.35 (CH₂, Norbornyl), 36.91 (CH, 3'-C), 35.00 (CH₂, Norbornyl), 28.75 (CH₂, Norbornyl), 27.77 (CH₂, Norbornyl).

Endo/exo-38:

MS (ESI): *m/z* (%) 154.1213 (100, M⁺).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 56.99 %	N: 7.38 %	H: 8.50 %
	gefunden:	C: 56.99 %	N: 7.34 %	H: 8.57 %

3.7.3) 1-Methyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**39**)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem Zweihalskolben mit Septum und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. Nach dem Ausheizen wird die Apparatur mit Stickstoff gespült. In dem Zweihalskolben werden 10,1 g (53 mmol) von **38** in 60 ml trockenem Acetonitril vorgelegt und mit einem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden nun sehr langsam 3,90 g (53 mmol, d = 0,85 g/ml) wasserfreies N-Methyl-ethylendiamin mit einer Spritze zugetropft.

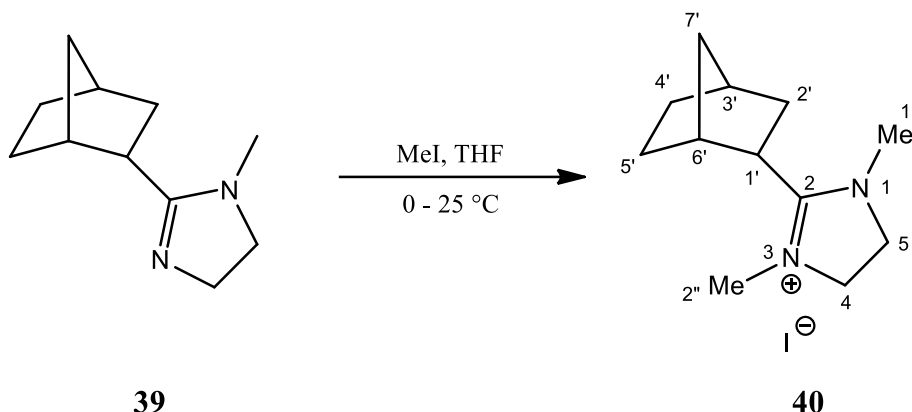
Das Eisbad wird entfernt und die Reaktion innerhalb von 10 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wird die Lösung weitere 2,5 Stunden bei 82 °C refluxiert. Nachdem die abgekühlte Lösung unter Stickstoff am Rotationsverdampfer eingengt wurde, werden 50 ml wässrige 40 prozentige KOH zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird 4mal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden 12 Stunden über festem KOH getrocknet. Das KOH wird mit einer trockenen Schlenkfritte abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei 40 °C / 80 mbar eingengt und bei 79 °C / 4,4·10⁻¹ mbar destilliert. Man erhält 8,28 g (46,5 mmol; 88%) 1-Methyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**39**) als farblose, viskose Flüssigkeit.

Endo/exo-**39**:

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.45 – 3.52 (m, 4-H, CH₂), 3.00-3.20 (m, 5 - H, CH₂), 2.76 (s, 1^{''}-H, NCH₃, exo-**39**), 2.76 (s, 1^{''}-H, NCH₃, endo-**39**), 2.49 (m, 1'-H, CH, exo-**39**), 2.44 (m, 1'-H, CH, endo-**39**), 2.31 (m, 6'-H, CH, exo-**39**), 2.24 (m, 3'-H, CH), 2.20 (m, 6'-H, CH, endo-**39**), 1.93 (m, 2H, CH₂, Norbornyl), 1.16 – 1.71 (m, 6H, CH₂, Norbornyl).

MS (ESI): *m/z* (%) 178.1469 (6, M⁺), 149.1068 (12), 111.0930 (67) 68.0613 (100).

3.7.4) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**40**)

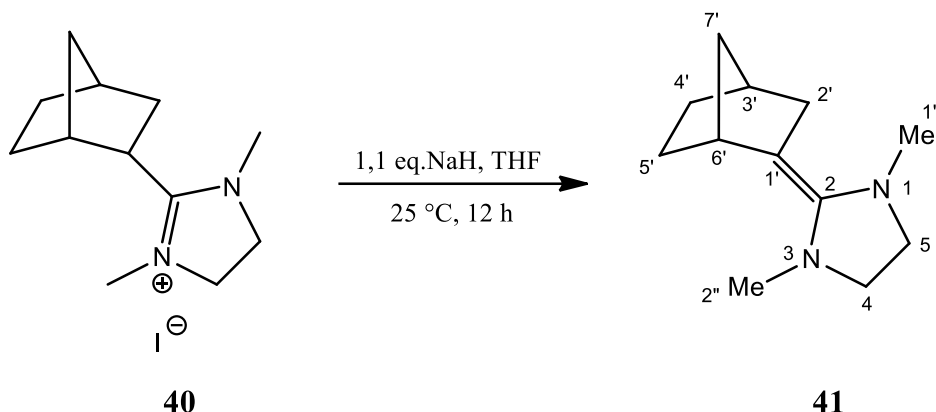


In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkcolben werden 8,29 g (46,5 mmol) **39** in 50 ml THF vorgelegt und mit einem Eisbad unter starkem Rühren auf 0 °C gekühlt. Mit Hilfe einer Spritze und eines Septums werden über einen Zeitraum von 10 Minuten 6,60 g (46,5 mmol, $d = 2,26\text{ g/ml}$) Methyljodid zugetropft. Man lässt das Eisbad über Nacht auftauen. Der suspendierte Feststoff wird mit Hilfe einer trockenen Schlenkfritte isoliert und in vacuo von Lösemittelresten befreit. Man erhält 11,7 g (36,7 mmol, 79 %) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**40**) als einen farblosen, feinkristallinen Feststoff.

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.98 (s, 4-H und 5-H, CH₂, endo-**40**), 3.93 (s, 4-H und 5-H, CH₂, exo-**40**), 3.30 (s, 6H, 1^{''}-H, NCH₃), 3.01 (t, $J = 8,4\text{ Hz}$, CH, 1'-H, Norbornyl, exo-**40**), 2.88 (m, CH, 6'-H, Norbornyl, exo-**40**), 2.79 (m, CH, 1'-H, Norbornyl, endo-**40**), 2.56 (m, CH, 6'-H, Norbornyl, endo-**40**), 2.36 (m, 1H, CH, 3'-H, Norbornyl), 2.03 (m, 2H, 2'-H, CH₂, Norbornyl, exo-**40**), 1.99 (m, 1H, 2'-H, CH₂, Norbornyl, endo-**40**), 1.96 (m, 1H, 2'-H, CH₂, Norbornyl, endo-**40**), 1.72 (m, 1H, 5'-H, CH₂, Norbornyl), 1.66 (m, 1H, 5'-H, CH₂, Norbornyl), 1.57 (m, 1H, 4'-H, CH₂, Norbornyl), 1.48 (m, 1H, 4'-H, CH₂, Norbornyl), 1.27 - 1.40 (m, 2H, 7'-H, CH₂, Norbornyl).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 170.53 (C_q, C2), 169.88 (C_q, C2), 52.19 (CH₂, C4 und C5), 52.03 (CH₂, C4 und C5), 42.05 (NCH₃, C1^{''}, C2^{''}), 41.19 (NCH₃, C1^{''}, C^{''}), 40.45 (CH₂, C2[']), 39.94 (CH₂, C2[']), 38.75 (CH, Norbornyl), 38.26 (CH, Norbornyl), 37.54 (CH₂, Norbornyl), 36.97 (CH, Norbornyl), 36.44 (CH, Norbornyl), 35.78 (CH, Norbornyl), 31.26 (CH₂, Norbornyl), 30.72 (CH₂, Norbornyl), 30.25 (CH₂, Norbornyl), 28.77 (CH₂, Norbornyl), 25.16 (CH₂, Norbornyl).

3.7.5 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (41)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkkolben werden 46,2 g (150 mmol) **40** in 200 ml THF vorgelegt. Portionsweise werden über einen Zeitraum von 10 Minuten werden insgesamt 4,00 g (166 mmol) gewaschenes Natriumhydrid zugegeben. Die Reaktion ist eine Stunde nach Ende der H₂-Entwicklung beendet. Dies ist spätestens nach 12 Stunden der Fall. Die Suspension wird unter Stickstoff am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 50 mbar eingengt. Aus dem zurückbleibenden Feststoff wird **41** bei 90 - 100 °C und 1 mbar per Destillation isoliert. Man erhält 21,9 g (121 mmol, d ≈ 2 g/ml, 81 %) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**) als farbloses Öl.

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.12 (m, 4-H, CH₂), 2.98 (m, 6'-H, CH), 2.77 (m, 5-H, CH₂), 2.68 (s, 3H, 2''-H, NCH₃), 2.61 (s, 3H, 1''-H, NCH₃), 2.59 (s, 2'-H, CH₂), 2.30 (m, 3'-H, CH), 1.87 (s, 2'-H, CH₂), 1.89 (s, 5'-H, CH₂), 1.53 (s, 5'-H, CH₂), 1.53 (s, 4'-H, CH₂), 1.26 (m, 7'-H, CH₂), 1.19 (s, 4'-H, CH₂).

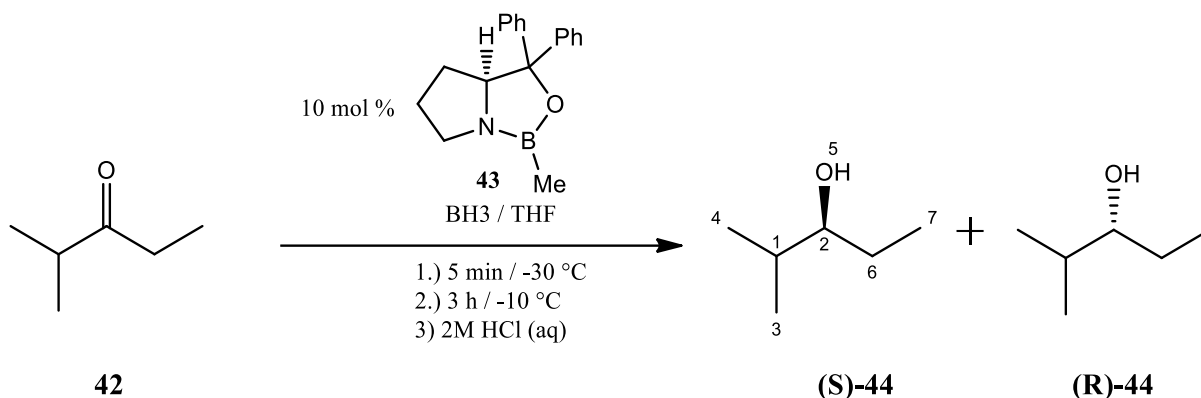
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 148.45 (C_q, 2-C2), 93.16 (C_q, C1'), 54.47 (CH₂, C4), 54.26 (CH₂, C5), 42.33 (NCH₃, C2''), 42.31 (CH, C6'), 41.00 (CH₂, C7'), 40.04 (NCH₃, C2''), 38.70 (CH₂, C2'), 38.15 (CH, C3'), 34.26 (CH₂, C5'), 29.58 (CH₂, C4').

MS (DEI): *m/z* (%) 192.162 (2, M⁺), 179.130 (4, M⁺ - CH₂), 95.085 (61, Norbornan).

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 74.95 %	N: 14.57 %	H: 10.48 %
	gefunden:	C: 74.78 %	N: 14.63 %	H: 10.49 %

3.8) Synthese von (S)-2-Methylpentan-3-yl-tosylat ((S)-45)

3.8.1) (S)-2-Methylpentan-3-ol ((S)-44) mit 46 % ee



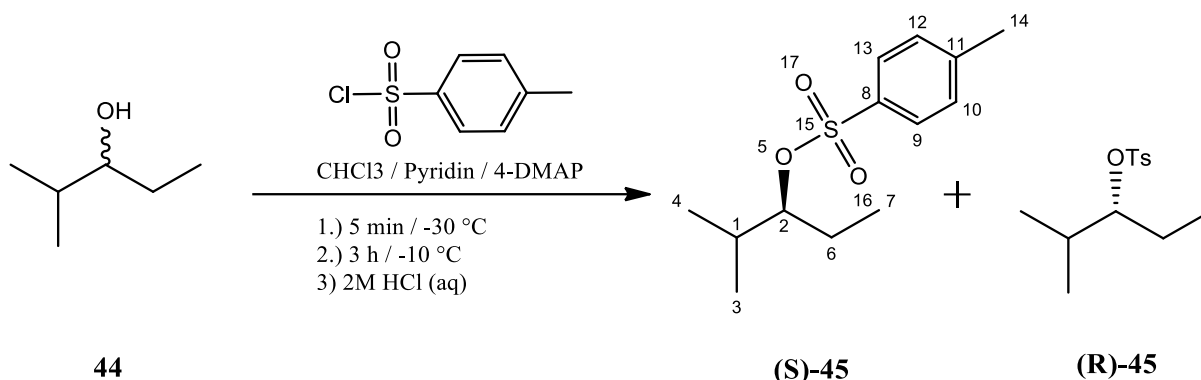
Die Syntheseapparatur besteht aus einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Zweihalsschlenkkolben mit Septum und einem Innenthermometer. In diesem Kolben werden 1,67 g (6,02 mmol) (S)-1-Methyl-3,3-diphenylhexahydroindolizino[1,2-c][1,3,2]oxazaborolidin (**43**) in 120 ml THF gelöst und 60,0 ml (60,0 mmol) 1M Boran in THF mit einer Spritze zugetropft. Die Lösung wird auf -12 °C gekühlt. Über 30 Minuten wird eine Lösung von 6,00 g (60,0 mmol; d = 0,81) 2-Methylpentan-3-on (**42**) in 10 ml THF zugetropft. Nach 4 Stunden bei -10 °C wird die Reaktionslösung mit 250 ml -10 °C kalter 2M wässriger Salzsäure versetzt und 4 mal mit 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit konzentrierter wässriger Natriumchlorid Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 80 mbar wird **44** durch fraktionierte Destillation über eine 20 cm Kolonne bei 105 – 113 °C und Raumdruck isoliert. Man erhält 5,70 g (56 mmol, 93 %) 2-Methylpentan-3-ol (**44**) als farbloses Öl.

Das Enantiomerenverhältnis wird durch Synthese und Analyse der (R)-Mosher-Ester von **44** ermittelt (siehe 3.12.6). Der Enantiomerenüberschuss von (S)-2-Methylpentan-3-ol ((S)-**44**) liegt bei 46 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 3.25 (dt, J = 8.5 Hz, J = 3.9 Hz, 2-H, CH), 1.62 (m, 1-H, CH), 1.50 (m, 6-H, CH₂), 1.38 (m, 6-H, CH₂), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 7-H, CH₃), 0.91 (d, J = 2.2 Hz, 3-H, CH₃), 0.88 (d, J = 2,4 Hz, 4-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 78.13 (CH, C2), 33.04 (CH, C1), 28.89 (CH₂, C6), 18.87 (CH₃, C3), 17.06 (CH₃, C4), 10.25 (CH₃, C7).

3.8.2) (S)-2-Methylpentan-3-yl-tosylat ((S)-45) mit 46 % ee



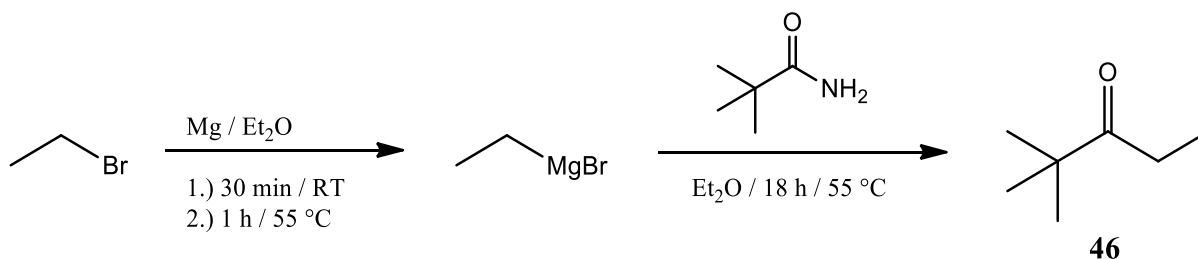
In einem ausgeheizten, mit Stickstoff beschickten und mit Septum versehenem Schlenkkolben werden 7,30 g (38,3 mmol) para-Toluol-sulfonyl-chlorid in 16 ml Chloroform gelöst und mit 4,40 g (41,2 mmol) **44** versetzt. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt. Unter starkem Rühren wird langsam eine Lösung von 85 mg (1 mmol) 4-(Dimethylamino)-pyridin in 6,01 g (72,0 mmol) Pyridin zugetropft. 5 Stunden nach Beendigung des Zutropfens wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden gerührt. In einem Scheidetrichter werden 30,5 g Eis und 10,7 ml konzentrierte wässrige Salzsäure vor gelegt. Die Reaktionslösung wird in den Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wird isoliert, 6 mal mit destilliertem Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösemittel bei 35°C und 5 mbar am Rotationsverdampfer entfernt. Das farblose Öl wird in *iso*-Hexan aufgenommen und per Säulenchromatographie (Ethylacetat : *iso*-Hexan 1:3) isoliert. Nach dem Entfernen des Lösemittels *in vacuo* erhält man 8,47 g (33 mmol, 87 %) (S)-2-Methylpentan-3-yl-tosylat ((S)-**45**) als farbloses hochviskoses Öl. Die Enantiomerenreinheit entspricht der des Edukts **44** (46 % ee).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) 8.00 (m, 9-H, 13-H, CH), 7.67 (m, 10-H, 12-H, CH), 4.57(dt, $J = 6.9$ Hz, $J = 5.1$ Hz, 2-H, CH), 2.60 (s, 14-H, CH_3), 2.06 (m, 1-H, CH), 1.74 (m, 1H, 6-H, CH_2), 1.46 (m, 6-H, CH_2), 0.97 (d, $J = 6.9$ Hz, 3-H, 4-H, CH_3), 0.96 (t, $J = 7.4$ Hz, 7-H, CH_3).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 144.96 (Cq, C11), 136.07 (Cq, C8), 130.19 (CH, C10, C12), 127.79 (CH, C9, C13), 90.17 (CH, C2), 30.77 (CH, C1), 23.74 (CH₂, C6), 17.55 (CH₃, C3), 17.10 (CH₃, C4), 9.04 (CH₃, C7).

3.9) Synthese von (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-48)

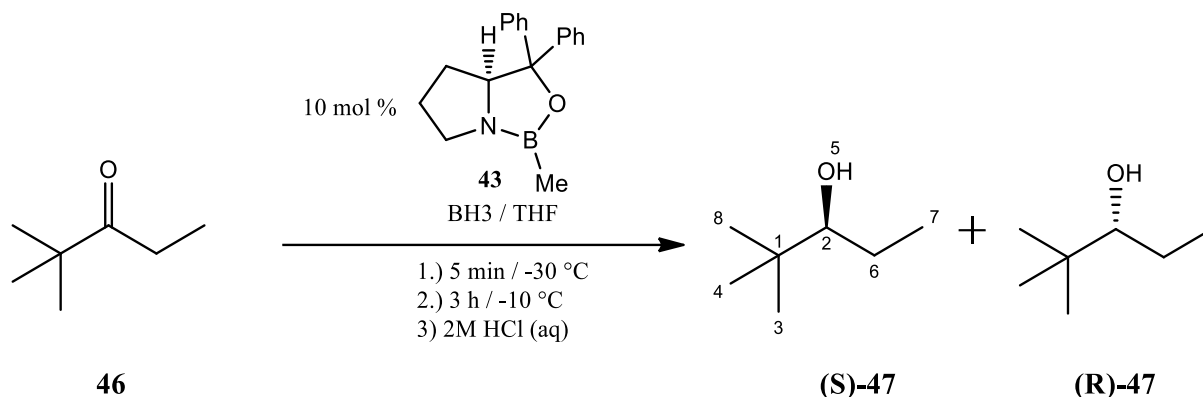
3.9.1) 2,2-Dimethylpentan-3-on (46)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Zweihalsschlenkkolben mit Tropftrichter und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. Im Schlenkkolben werden 36,0 g (1,48 mmol) Magnesiumspäne in 300 ml trockenem Diethylether vorgelegt. Der Tropftrichter wird mit 161,3 g (1,48 mol) Etylbromid und 50 ml trockenem Diethylether befüllt. Der Inhalt des Tropftrichters wird unter starkem Rühren so langsam in den Kolben getropft, dass der Diethylether leicht refluxiert. Nach Beendigung des Zutropfens wird die Suspension eine Stunde bei 55 °C refluxiert. Nach dem Abkühlen der Lösung werden portionsweise über eine Stunde verteilt 37,2 g (360 mmol) Trimethylacetamid zugegeben. Es kommt zu einer starken Gasentwicklung. Nach Abklingen der Reaktion wird die Lösung weitere 12 Stunden bei 55 °C refluxiert. Anschließend wird die Lösung erst mit 500 g Eis, und dann mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt, dass sich alle verbleibenden Magnesiumspäne lösen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird viermal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit destilliertem Wasser und einmal mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat Lösung gewaschen und über Kalziumchlorid getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösemittel *in vacuo* entfernt. Das Produkt wird bei 110 mbar und 60 °C durch fraktionelle Destillation isoliert. Die Ölbadtemperatur betrug hierbei 85 °C. Man erhält 2,2-Dimethylpentan-3-on (**46**) 28,8 g (252 mmol, 70 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm) 2.48 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 1.11 (s, 9H, *tert*-Butyl, CH₃), 0.99 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃)

3.9.2) (S)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((S)-47) mit 80 % ee



Die Syntheseapparatur besteht aus einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Zweihalsschlenkkolben mit Septum und einem Innenthermometer. In diesem Kolben werden 6,35 g (22,8 mmol) (S)-1-Methyl-3,3-diphenylhexahydropyrrolo[1,2-c][1,3,2]oxazaborolidin (**43**) in 120 ml THF gelöst und 226 ml (226 mmol) 1M Boran in THF mit einer Spritze zugetropft. Die Lösung wird auf -12 °C gekühlt. Über 2 Stunden werden 25,6 g (226 mmol) **46** zugetropft. Nach 2 Stunden bei -10 °C wird die Reaktionslösung mit 800 ml -10 °C kalter 2M wässriger Salzsäure versetzt und 5 mal mit 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit konzentrierter wässriger Natriumchlorid Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 80 mbar wird der Rückstand bei 120 mbar und 90 °C im Ölbad destilliert. Die Fraktion mit einer Übergangstemperatur zwischen 65 °C und 80 °C aus der ersten Destillation wird durch eine zweite, fraktionierte Destillation über eine 20 cm Kolonne bei 118 mbar und einer Ölbad Temperatur von 85 °C gereinigt. Man erhält die Produktfraktion als letzte Fraktion bei einer Übergangstemperatur von 78,9 °C bis 79,8 °C. Die Vorfraktionen enthalten Butanol welches durch Reduktion von THF mit Boran gebildet wird.

Man erhält 16,3 g (140 mmol, 62 %) 2,2-Dimethylpentan-3-ol (**47**) als farbloses Öl.

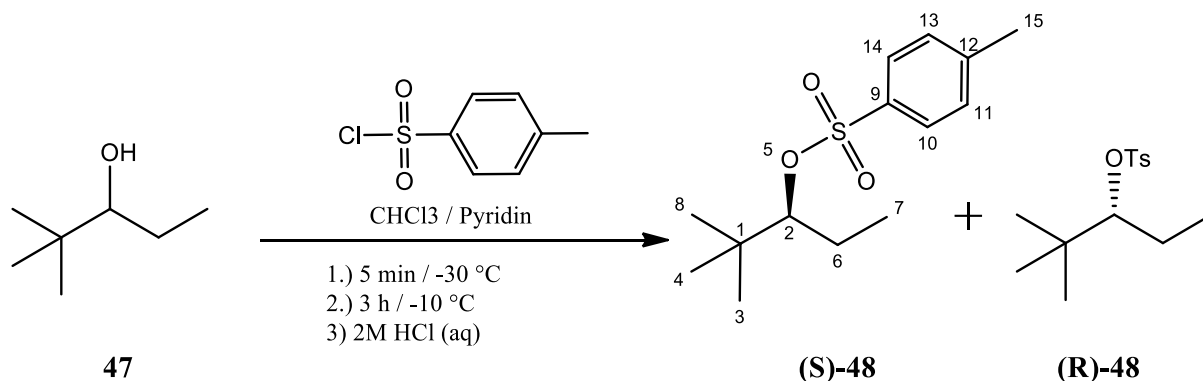
Das Enantiomerenverhältnis wird durch Synthese und Analyse der (R)-Mosher-Ester von **47** ermittelt (siehe **3.12.7**). Der Enantiomerenüberschuss von (S)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((S)-**47**) liegt bei 80 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 3.07 (dd, J = 10.5 Hz, J = 2.0 Hz, 2-H, CH), 1.58 (dq, J = 7.4 Hz, 2.0 Hz, 5-H, CH₂), 1.21 (m, 5-H, CH₂), 0.98 (t, J = 7.4 Hz, 7-H, CH₃), 0.87 (s, 3-H, 4-H, 8-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 81.71 (CH, C2), 34.94 (C_q, C1), 25.70 (CH₃, C3, C4, C8), 24.24 (CH₂, C6), 11.58 (CH₃, C7).

MS (DEI): *m/z* (%) 116.11 (0.03, M⁺), 115.11 (0.12, M⁺ - H), 101.09 (2.88, C₆H₁₃O), 87.02 (30.73, C₇H₃), 59.05 (100, C₃H₇O).

3.9.3) (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-48) mit 80 % ee



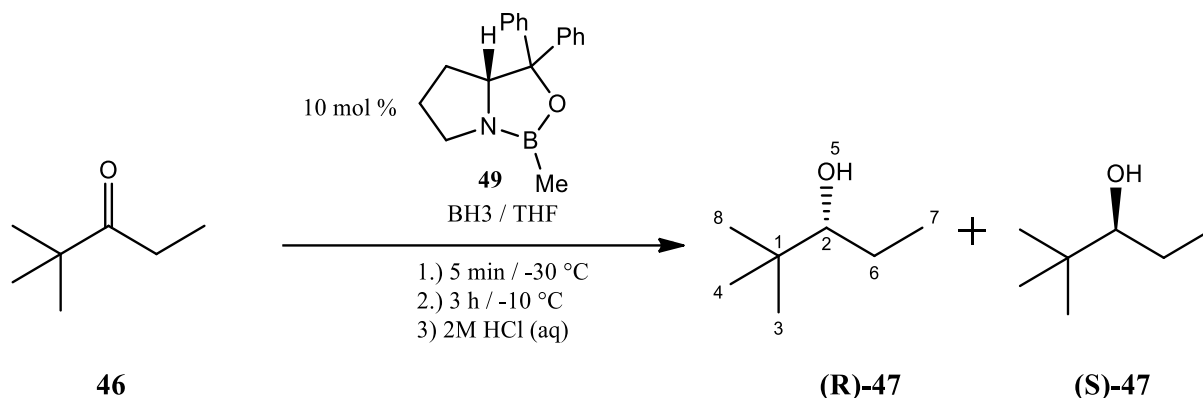
In einem ausgeheizten, mit Stickstoff beschickten und mit Septum versehenem Schlenkcolben werden 8,00 g (42,0 mmol) para-Toluol-sulfonyl-chlorid in 16 ml Chloroform gelöst und mit 5,92 g (51,0 mmol) **47** versetzt. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden 6,75 g (84,0 mmol) Pyridin zugetropft. 1 Stunde nach Beendigung des Zutropfens wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden gerührt. In einem Scheidetrichter werden 36,9 g Eis und 12,0 ml konzentrierte wässrige Salzsäure vorgelegt. Die Reaktionslösung wird in den Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wird isoliert, zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und dann erneut auf 36,9 g Eis und 12,0 ml konzentrierte wässrige Salzsäure gegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt. Die organische Phase wird viermal mit destilliertem Wasser und einmal mit konzentrierter wässriger Natriumchlorid Lösung gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösemittel unter Schutzgas bei 35 °C und 5 mbar am Rotationsverdampfer entfernt. Das hochviskose Öl verbleibt unter ständiger Bewegung weitere 2,5 Stunden bei 35 °C und 5 mbar am Rotationsverdampfer. Das Produkt kristallisiert bei -20 °C über Nacht aus. Man erhält 10,1 g (37,2 mmol, 89 %) (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-48) als farblose Kristalle. Die Enantiomerenreinheit entspricht der des Edukts **47** (80 % ee).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 7.78 (d, J = 8.6 Hz, 10-H, 14-H, CH), 7.28 (d, J = 8.6 Hz, 11-H, 13-H, CH), 4.37 (dd, J = 8.6 Hz, J = 3.3 Hz, 2-H, CH), 2.42 (s, 15-H, CH₃), 1.68 (m, 6-H, CH₂), 1.56 (m, 6-H, CH₂), 0.89 (t, J = 7.4 Hz, 7-H, CH₃), 0.87 (s, 3-H, 4-H, 8-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 143.98 (C_q, C12), 135.39 (C_q, C9), 129.48 (CH, C11, C13), 127.44 (CH, C10, C14), 94.58 (CH, C2), 35.33 (C_q, C1), 26.24 (CH₃, C3, C4, C8), 23.66 (CH₂, C6), 21.54 (CH₃, C15), 11.53 (CH₃, C7).

3.10) Synthese von (R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((R)-48)

3.10.1) (R)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((R)-47) mit 76 % ee



Die Syntheseapparatur besteht aus einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Zweihalsschlenkkolben mit Septum und einem Innenthermometer. In diesem Kolben werden 4,37 g (15,7 mmol) (R)-1-Methyl-3,3-diphenylhexahydropyrrolo[1,2-c][1,3,2]oxazaborolidin (**49**) in 85 ml THF gelöst und 156 ml (156 mmol) 1M Boran in THF mit einer Spritze zugetropft. Die Lösung wird auf -12 °C gekühlt. Über 2 Stunden werden 17,6 g (156 mmol) **46** zugetropft. Nach weiteren 2 Stunden bei -10 °C wird die Reaktionslösung mit 600 ml -10 °C kalter 2M wässriger Salzsäure versetzt und 5 mal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit konzentrierter wässriger Natriumchlorid Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer bei 40 °C und 80 mbar wird der Rückstand bei 120 mbar und 90 °C im Ölbad destilliert. Die Fraktion mit einer Übergangstemperatur zwischen 65 °C und 80 °C aus der ersten Destillation wird durch eine zweite, fraktionierte Destillation über eine 20 cm Kolonne bei 118 mbar und einer Ölbad Temperatur von 85 °C gereinigt. Man erhält die Produktfraktion als letzte Fraktion bei einer Übergangstemperatur von 78,9 °C bis 79,8 °C. Die Vorfraktionen enthalten n-Butanol welches durch Reduktion von THF mit Boran gebildet wird.

Man erhält 11,6 g (99,6 mmol, 64 %) 2,2-Dimethylpentan-3-ol (**47**) als farbloses Öl.

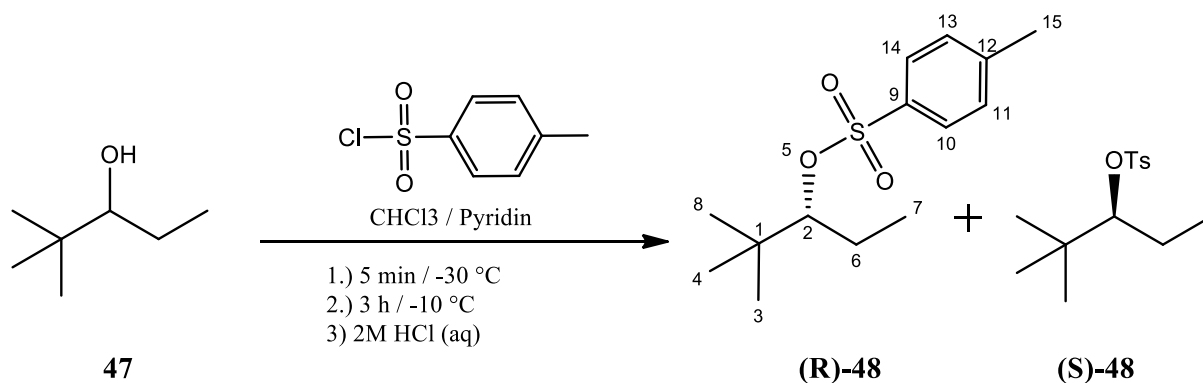
Das Enantiomerenverhältnis wird durch Synthese und Analyse der (R)-Mosher-Ester von **47** ermittelt (siehe **3.12.8**). Der Enantiomerenüberschuss von (R)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((R)-**47**) liegt bei 76 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 3.07 (dd, J = 10.5 Hz, J = 1.9 Hz, 2-H, CH), 1.59 (dq, J = 7.4 Hz, 1.9 Hz, 5-H, CH₂), 1.22 (m, 5-H, CH₂), 0.98 (t, J = 7.4 Hz, 7-H, CH₃), 0.87 (s, 3-H, 4-H, 8-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 81.70 (CH, C2), 34.94 (C_q, C1), 25.70 (CH₃, C3, C4, C8), 24.23 (CH₂, C6), 11.58 (CH₃, C7).

MS (DEI): *m/z* (%) 116.11 (0.03, M⁺), 115.11 (0.13, M⁺ - H), 101.09 (2.86, C₆H₁₃O), 87.03 (30.8, C₇H₃), 59.04 (100, C₃H₇O).

3.10.2) (R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((R)-**48**) mit 76 % ee



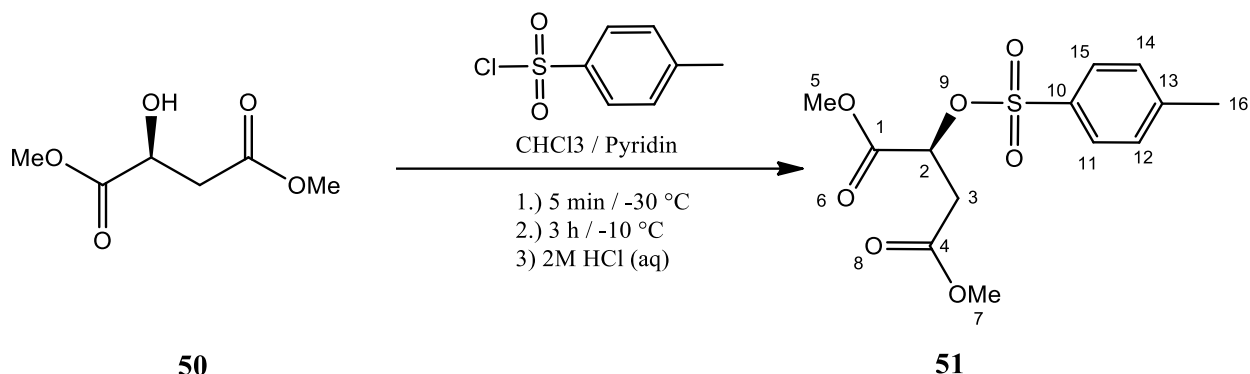
In einem ausgeheizten, mit Stickstoff beschickten und mit Septum versehenem Schlenkcolben werden 8,00 g (42,0 mmol) para-Toluol-sulfonyl-chlorid in 16 ml Chloroform gelöst und mit 5,92 g (51,0 mmol) **47** versetzt. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt. Unter starkem Rühren werden 6,75 g (84,0 mmol) Pyridin zugetropft. 1 Stunde nach Beendigung des Zutropfens wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden gerührt. In einem Scheidetrichter werden 36,9 g Eis und 12,0 ml konzentrierte wässrige Salzsäure vorgelegt. Die

Reaktionslösung wird in den Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wird isoliert, zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und dann erneut auf 36,9 g Eis und 12,0 ml konzentrierte wässrige Salzsäure gegeben. Die wässrige Phase wird abgetrennt. Die organische Phase wird viermal mit destilliertem Wasser und einmal mit konzentrierter wässriger Natriumchlorid Lösung gewaschen. Sie wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösemittel unter Schutzgas bei 35 °C und 5 mbar am Rotationsverdampfer entfernt. Das hochviskose Öl verbleibt unter ständiger Bewegung weitere 2,5 Stunden bei 35 °C und 5 mbar am Rotationsverdampfer. Das Produkt kristallisiert bei -20 °C über Nacht aus. Man erhält 10,1 g (37,2 mmol, 89 %) (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yltosylat ((S)-**48**) als farblose Kristalle. Die Enantiomerenreinheit entspricht der des Edukts **47** (80 % ee).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 7.78 (d, J = 8.6 Hz, 10-H, 14-H, CH), 7.28 (d, J = 8.6 Hz, 11-H, 13-H, CH), 4.37 (dd, J = 8.6 Hz, J = 3.3 Hz, 2-H, CH), 2.42 (s, 15-H, CH₃), 1.68 (m, 6-H, CH₂), 1.56 (m, 6-H, CH₂), 0.89 (t, J = 7.4 Hz, 7-H, CH₃), 0.87 (s, 3-H, 4-H, 8-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 143.98 (C_q, C12), 135.39 (C_q, C9), 129.48 (CH, C11, C13), 127.44 (CH, C10, C14), 94.58 (CH, C2), 35.33 (C_q, C1), 26.24 (CH₃, C3, C4, C8), 23.66 (CH₂, C6), 21.54 (CH₃, C15), 11.53 (CH₃, C7).

3.11) Synthese von (S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**)



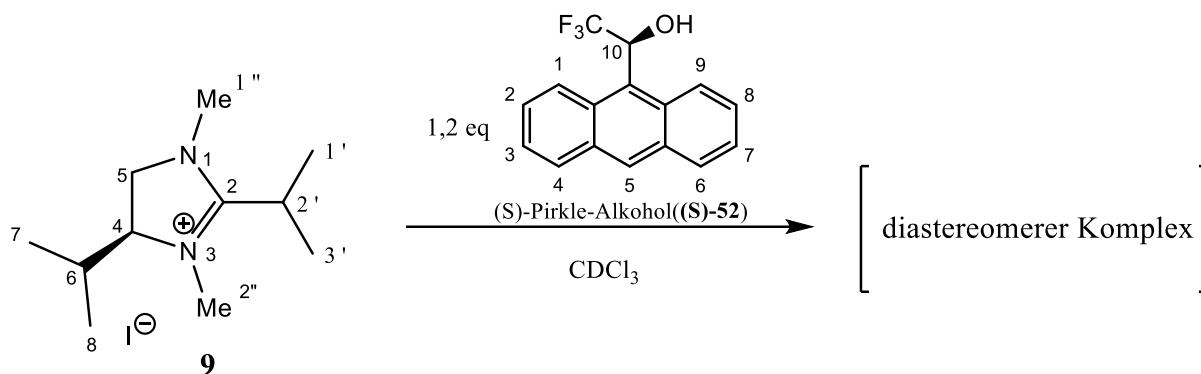
In einem ausgeheizten, mit Stickstoff beschickten und mit Septum versehenem Schlenkkolben werden 23,9 g (125 mmol) para-Toluol-sulfonyl-chlorid in 50 ml Chloroform gelöst und mit 24,4 g (151 mmol) **50** versetzt. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt. Unter starkem Rühren werden 19,8 g (250 mmol) Pyridin zugetropft. Eine Stunde nach Beendigung des Zutropfens wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 Stunden gerührt. In einem Scheidetrichter werden 100g Eis und 3,5 ml konzentrierte wässrige Salzsäure vorgelegt. Die Reaktionslösung wird in den Scheidetrichter überführt, viermal mit destilliertem Wasser und einmal mit konzentrierter wässriger Natriumchlorid Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösemittel unter Schutzgas bei 35°C und 5 mbar am Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein gelbes hochviskoses Öl zurück. Das Öl wird in *iso*-Hexan aufgenommen und per Säulenchromatographie isoliert. Hierzu werden erst 800 ml einer 20 : 80 Mischung von Ethylacetat : *iso*-Hexan verwendet. Anschließend wird auf eine 20 : 80 Mischung von Ethylacetat : *iso*-Hexan gewechselt. Mit der zweiten Mischung wird die Produktfraktion isoliert. Nach dem Entfernen des Lösemittels *in vacuo* erhält man 8,47 g (33 mmol, 84 %) (S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**) als farbloses hochviskoses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 8.01 (d, $J = 8.5$ Hz, 11-H, 15-H, CH), 7.69 (d, $J = 8.6$ Hz, 12-H, 14-H, CH), 5.46 (t, $J = 5.7$ Hz, 2-H, CH), 3.85 (s, 5-H, CH_3), 3.72 (s, 7-H, CH_3), 3.13 (d, $J = 5.7$ Hz, 3-H, CH_2), 2.62 (s, 16-H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) 168.97 (C_q , C1), 168.07 (C_q , C4), 145.88 (C_q , C13), 133.34 (C_q , C10), 130.34 (CH, C12, C14), 128.19 (CH, C11, C15), 74.40 (CH, C2), 52.61 (CH_3 , C7), 51.84 (CH_3 , C5), 36.88 (CH_2 , C3), 20.93 (CH_3 , C16).

3.12) Reaktionen zur NMR-Analyse chiraler Substanzen

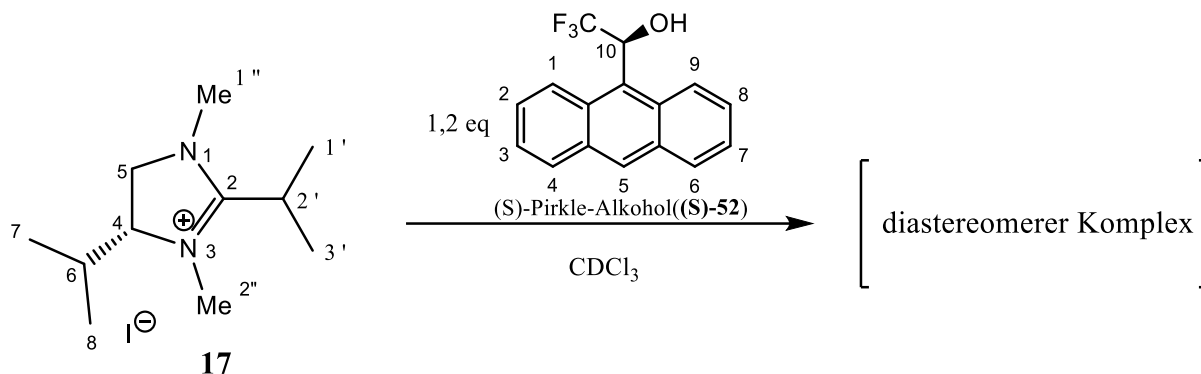
3.12.1) Komplexierung von (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**9**) mit (S)-Pirkle-Alkohol ((S)-**52**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 8,7 mg (28 μ mol) (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**9**), in 0,75 ml CDCl₃ aufgenommen und mit 7,8 mg (28 μ mol) (S)-1-(Anthracen-9-yl)-2,2,2-trifluorethanol ((S)-**52**, (S)-Pirkle-Alkohol) versetzt. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und nach 2 Stunden per NMR-Spektroskopie analysiert

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.96 (m, Pirkle 1-H, Pirkle 9-H, CH), 8.48 (s, Pirkle 5-H, CH), 8.20 (m, Pirkle 3-H, Pirkle 7-H, CH), 7.97 (d, $J = 8.2$ Hz, Pirkle 4-H, Pirkle 6-H, CH), 7.43 (t, $J = 6.6$ Hz, Pirkle 2-H, Pirkle 8-H, CH), 6.75 (q, $J = 8.2$ Hz, Pirkle 10-H, CH), 4.09 (m, 4-H, CH), 4.02 (q, $J = 8.2$ Hz, 2'-H, CH), 3.20 (dd, $J = 10.4$ Hz, $J = 6.6$ Hz, 5-H, CH₂), 3.02 (s, 2'-H, CH₃), 3.00 (m, 5-H, CH₂), 2.98 (s, 1'-H, CH₃), 2.00 (m, 6-H, CH), 1.28 (dd, $J = 7.1$ Hz, $J = 3.8$ Hz, 1'-H, 3'-H, CH₃), 0.76 (d, $J = 6.6$ Hz, 7-H, 8-H, CH₃), 0.69 (d, $J = 6.6$ Hz, 7-H, 8-H, CH₃).

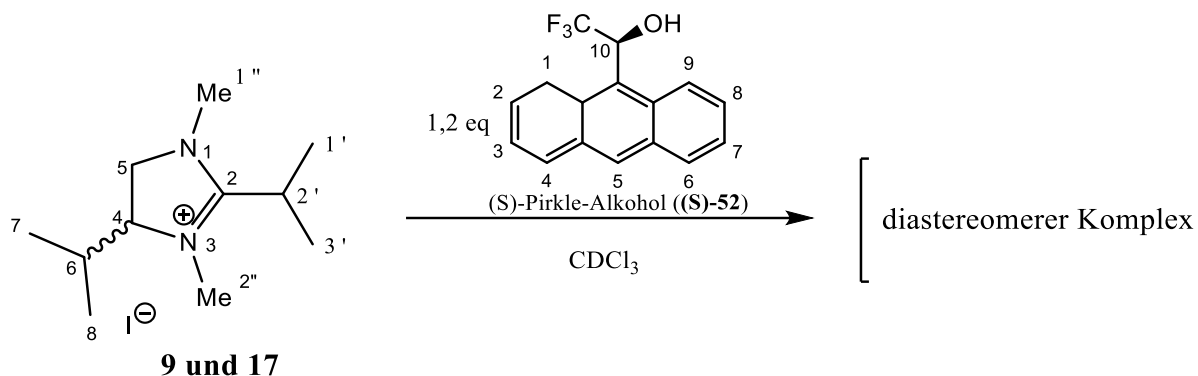
3.12.2) Komplexierung von (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (17) mit (S)-Pirkle-Alkohol ((S)-52)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 6,0 mg (19,3 μmol) (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolium-iodid (**17**), in 0,75 ml CDCl_3 aufgenommen und mit 5,4 mg (19,5 μmol) (S)-1-(Anthracen-9-yl)-2,2,2-trifluorethanol ((S)-**52**, (S)-Pirkle-Alkohol) versetzt. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und nach 2 Stunden per NMR-Spektroskopie analysiert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ (ppm) 8.96 (m, Pirkle 1-H, Pirkle 9-H, CH), 8.49 (s, Pirkle 5-H, CH), 8.21 (m, Pirkle 3-H, Pirkle 7-H, CH), 7.99 (d, $J = 8.2$ Hz, Pirkle 4-H, Pirkle 6-H, CH), 7.45 (t, $J = 6.6$ Hz, Pirkle 2-H, Pirkle 8-H, CH), 6.75 (q, $J = 8.2$ Hz, Pirkle 10-H, CH), 4.08 (m, 4-H, CH), 4.04 (q, $J = 8.5$ Hz, 2'-H, CH), 3.20 (dd, $J = 9.8$ Hz, $J = 5.8$ Hz, 5-H, CH_2), 3.02 (s, 2''-H, CH_3), 3.00 (m, 5-H, CH_2), 2.99 (s, 1''-H, CH_3), 1.99 (m, 6-H, CH), 1.29 (dd, $J = 7.4$ Hz, $J = 5.8$ Hz, 1'-H, 3'-H, CH_3), 0.74 (d, $J = 6.6$ Hz, 7-H, 8-H, CH_3), 0.69 (d, $J = 6.6$ Hz, 7-H, 8-H, CH_3).

3.12.3) Komplexierung des künstlichen Razemates von (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (9**) und (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**17**) mit (S)-Pirkle-Alkohol ((S)-**52**)**



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 6,0 mg (19,3 μmol) (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**9**) und 7,0 mg (22,5 μmol) (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**17**) zu einem künstlichen Razemat vermischt und in 0,75 ml CDCl_3 aufgenommen. Die Lösung wird mit 11,6 mg (42 μmol) (S)-1-(Anthracen-9-yl)-2,2,2-trifluorethanol ((S)-**52**, (S)-Pirkle-Alkohol) versetzt. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und nach 2 Stunden per NMR-Spektroskopie analysiert.

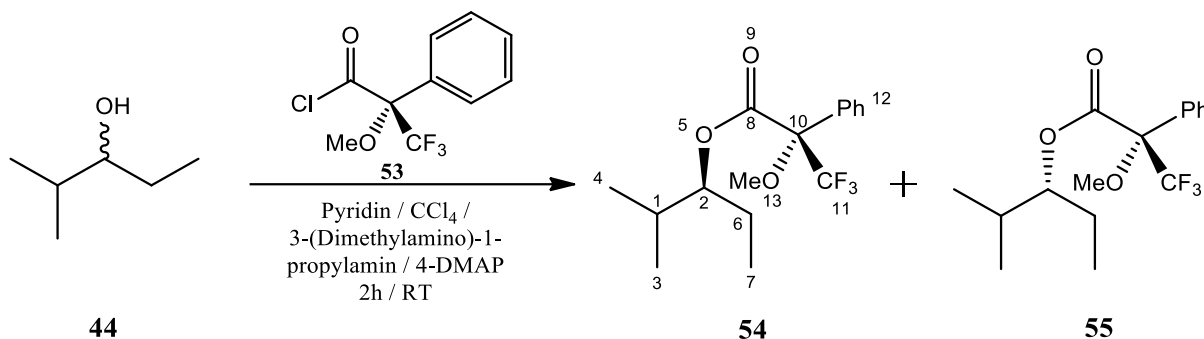
(S)-(S)-Komplex aus **9** und (S)-**52** (Integral: 46 %):

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ (ppm) 8.97 (m, Pirkle 1-H, Pirkle 9-H, CH), 8.46 (s, Pirkle 5-H, CH), 8.21 (m, Pirkle 3-H, Pirkle 7-H, CH), 7.95 (d, $J = 8.2$ Hz, Pirkle 4-H, Pirkle 6-H, CH), 7.43 (t, $J = 6.6$ Hz, Pirkle 2-H, Pirkle 8-H, CH), 6.78 (q, $J = 8.2$ Hz, Pirkle 10-H, CH), 4.10 (m, 4-H, CH), 4.019 (q, $J = 8.2$ Hz, 2'-H, CH), 3.20 (dd, $J = 10.4$ Hz, $J = 6.6$ Hz, 5-H, CH_2), 3.020 (s, 2''-H, CH_3), 3.00 (m, 5-H, CH_2), 2.981 (s, 1''-H, CH_3), 1.99 (m, 6-H, CH), 1.29 (dd, $J = 7.1$ Hz, $J = 3.8$ Hz, 1'-H, 3'-H, CH_3), 0.759 (d, $J = 6.6$ Hz, 7-H, 8-H, CH_3), 0.685 (d, $J = 6.6$ Hz, 7-H, 8-H, CH_3).

(R)-(S)-Komplex aus **17** und (S)-**52** (Integral: 54 %):

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 8.97 (m, Pirkle 1-H, Pirkle 9-H, CH), 8.46 (s, Pirkle 5-H, CH), 8.21 (m, Pirkle 3-H, Pirkle 7-H, CH), 7.95 (d, J = 8.2 Hz, Pirkle 4-H, Pirkle 6-H, CH), 7.43 (t, J = 6.6 Hz, Pirkle 2-H, Pirkle 8-H, CH), 6.78 (q, J = 8.2 Hz, Pirkle 10-H, CH), 4.10 (m, 4-H, CH), 4.039 (q, J = 8.5 Hz, 2'-H, CH), 3.20 (dd, J = 9.8 Hz, J = 5.8 Hz, 5-H, CH₂), 3.020 (s, 2''-H, CH₃), 3.00 (m, 5-H, CH₂), 2.981 (s, 1''-H, CH₃), 1.99 (m, 6-H, CH), 1.29 (dd, J = 7.4 Hz, J = 5.8 Hz, 1'-H, 3'-H, CH₃), 0.744 (d, J = 6.6 Hz, 7-H, 8-H, CH₃), 0.685 (d, J = 6.6 Hz, 7-H, 8-H, CH₃).

3.12.4) Synthese und Analyse des (S)-Mosher-Esters der Mischung (S)-2-Methylpentan-3-ol ((S)-44) und (R)-2-Methylpentan-3-ol ((R)-44) aus 3.8.1



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkrohr werden 30,0 mg (0,20 mmol) (R)-(-)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylacetylchlorid (**53**) und 1,0 mg (8 μ mol) 4-(Dimethylamino)-pyridin in 450 μ l Pyridin und 450 μ l Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 15,3 mg (0,16 mmol) **44** versetzt. Nach ungefähr zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur beginnt kristallines Pyridinium-hydrochlorid auszufallen. Weitere 15 min später wird die Lösung mit 30 mg (0,29 mmol) 3-(Dimethylamino)-1-propylamin versetzt und weitere 10 Minuten gerührt. Die Lösung wird mit 1 ml Diethylether versetzt und der Reihenfolge nach mit je 20 ml 2M eisgekühlter wässriger Salzsäure, gesättigter wässriger Natriumcarbonat Lösung und gesättigter wässriger Natriumchlorid Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingedunstet, dreimal mit je 1,5 ml Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und erneut eingedunstet. Man erhält (S)-(S)-2-Methylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**54**) und (S)-(R)-2-Methylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**55**) als hellgelben kristallinen Feststoff. Dieser wird in 0,6 ml CDCl_3 aufgenommen und einer NMR-Analyse unterworfen. Diese ergibt ein Enantiomerenverhältnis von 73 % **54** zu 27 % **55** (46 % ee).

(S)-(S)-2-Methylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**54**)

(Integral: 73 %):

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) 7.57 (m, 2H, ortho-Phenyl, CH), 7.42 (m, 3H, meta-, para-Phenyl, CH), 4.93 (ddd, $J = 12.4$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 2-H, CH), 3.58 (m, 13-H, CH_3), 1.96 (m, 1-H, CH), 1.68 (m, 6-H, CH_2), 1.31 (m, 6-H, CH_2), 0.89 (m, 3-H, 4-H, 7-H, CH_3).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 166.48 (C_q, C8), 132.39 (C_q, ipso-Phenyl), 129.45 (CH, metha-Phenyl), 128.37 (CH, para-Phenyl), 128.27 (CH, ortho-Phenyl), 127.42 (tq, J = 8.7 Hz, J = 1.68 Hz, C_q, C11), 84.33 (C_q, C10), 83.14 (CH, C2), 55.37 (m, CH₃, C13), 30.30 (CH, C1), 23.31 (CH₂, C6), 17.48 (CH₃, C3), 13.51 (CH₃, C4), 9.79 (CH₃, C7).

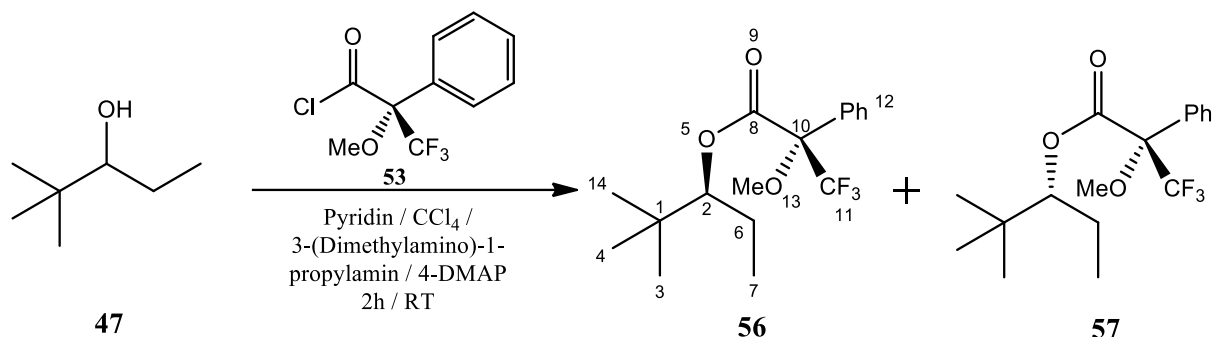
(S)-(R)-2-Methylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**55**)

(Integral: 27 %):

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 7.57 (m, 2H, ortho-Phenyl, CH), 7.42 (m, 3H, metha-, para-Phenyl, CH), 5.38 (m, 2-H, CH), 3.58 (m, 13-H, CH₃), 1.96 (m, 1-H, CH), 1.68 (m, 6-H, CH₂), 1.31 (m, 6-H, CH₂), 0.89 (m, 3-H, 4-H, 7-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 166.39 (C_q, C8), 132.50 (C_q, ipso-Phenyl), 129.54 (CH, para-Phenyl), 129.47 (CH, metha-Phenyl), 128.29 (CH, ortho-Phenyl), 127.43 (tq, J = 8.7 Hz, J = 1.68 Hz, C_q, C11), 84.49 (C_q, C10), 83.21 (CH, C2), 55.37 (m, CH₃, C13), 30.53 (CH, C1), 23.62 (CH₂, C6), 17.05 (CH₃, C3), 14.10 (CH₃, C4), 9.54 (CH₃, C7).

3.12.5) Synthese und Analyse des (S)-Mosher-Esters der Mischung (S)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((S)-47) und (R)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((R)-47) aus 3.9.



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkrohr werden 30,0 mg (0,20 mmol) (R)-(-)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylacetylchlorid (**53**) und 1,0 mg (8 μ mol) 4-(Dimethylamino)-pyridin in 450 μ l Pyridin und 450 μ l Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 18,6 mg (0,16 mmol) **47** versetzt. Nach ungefähr zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur beginnt kristallines Pyridinium-hydrochlorid auszufallen. Weitere 15 min später wird die Lösung mit 30 mg (0,29 mmol) 3-(Dimethylamino)-1-propylamin versetzt und weitere 10 Minuten gerührt. Die Lösung wird mit 1 ml Diethylether versetzt und der Reihenfolge nach mit je 20 ml 2M eisgekühlter wässriger Salzsäure, gesättigter wässriger Natriumcarbonat Lösung und gesättigter wässriger Natriumchlorid Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt, dreimal mit je 1,5 ml Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und erneut eingengt. Man erhält (S)-(S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**56**) und (S)-(R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**57**) als hellgelben, kristallinen Feststoff. Dieser wird in 0,6 ml CDCl₃ aufgenommen und einer NMR-Analyse unterworfen. Diese ergibt ein Enantiomerenverhältnis von 90 % **56** zu 10 % **57** (80 % ee).

(S)-(S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**56**)

(Integral: 90 %):

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 7.59 (m, 2H, ortho-Phenyl, CH), 7.39 (m, 3H, metha-, para-Phenyl, CH), 4.849 (dd, J = 6,4 Hz, J = 3.0 Hz, 2-H, CH), 3.56 (m, 13-H, CH₃), 1.71 (m, 6-H, CH₂), 1.53 (m, 6-H, CH₂), 0.87 (dd, J = 7.6 Hz, J = 4.3 Hz, 7-H, CH₃), 0.86 (m, 3-H, 4-H, 14-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 166.38 (C_q, C8), 132.10 (C_q, ipso-Phenyl), 129.47 (CH, metha-Phenyl), 128.31 (CH, para-Phenyl), 128.26 (CH, ortho-Phenyl), 127.58 (m, C_q, C11), 86.15 (CH, C2), 84.30 (C_q, C10), 55.32 (m, CH₃, C13), 34.79 (C_q, C1), 25.86 (CH₃, C3, C4, C14), 22.92 (CH₂, C6), 11.26 (CH₃, C7).

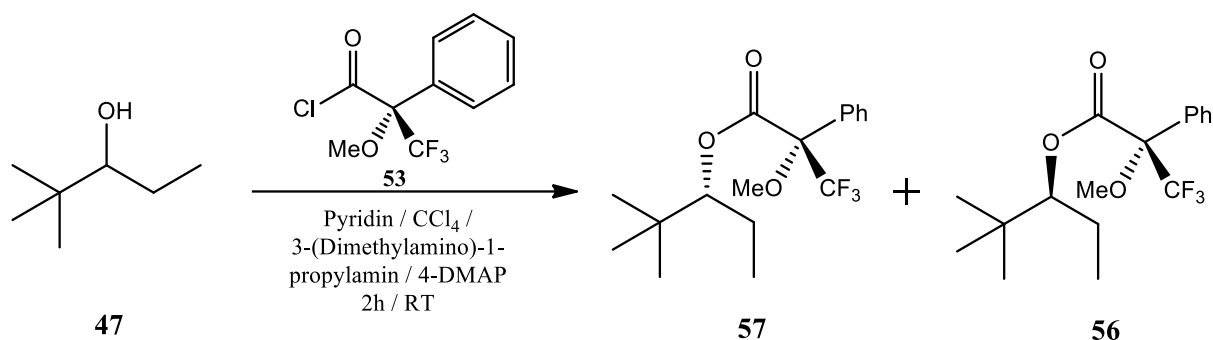
(S)-(R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**57**)

(Integral: 10 %):

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 7.59 (m, 2H, ortho-Phenyl, CH), 7.39 (m, 3H, metha-, para-Phenyl, CH), 4.844 (dd, J = 6,4 Hz, J = 3.0 Hz, 2-H, CH), 3.55 (m, 13-H, CH₃), 1.66 (m, 6-H, CH₂), 1.51 (m, 6-H, CH₂), 0.87 (dd, J = 7.6 Hz, J = 4.3 Hz, 7-H, CH₃), 0.86 (m, 3-H, 4-H, 14-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 166.38 (C_q, C8), 132.10 (C_q, ipso-Phenyl), 129.49 (CH, para-Phenyl), 129.47 (CH, metha-Phenyl), 128.26 (CH, ortho-Phenyl), 127.58 (m, C_q, C11), 86,08 (CH, C2), 84.58 (C_q, C10), 55.32 (m, CH₃, C13), 34.78 (C_q, C1), 25.98 (CH₃, C3, C4, C14), 22.69 (CH₂, C6), 10.96 (CH₃, C7).

3.12.6) Synthese und Analyse des (S)-Mosher-Esters der Mischung (R)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((R)-**47**) und (S)-2,2-Dimethylpentan-3-ol ((S)-**47**) aus 3.10.1



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkrohr werden 30,0 mg (0,20 mmol) (R)-(-)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenylacetylchlorid (**53**) und 1 mg (8 μ mol) 4-(Dimethylamino)-pyridin in 450 μ l Pyridin und 450 μ l Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 18,6 mg (0,16 mmol) **47** versetzt. Nach ungefähr zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur beginnt kristallines Pyridinium-hydrochlorid auszufallen. Weitere 15 min später wird die Lösung mit 30 mg (0,29 mmol) 3-(Dimethylamino)-1-propylamin versetzt und weitere 10 Minuten gerührt. Die Lösung wird mit 1 ml Diethylether versetzt und der Reihenfolge nach mit je 20 ml 2M eisgekühlter wässriger Salzsäure, gesättigter wässriger Natriumcarbonat Lösung und gesättigter wässriger Natriumchlorid Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingedunstet, dreimal mit je 1,5 ml Tetrachlorkohlenstoff verdünnt und erneut eingedunstet. Man erhält (S)-(R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**57**) und (S)-(S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**56**) als hellgelben kristallinen Feststoff. Dieser wird in 0,6 ml CDCl₃ aufgenommen und einer NMR-Analyse unterworfen. Diese ergibt ein Enantiomerenverhältnis von 88 % **57** zu 12 % **56** (76 % ee).

(S)-(R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**57**)

(Integral: 88 %):

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 7.59 (m, 2H, ortho-Phenyl, CH), 7.39 (m, 3H, metha-, para-Phenyl, CH), 4.844 (dd, J = 6,4 Hz, J = 3.0 Hz, 2-H, CH), 3.55 (m, 13-H, CH₃), 1.66 (m, 6-H, CH₂), 1.51 (m, 6-H, CH₂), 0.87 (dd, J = 7.6 Hz, J = 4.3 Hz, 3H, 7-H, CH₃), 0.86 (m, 3-H, 4-H, 14-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 166.38 (C_q, C8), 132.10 (C_q, ipso-Phenyl), 129.49 (CH, para-Phenyl), 129.47 (CH, metha-Phenyl), 128.26 (CH, ortho-Phenyl), 127.58 (m, C_q, C11), 86,08 (CH, C2), 84.58 (C_q, C10), 55.32 (m, CH₃, C13), 34.78 (C_q, C1), 25.98 (CH₃, C3, C4, C14), 22.69 (CH₂, C6), 10.96 (CH₃, C7).

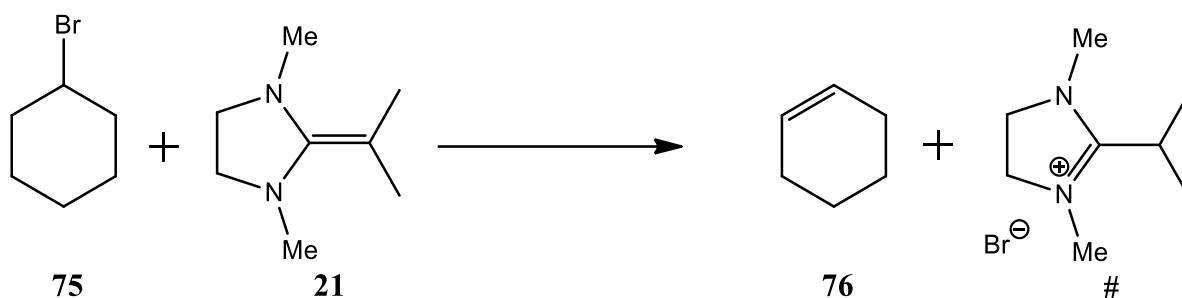
(S)-(S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-3,3,3-trifluor-2-methoxy-2-phenylpropanoat (**56**)

(Integral: 12 %):

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ (ppm) 7.59 (m, 2H, ortho-Phenyl, CH), 7.39 (m, 3H, metha-, para-Phenyl, CH), 4.849 (dd, J = 6,4 Hz, J = 3.0 Hz, 2-H, CH), 3.56 (m, 13-H, CH₃), 1.71 (m, 6-H, CH₂), 1.53 (m, 6-H, CH₂), 0.87 (dd, J = 7.6 Hz, J = 4.3 Hz, 7-H, CH₃), 0.86 (m, 3-H, 4-H, 14-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) 166.38 (C_q, C8), 132.10 (C_q, ipso-Phenyl), 129.47 (CH, metha-Phenyl), 128.31 (CH, para-Phenyl), 128.26 (CH, ortho-Phenyl), 127.58 (m, C_q, C11), 86.15 (CH, C2), 84.30 (C_q, C10), 55.32 (m, CH₃, C13), 34.79 (C_q, C1), 25.86 (CH₃, C3, C4, C14), 22.92 (CH₂, C6), 11.26 (CH₃, C7).

3.13) Ermittlung der Reaktionsbedingungen für eine Bromwasserstoff-Eliminierung mit 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**)



Die Reaktionen 3.13.1 bis 3.13.13 werden alle in ausgeheizten, mit Stickstoff beschickten und abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt. Die Ansatzgröße beträgt 50 bis 70 mmol. Die Ansätze werden in 0,75 ml Lösemittel durchgeführt. Es werden immer 1,1 Äquivalente von **21** mit Cyclohexylbromid (**75**) umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen werden nach Tabelle 1 variiert und ergeben die in der letzten Spalte verzeichneten Umsätze. Die Umsätze werden durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ Signale von **75** und **76** bestimmt.

Tabelle 1a: Reaktionsbedingungen und Umsätze von **3.13**

Reaktion	Lösemittel	Ansatzgröße [mmol]	Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]	Umsatz [%]
3.13.1	CD_2Cl_2	55	25	18	0
3.13.2	CD_2Cl_2	55	50	24	5
3.13.3	$[\text{D}_8]\text{-THF}$	50	105	24	0
3.13.4	$[\text{D}_8]\text{-THF}$	50	155 (Sdp: 64 °C)	12	100
3.13.5	$[\text{D}_{10}]\text{-p-Xylol}$	70	115	72	0
3.13.6	$[\text{D}_{10}]\text{-p-Xylol}$	70	155	12	87
3.13.7	$[\text{D}_7]\text{-DMF}$	52	25	0,5	0
3.13.8	$[\text{D}_7]\text{-DMF}$	52	65	16	15
3.13.9	$[\text{D}_7]\text{-DMF}$	52	100	4	100

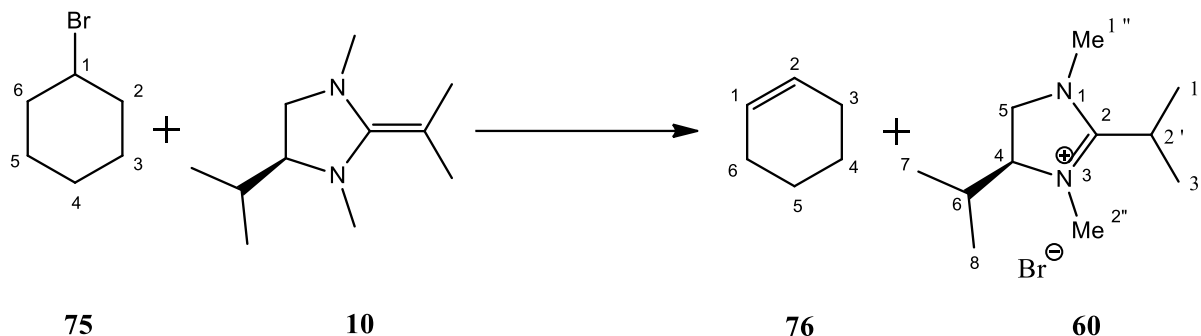
Tabelle 1b: Reaktionsbedingungen und Umsätze von 3.13

Reaktion	Lösemittel	Ansatzgröße [mmol]	Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]	Umsatz [%]
3.13.10	0,2 DMPU / 0,8 [D ₈]-THF	62	88	6	24
3.13.11	0,4 DMPU / 0,6 [D ₈]-THF	50	88 (Sdp: 88 °C)	6	74
3.13.12	0,6 DMPU / 0,4 [D ₈]-THF	50	88 (Sdp: >90 °C)	6	90
3.13.13	0,8 DMPU / 0,2 [D ₈]-THF	60	88 (Sdp: >95 °C)	6	100

Die Umsätze in Tabelle 1 wurden mittels Integration in den ¹H-NMR-Spektren ermittelt.

3.14) Bromwasserstoff-Eliminierungsreaktionen mit (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (10)

3.14.1) Bromwasserstoff-Eliminierung aus Cyclohexylbromid (75)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 68,4 mg (419 μmol) Cyclohexylbromid (**75**), 52,1 mg (286 μmol) (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (**10**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ wie auch bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 12 % (^1H -NMR-Spektrum).

Bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 23 % (^1H -NMR-Spektrum).

Bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 % (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

Cyclohexylbromid (**75**):

^1H -NMR ($[\text{D}_7]$ -DMF, 200 MHz): δ (ppm) 4.36 (m, 1- H_{ax} , CHBr), 2.12 (m, 2- H_{eq} , 6- H_{eq} , CH_2), 1.77 (m, 2- H_{ax} , 6- H_{ax} , 3- H_{eq} , 5- H_{eq} , CH_2), 1.58 (m, 6- H_{eq} , CH_2), 1.41 (m, 3- H_{ax} , 5- H_{ax} , 4- H_{ax} , CH_2).

Produkte:

Cyclohexen (**76**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.58 (t, J = 1.6 Hz, 1-H, 2-H, CH), 1.90 (m, 3-H, 6-H, CH₂), 1.52 (m, , 4-H, 5-H, CH₂).

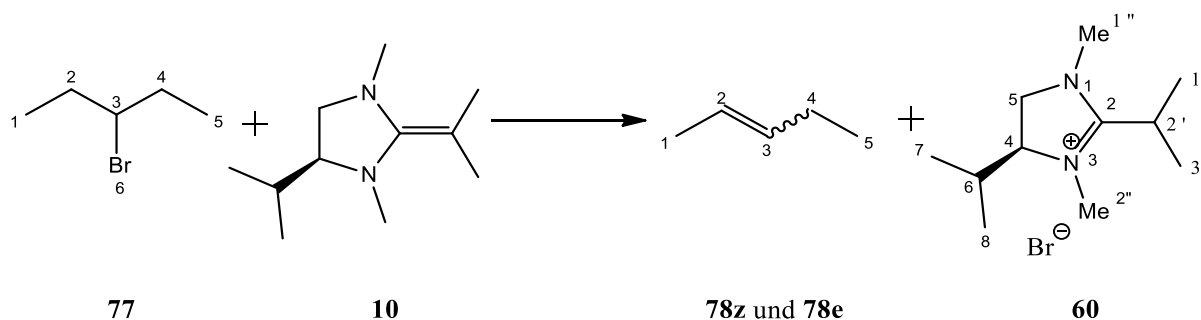
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 127.96 (CH, C1, C2), 25.88 (CH₂, C3, C6), 23.45 (CH₂, C4, C5).

(S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**60**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 4.23 (ddd, J = 12.1 Hz, J = 7.6 Hz, J = 3.7 Hz, 4-H, CH), 4.00 (t, J = 11.9 Hz, 5-H, CH₂), 3.82 (dd, J = 11.7 Hz, J = 7.0 Hz, 5-H, CH₂), 3.47 (m, 2'-H, CH), 3.30 (s, 2''-H, CH₃), 3.27 (s, 1''-H, CH₃), 2.25 (m, 6-H, CH), 1.35 (dd, J = 7.2 Hz, J = 0.6 Hz, 1'-H, 2'-H CH₃), 0.87 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃), 0.80 (d, J = 6.9 Hz, 8-H, CH₃),

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 170.48 (C_q, C2), 65.59 (CH, C4), 50.99 (CH₂, C5), 34.14 (CH₃, C2''), 32.37 (CH₃, C1''), 27.24 (CH, C6), 25.30 (CH, C2'), 17.33 (CH₃, C3'), 16.87 (CH₃, C1'), 16.64 (CH₃, C8), 13.45 (CH₃, C7).

3.14.2) Bromwasserstoff-Eliminierung aus 3-Brom-pentan (77)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 70,0 mg (463 μmol) 3-Brom-pentan (**77**), 84,5 mg (464 μmol) (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (**10**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man 60 % (E)-Pent-2-en (**78e**) und 40 % (Z)-Pent-2-en (**78z**) (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

3-Brom-pentan (**77**):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 200 MHz): δ (ppm) 4.08 (m, 3-H, CHBr), 1.84 (m, 2-H, 4-H, CH_2), 1.02 (m, 1-H, 5-H, CH_3).

Produkte:

(E)-Pent-2-en (**78e**) (Integral: 60 %):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.36 (m, 2-H, 3-H, CH), 1.90 (m, 4-H, CH_2), 1.56 (m, , 1-H, CH_3), 0.87 (m, 5-H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 134.05 (CH, C3), 124.50 (CH, C2), 26.36 (CH_2 , C4), 18.39 (CH_3 , C5), 14.58 (CH_3 , C1).

(Z)-Pent-2-en (**78z**) (Integral: 40 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.34 (m, 2-H, 3-H, CH), 1.97 (m, 4-H, CH₂), 1.52 (m, 1-H, CH₃), 0.95 (m, 5-H, CH₂).

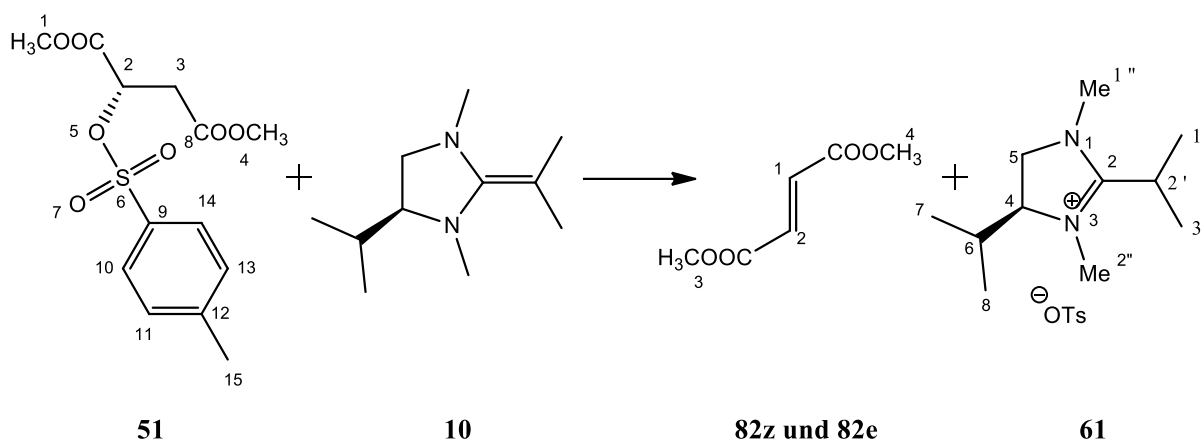
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 133.21 (CH, C3), 123.96 (CH, C2), 20.88 (CH₂, C4), 14.73 (CH₃, C5), 13.07 (CH₃, C1).

(S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**60**):

Siehe **3.14.1**

3.15) Toluolsulfonsäure-Eliminierungsreaktionen mit (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (**10**)

3.15.1) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 64,9 mg (209 μmol) (S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**), 52,3 mg (286 μmol) (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (**10**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die klare Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von einer Stunde erhält man 87 % Fumarsäure-dimethylester (**82e**) und 13 % Maleinsäure-dimethylester (**82z**) (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

(S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**):

Siehe **3.11**

Produkte:

Fumarsäure-dimethylester (**82e**) (Integral: 87 %):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.81 (s, 1-H, 2-H, CH), 3.81 (s, 3-H, 4-H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 165.17 (C_q , $\text{C}=\text{O}$), 133.29 (CH, C1, C2), 52.18 (CH_3 , C3, C4).

Maleinsäure-dimethylester (**82z**) (Integral: 13 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.56 (s, 1-H, 2-H, CH), 3.91 (s, 3-H, 4-H, CH₃).

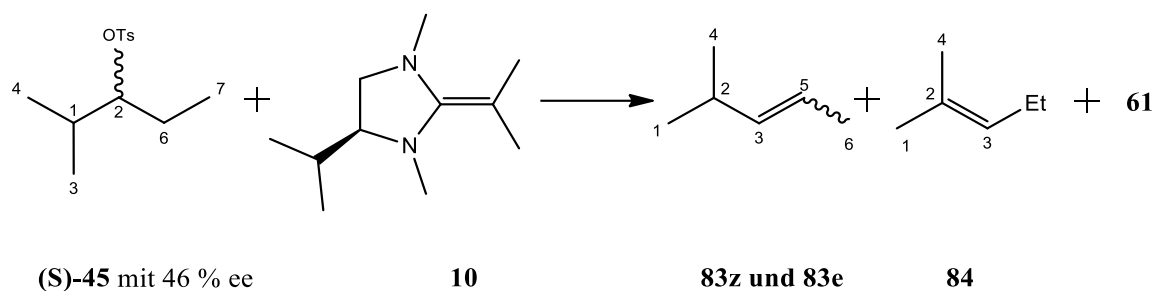
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 165.17 (C_q, C=O), 130.32 (CH, C1, C2), 52.21 (CH₃, C3, C4).

(S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium -tosylat (**61**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.66 (d, J = 8.4 Hz, 2H, ⁻OTs, CH), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2H, ⁻OTs, CH), 4.15 (m, 4-H, CH), 3.96 (t, J = 11.6 Hz, 5-H, CH₂), 3.81 (dd, J = 11.6 Hz, J = 6.9 Hz, 5-H, CH₂), 3.41 (dq, J = 11.7 Hz, J = 6.9 Hz, 2'-H, CH), 3.24 (s, 2''-H, CH₃), 3.25 (s, 1''-H, CH₃), 2.31 (s, 3H, ⁻OTs, CH₃), 2.30 (m, 6-H, CH), 1.34 (d, J = 7.3 Hz, 1'-H, 2'-H CH₃), 0.89 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃), 0.81 (d, J = 6.9 Hz, 8-H, CH₃),

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 170.60 (C_q, C2), 65.72 (CH, C4), 50.99 (CH₂, C5), 33.98 (CH₃, C2''), 32.14 (CH₃, C1''), 27.38 (CH, C6), 25.28 (CH, C2'), 17.10 (CH₃, C3'), 16.99 (CH₃, C1'), 16.87 (CH₃, C8), 13.47 (CH₃, C7).

3.15.2) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-2-methylpentan-3-yl-tosylat ((S)-45) (46 % ee)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 77,5 mg (302 μmol) (S)-2-methylpentan-3-yl-tosylat ((S)-45) (46 % ee), 60,6 mg (333 μmol) (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (**10**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die klare Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 7 Tagen erhält man einen Umsatz von 17 % ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 45 % ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man 10 % (E)-4-Methylpent-2-en (**83e**), 45 % (Z)-4-Methylpent-2-en (**83z**) und 45% 2-Methylpent-2-en (**84**) ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Edukt:

(S)-2-Methylpentan-3-yl-tosylat ((S)-45):

Siehe **3.8.1**

Produkte:

(E)-4-Methylpent-2-en (**83e**) (Integral: 10 %):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.42 (m, 5-H, CH), 5.27 (m, 3-H, CH), 2.20 (m, 2-H, CH), 1.57 (bs, 6-H, CH_3), 0.9 (m, 1-H, 4-H, CH_3).

(Z)-4-Methylpent-2-en (**83z**) (Integral: 45 %):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.37 (m, 5-H, CH), 5.30 (m, 3-H, CH), 2.65 (m, 2-H, CH), 1.60 (bs, 6-H, CH_3), 0.85 (m, 1-H, 4-H, CH_3).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 138.83 (CH, C3), 121.60 (CH, C5), 25.61 (CH, C2), 22.40 (CH₃, C6), 13.40 (CH₃, C1, C4).

2-Methylpent-2-en (**84**) (Integral: 45 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.09 (m, 1H, 3-H, CH), 1.96 (m, 2H, 5-H, CH₂), 1.66 (s, 3H, 1-H, CH₃), 1.63 (s, 3H, 4-H, CH₃), 0.9 (m, 3H, 6-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 130.05 (C_q, C2), 126.54 (CH, C3), 25.09 (CH₃, C1), 21.18 (CH₂, C5), 17.49 (CH₃, C4), 14.04 (CH₃, C6).

(S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium -tosylat (**61**):

Siehe **3.15.1**

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 127.13 (CH, C1, C2), 25.08 (CH₂, 3C, 6C), 22.65 (CH₂, C4, C5).

(S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(prop-1-en-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**62**):

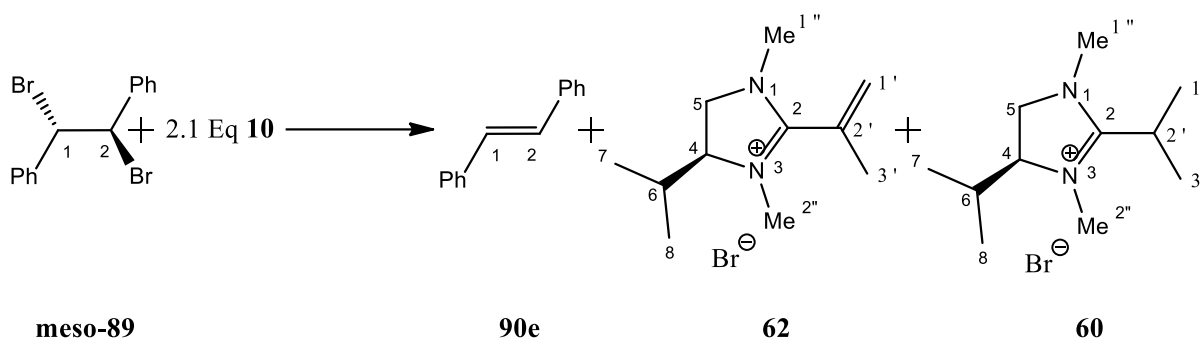
¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.91 (dq, J = 1.7 Hz, J = 0.8 Hz, 1'-H, CH₂), 5.77 (dq, J = 1.2 Hz, J = 0.8 Hz, 1'-H, CH₂), 4.38 (ddd, J = 11.7 Hz, J = 7.6 Hz, J = 3.7 Hz, 4-H, CH), 4.11 (t, J = 11.7 Hz, 5-H, CH₂), 3.93 (dd, J = 11.7 Hz, J = 7.0 Hz, 5-H, CH₂), 3.14 (s, 2^{''}-H, CH₃), 3.10 (s, 1^{''}-H, CH₃), 2.25 (m, 6-H, CH), 2.05 (dd, J = 1.7 Hz, J = 1.2 Hz, 3'-H, CH₃), 0.86 (d, J = 6.9 Hz, 7-H, CH₃), 0.80 (d, J = 6.9 Hz, 8-H, CH₃),

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 167.07 (C_q, C2), 128.94 (C_q, C2'), 126.08 (CH₂, C1'), 66.08 (CH, C4), 50.94 (CH₂, C5), 33.96 (CH₃, C2^{''}), 32.40 (CH₃, C1^{''}), 27.54 (CH, C6), 19.44 (CH₃, C3'), 17.13(CH₃, C8), 14.17 (CH₃, C7).

(S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**60**):

Siehe **3.14.1**

3.16.2) α,β -Dibrom-Eliminierung aus meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 54,0 mg (159 μmol) meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89), 69,4 mg (381 μmol) (S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (10) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt.

Bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man in einer klaren Lösung 100 % (E)-Stilben (90e) und 0 % (Z)-Stilben (90z) ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Edukt:

meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 200 MHz): δ (ppm) 7.79 (A,A',B,B',C-Kopplung, $J = 8.2\text{ Hz}$, $J = 1.7\text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_{\text{ar-ortho}}$), 7.48 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{ar-para}}$), 7.44 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{ar-meta}}$), 6.19 (s, 1-H, 2-H, CHBr).

Produkte:

(E)-Stilben (90e) (100 %):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.70 (A,A',B,B',C-Kopplung, $J = 8.0\text{ Hz}$, $J = 1.4\text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_{\text{ar-ortho}}$), 7.42 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{ar-meta}}$), 7.38 (s, 1-H, 2-H, CH) 7.31 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{ar-para}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 138.45 ($\text{C}_{\text{q-ipso}}$), 129.69 ($\text{CH}_{\text{ar-meta}}$), 129.56 (CH, C1, C2), 128.61 ($\text{CH}_{\text{ar-para}}$), 127.58 ($\text{CH}_{\text{ar-ortho}}$).

Produkte:

2-Brom-3,3-dimethylbuten (**94**) (80 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.70 (m, 1-H, CH₂), 5.41 (m, 1-H, CH₂), 1.12 (s, 9H, CH₃, t-Butyl).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 147.77 (C_qBr, C2), 115.63 (CH₂, C1), 40.45 (C_q, t-Butyl), 29.58 (CH₃, t-Butyl).

(E)-1-Brom-3,3-dimethylbuten (**93**) (20 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.20 (m, 1-H, CHBr), 6.20 (m, 2-H, CH), 1.05 (s, 9H, CH₃, t-Butyl).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 149.50 (CH, C2), 103.46 (CHBr, C1), 36.50 (C_q, t-Butyl), 27.83 (CH₃, t-Butyl).

(S)-4-Isopropyl-1,3-dimethyl-2-(prop-1-en-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**62**):

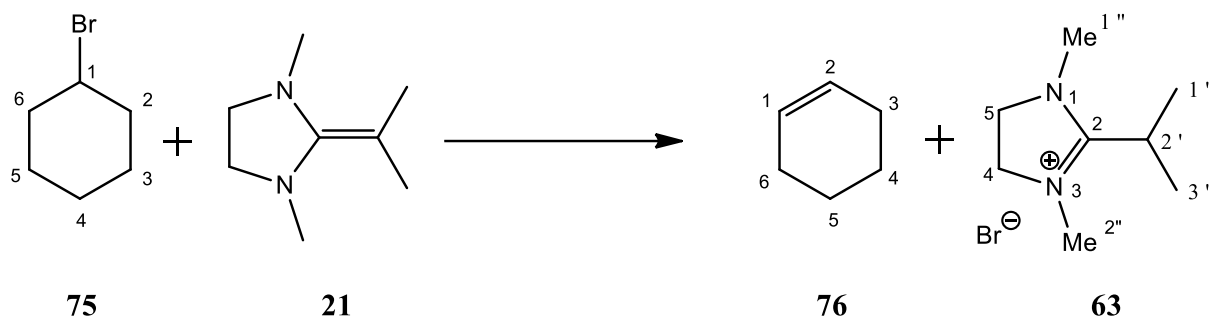
Siehe **3.16.1**

(S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**60**):

Siehe **3.14.1**

3.17) Bromwasserstoff-Eliminierungsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**)

3.17.1) Bromwasserstoff-Eliminierung aus Cyclohexylbromid (**75**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 84,0 mg (515 μmol) Cyclohexylbromid (**75**), 79,4 mg (567 μmol) 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt.

Bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 16 Stunden erhält man einen Umsatz von 15 % (^1H -NMR-Spektrum).

Bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 4 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 % (^1H -NMR-Spektrum). Über 50 % des Imidazolium-Salzes **63** scheiden sich als farblose Kristalle ab. Sowohl die Kristalle als auch die überstehende Lösung werden per NMR-Spektroskopie analysiert.

Edukt:

Cyclohexylbromid (**75**):

Siehe **3.14.1**

Produkte:

Cyclohexen (**76**):

^1H -NMR ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.58 (t, $J = 1.6\text{ Hz}$ 1-H, 2-H, CH), 1.90 (m, 3-H, 6-H, CH_2), 1.52 (m, , 4-H, 5-H, CH_2).

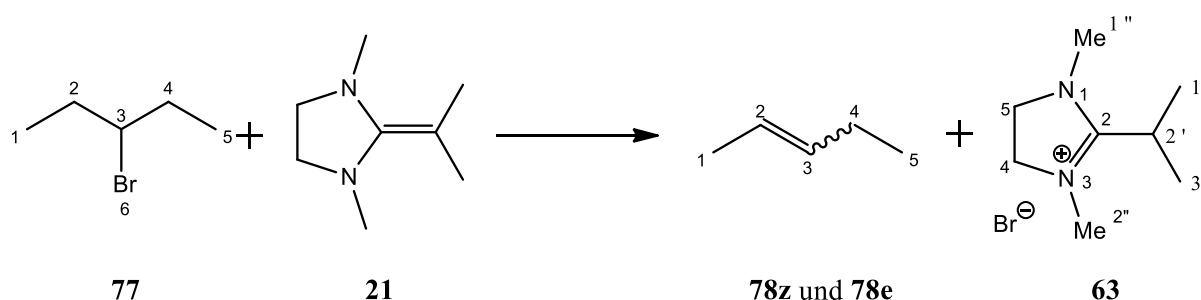
$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 127.96 (CH, C1, C2), 25.88 (CH_2 , C3, C6), 23.45 (CH_2 , C4, C5).

2-Isopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**63**):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.99 (s, 4-H, 5-H, CH_2), 3.46 (spt, $J = 7.2$ Hz, 2'-H, CH), 3.29 (s, 1''-H, 2''-H, NCH_3), 1.36 (d, $J = 7.2$ Hz, 1'-H, 3'-H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 171.74 (C_q , C2), 51.63 (CH_2 , C4, C5), 35.32 (NCH_3 , C1'', 2''), 25.72 (CH, C2'), 17.74 (CH_3 , C1', C3').

3.17.2) Bromwasserstoff-Eliminierung aus 3-Brom-pentan (**77**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 73,0 mg (483 μmol) 3-Brom-pentan (**77**), 74,6 mg (532 μmol) 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei -78 °C eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt.

Bei 100 °C über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man 87,5 % (E)-Pent-2-en (**78e**) und 12,5 % (Z)-Pent-2-en (**78z**) ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). Mehr als 50 % des Imidazolium-Salzes **63** scheiden sich als farblose Kristalle ab. Sowohl die Kristalle als auch die überstehende Lösung werden per NMR-Spektroskopie analysiert.

Edukt:

3-Brom-pentan (**77**):

Siehe **3.14.2**

Produkte:

(E)-Pent-2-en (**78e**) (Integral: 87,5 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.36 (m, 2-H, 3-H, CH), 1.90 (m, 4-H, CH₂), 1.56 (m, 1-H, CH₃), 0.87 (m, 5-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 134.05 (CH, C3), 124.50 (CH, C2), 26.36 (CH₂, C4), 18.39 (CH₃, C5), 14.58 (CH₃, C1).

(Z)-Pent-2-en (**78z**) (Integral: 12,5 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.34 (m, 2-H, 3-H, CH), 1.97 (m, 4-H, CH₂), 1.52 (m, 1-H, CH₃), 0.95 (m, 5-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 133.21 (CH, C3), 123.96 (CH, C2), 20.88 (CH₂, C4), 14.73 (CH₃, C5), 13.07 (CH₃, C1).

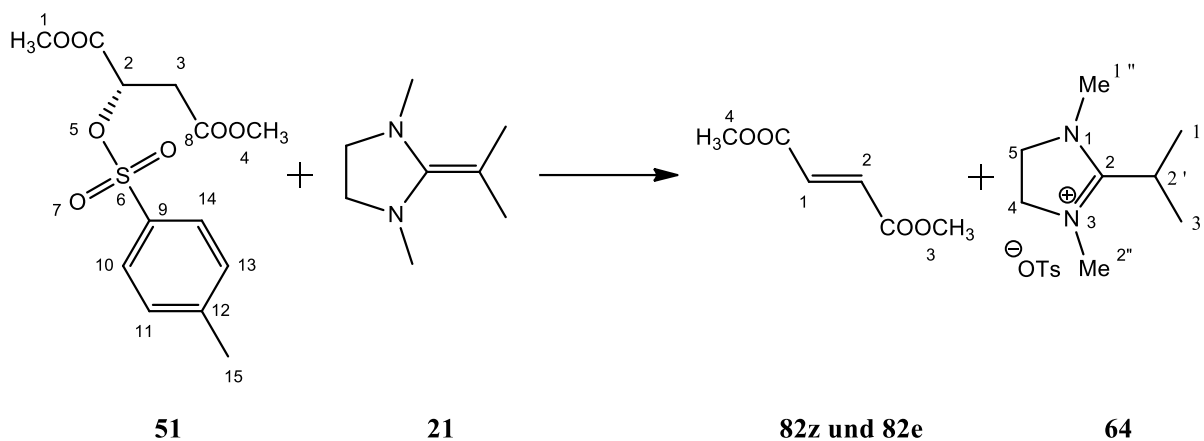
2-Isopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**63**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.96 (s, 4-H, 5-H, CH₂), 3.42 (spt, J = 7.2 Hz, 2'-H, CH), 3.27 (s, 1''-H, 2''-H, NCH₃), 1.34 (d, J = 7.2 Hz, 1'-H, 3'-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 171.74 (C_q, C2), 51.63 (CH₂, C4, C5), 35.32 (NCH₃, C1''), 25.72 (CH, C2'), 17.74 (CH₃, C1', C3').

3.18) Toluolsulfonsäure-Eliminierungsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**)

3.18.1) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 48.3 mg (152 μmol) (S)-Dimethyl-2-(tosyloxy)succinat (**51**) 27.1 mg (193 μmol) 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die klare Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 30 Minuten erhält man 89 % Fumarsäure-dimethylester (**82e**) und 11 % Maleinsäure-dimethylester (**82z**) (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

(S)-Dimethyl-2-(tosyloxy)succinat (**51**):

Siehe **3.11**

Produkte:

Fumarsäure-dimethylester (**82e**) (Integral: 89 %):

^1H -NMR ($[\text{D}_7]$ -DMF, 200 MHz): δ (ppm) 6.81 (s, 2H, 1-H, 2-H, CH), 3.81 (s, 6H, 3-H, 4-H, CH_3).

Maleinsäure-dimethylester (**82z**) (Integral: 11 %):

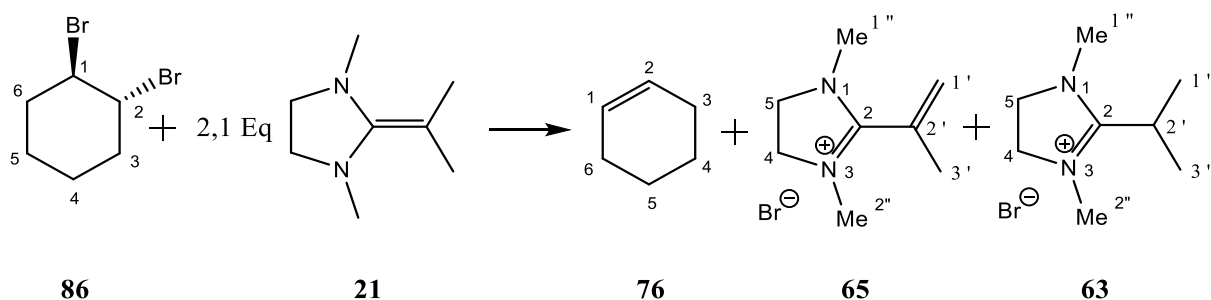
¹H-NMR ([D₇]-DMF, 200 MHz): δ (ppm) 6.56 (s, 1-H, 2-H, CH), 3.91 (s, 3-H, 4-H, CH₃).

2-Isopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-tosylat (**64**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 200 MHz): δ (ppm) 7.66 (d, J = 8.4 Hz, 2H, ⁻OTs, CH), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2H, ⁻OTs, CH), 3.96 (s, 4-H, 5-H, CH₂), 3.42 (spt, J = 7.2 Hz, 2'-H, CH), 3.27 (s, 1^{''}-H, 2^{''}-H, NCH₃), 2.31 (s, 3H, ⁻OTs, CH₃), 1.34 (d, J = 7.2 Hz, 1'-H, 3'-H, CH₃).

3.19) α,β -Dibrom-Eliminierungsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**)

3.19.1) α,β -Dibrom-Eliminierung aus (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 107 mg (438 μmol) (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**), 129 mg (924 μmol) 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die klare Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 % ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Edukt:

(E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**):

Siehe **3.16.1**

Produkte:

Cyclohexen (**76**):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.55 (t, $J = 1.6\text{ Hz}$, 1-H, 2-H, CH), 1.86 (m, 3-H, 6-H, CH_2), 1.49 (m, , 4-H, 5-H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 127.96 (CH, C1, C2), 25.88 (CH_2 , C3, C6), 23.45 (CH_2 , C4, C5).

2-Isopropenyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**65**):

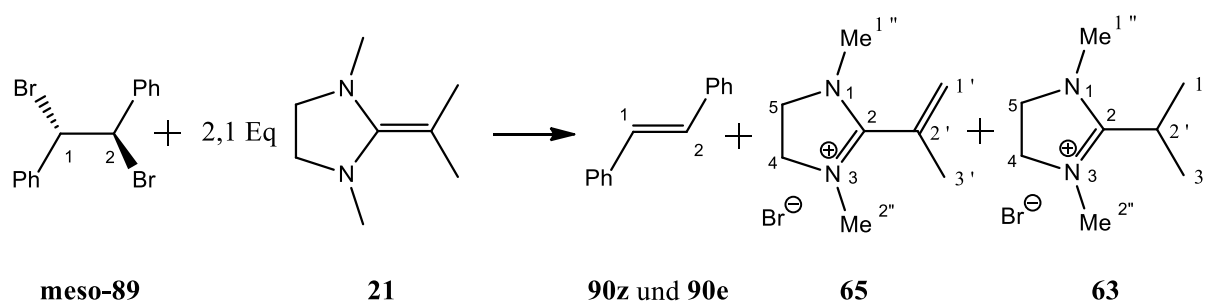
¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.88 (dq, J = 1.7 Hz, J = 0.8 Hz, 1'-H, CH₂), 5.75 (dq, J = 1.2 Hz, J = 0.8 Hz, 1'-H, CH₂), 4.04 (s, 4-H, 5-H, CH₂), 3.06 (s, 1''-H, 2''-H, NCH₃), 2.01 (dd, J = 1.7 Hz, J = 1.2 Hz, 3'-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 167.97 (C_q, C2), 129.64 (C_q, C2'), 126.76 (CH₂, C1'), 51.33 (CH₂, C4, C5), 34.91 (NCH₃, C1'', C2''), 20.76 (CH₃, C3').

2-Isopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**63**):

Siehe **3.17.1**

3.19.2) α,β -Dibrom-Eliminierung aus meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 92,6 mg (284 μmol) meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89), 83,6 mg (596 μmol) 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (21) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt.

Bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 16 Stunden erhält man in einer klaren Lösung 100 % (E)-Stilben (90e) und 0 % (Z)-Stilben (90z) ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Edukt:

meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89):

Siehe 3.16.2

Produkte:

(E)-Stilben (90e) (100 %):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.70 (A,A',B,B',C-Kopplung, $J = 8.0\text{ Hz}$, $J = 1.4\text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_{\text{ar-ortho}}$), 7.42 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{ar-meta}}$), 7.38 (s, 1-H, 2-H, CH) 7.31 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{ar-para}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 138.45 ($\text{C}_{\text{q-ipso}}$), 129.69 ($\text{CH}_{\text{ar-meta}}$), 129.56 (CH, C1, C2), 128.61 ($\text{CH}_{\text{ar-para}}$), 127.58 ($\text{CH}_{\text{ar-ortho}}$).

2-Isopropenyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**65**):

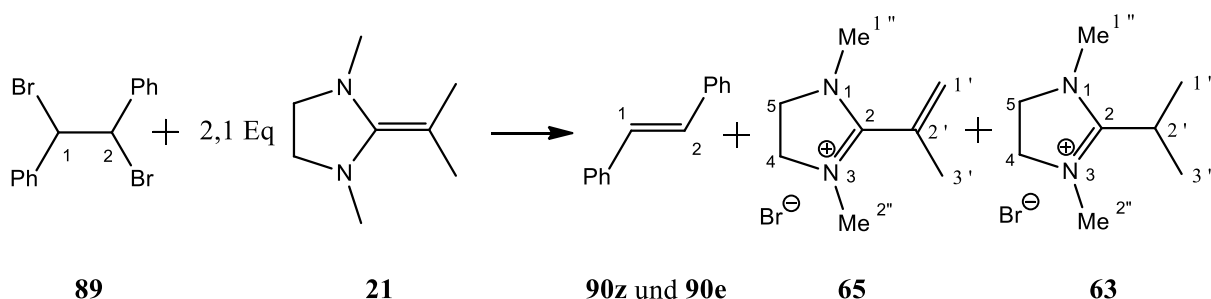
¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.92 (dq, J = 1.8 Hz, J = 0.8 Hz, 1'-H, CH₂), 5.76 (dq, J = 1.2 Hz, J = 0.8 Hz, 1'-H, CH₂), 4.08 (s, 4-H, d 5-H, CH₂), 3.11 (s, 1^{''}-H, 2^{''}-H, NCH₃), 2.06 (dd, J = 1.8 Hz, J = 1.2 Hz, 3'-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 167.95 (C_q, C2), 129.55 (C_q, C2'), 126.65 (CH₂, C1'), 51.22 (CH₂, C4, C5), 34.74 (NCH₃, C1^{''} und C2^{''}), 20.03 (CH₃, C3').

2-Isopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**63**):

Siehe 3.17.2

3.19.3) α,β-Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 92,6 mg (284 μmol) 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**), 83,6 mg (596 μmol) 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**) und 0,75 ml [D₇]-DMF bei - 78 °C eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt.

Bei 100 °C über einen Zeitraum von 16 Stunden erhält man in einer klaren Lösung 92 % (E)-Stilben (**90e**) und 8 % (Z)-Stilben (**90z**) (¹H-NMR-Spektrum).

Edukt:

1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (91,5 % meso-Form und 8,5 % Racemat) (**89**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 200 MHz): δ (ppm) 7.79 (A,A',B,B',C-Kopplung, J = 8.2 Hz, J = 1.7 Hz, 4H, CH_{ar}-ortho), 7.48 (m, 2H, CH_{ar}-para), 7.44 (m, 4H, CH_{ar}-meta), 6.19 (s, 1-H, 2-H, CHBr meso-**36**), 6.17 (s, 1-H und 2-H, CHBr, (S,S)-**36** und (R;R)-**36**)

Produkte:

(E)-Stilben (**90e**) (92 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.70 (A,A',B,B',C-Kopplung, J = 8.0 Hz, J = 1.4 Hz, 4H, CH_{ar}-ortho), 7.42 (m, 4H, CH_{ar}-meta), 7.38 (s, 1-H, 2-H, CH) 7.31 (m, 2H, CH_{ar}-para).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 138.45 (C_q-ipso), 129.69 (CH_{ar}-meta), 129.56 (CH, C1, C2), 128.61 (CH_{ar}-para), 127.58 (CH_{ar}-ortho).

(Z)-Stilben (**90z**) (8 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.24 – 7.28 (m, 4H, CH_{ar}-ortho), 7.11 (m, 4H, CH_{ar}-meta), 7.02 (m, 2H, CH_{ar}-para), 6.88 (s, 1-H, 2-H, CH).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 138.09 (C_q-ipso), 130.28 (CH_{ar}-para), 129.81 (CH, C1, C2), 128.93 (CH_{ar}-meta), 129.01 (CH_{ar}-ortho).

2-Isopropenyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**65**):

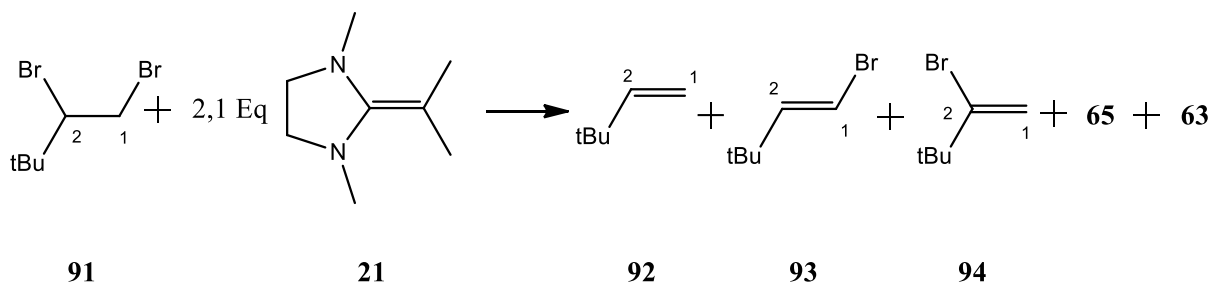
¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.92 (dq, J = 1.8 Hz, J = 0.8 Hz, 1'-H, CH₂), 5.76 (dq, J = 1.2 Hz, J = 0.8 Hz, 1'-H, CH₂), 4.08 (s, 4-H,d 5-H, CH₂), 3.11 (s, 1''-H, 2''-H, NCH₃), 2.06 (dd, J = 1.8 Hz, J = 1.2 Hz, 3'-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 167.95 (C_q, C2), 129.55 (C_q, C2'), 126.65 (CH₂, C1'), 51.22 (CH₂, C4, C5), 34.74 (NCH₃, C1'' und C2''), 20.03 (CH₃, C3').

2-Isopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**63**):

Siehe **3.17.2**

3.19.4) Bromwasserstoff- und α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (91)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 105 mg (430 μmol) 1,2-Brom-3,3-dimethylbutan (**91**), 127 mg (903 μmol) 1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)-imidazolidin (**21**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt.

Bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 16 Stunden erhält man in einer klaren Lösung 60,5 % 3,3-Dimethylbuten (**92**), 25,6 % 2-Brom-3,3-dimethylbuten (**94**) und 13,9 % (E)-1-Brom-3,3-dimethylbuten (**93**) ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Edukt:

1,2-Brom-3,3-dimethylbutan (**91**):

Siehe **3.16.3**

Produkte:

3,3-Dimethylbuten (**92**) (60,5 %):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.78 (dd, $J = 17.5\text{ Hz}$, $J = 10.6\text{ Hz}$, 2-H, CH), 4.84 (dd, $J = 17.5\text{ Hz}$, $J = 1.6\text{ Hz}$, 1-H, CH_2), 4.75 (dd, $J = 10.6\text{ Hz}$, $J = 1.6\text{ Hz}$, 1-H, CH_2), 0.91 (s, 9H, CH_3 , t-Butyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 150.54 (CH, C2), 109.82 (CH_2 , C1), 34.29 (C_q , t-Butyl), 29.65 (CH_3 , t-Butyl).

2-Brom-3,3-dimethylbuten (**94**) (25,5 %):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.66 (m, 1-H, CH_2), 5.35 (m, 1-H, CH_2), 1.10 (s, 9H, CH_3 , t-Butyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 147.77 (C_qBr , C2), 115.63 (CH_2 , C1), 40.45 (C_q , t-Butyl), 29.58 (CH_3 , t-Butyl).

(E)-1-Brom-3,3-dimethylbuten (**93**) (14 %):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.20 (m, 1-H, CHBr), 6.20 (m, 2-H, CH), 1.05 (s, 9H, CH_3 , t-Butyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 149.50 (CH, C2), 103.46 (CHBr , C1), 36.50 (C_q , t-Butyl), 27.83 (CH_3 , t-Butyl).

2-Isopropenyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**65**):

Siehe **3.19.1**

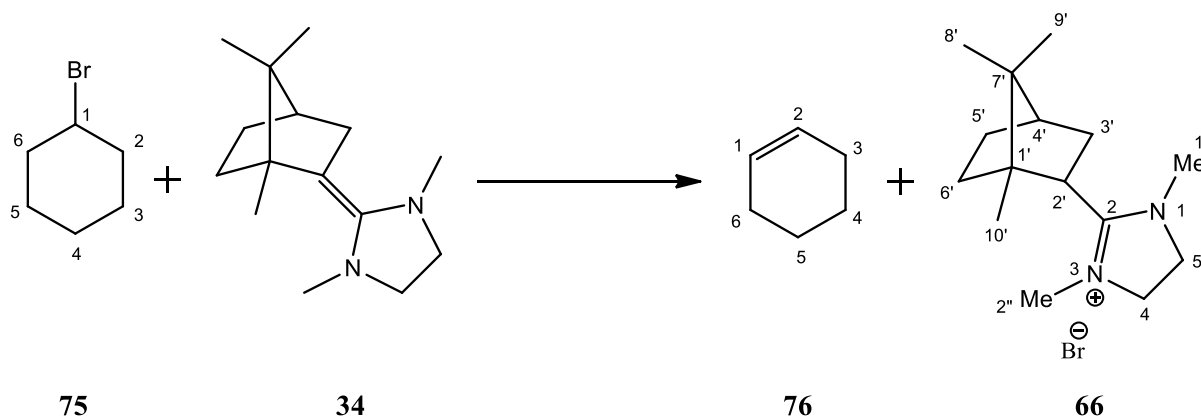
2-Isopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**63**):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.93 (s, 4-H, 5-H, CH_2), 3.40 (spt, $J = 7.2$ Hz, 2'-H, CH), 3.24 (s, 1''-H, 2''-H, NCH_3), 1.31 (d, $J = 7.2$ Hz, 1'-H, 3'-H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 171.64 (C_q , C2), 51.55 (CH_2 , C4 und C5), 35.29 (NCH_3 , C1'' und C2''), 25.62 (CH, C2'), 17.71 (CH_3 , C1', C3').

3.20) Bromwasserstoff-Eliminierungsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**)

3.20.1) Bromwasserstoff-Eliminierung aus Cyclohexylbromid (**75**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 20,6 mg (126 μmol) Cyclohexylbromid (**75**), 37,1 mg (158 μmol) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 3 Stunden erhält man einen Umsatz von 0 % (^1H -NMR-Spektrum).

Bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 3 Stunden erhält man einen Umsatz von 10 % (^1H -NMR-Spektrum).

Bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 % (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

Cyclohexylbromid (**75**):

Siehe **3.14.1**

Produkte:

Cyclohexen (**76**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.61 (t, J = 1.6 Hz, 1-H, 2-H, CH), 1.93 (m, 3-H, 6-H, CH₂), 1.57 (m, 4-H, 5-H, CH₂).

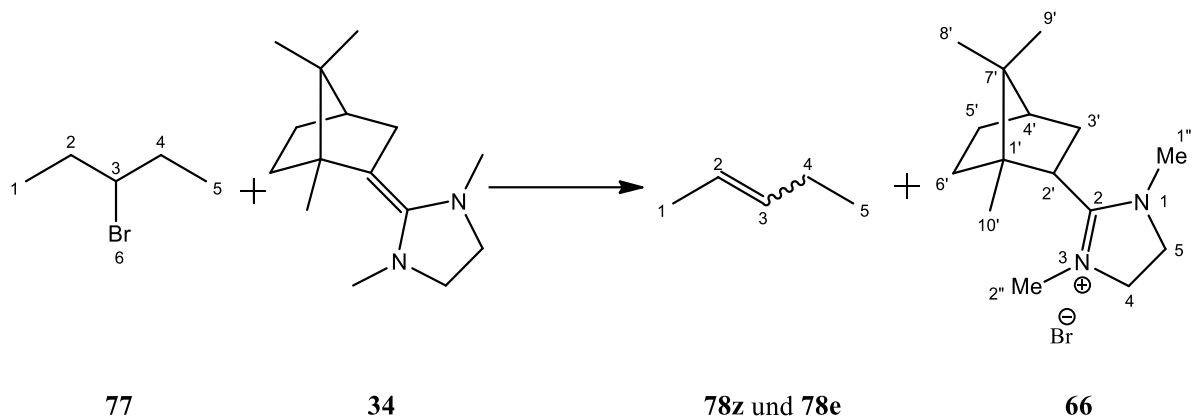
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 127.14 (CH, C1,C2), 25.03 (CH₂, C3, C6), 22.60 (CH₂, C4, C5).

1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bromid (**66**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 4.04 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 3.45 (m, 2'-H, CH), 3.34 (s, 1''-H, 2''-H, CH₃), 2.11 (m, 3'-H, CH₂), 1.94 (dd, J = 13.9 Hz, J = 6.0 Hz, 3'-H, CH₂), 1.85 (m, 5'-H, CH₂), 1.84 (t, J = 3.4 Hz, 4'-H, CH), 1.56 (m, 6'-H, CH₂), 1.55 (m, 5'-H, CH₂), 1.03 (s, 10'-H, CH₃), 0.97 (s, 8'-H, CH₃), 0.90 (s, 9'-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 168.00 (C_q, C2), 54.47 (C_q, C1'), 51.04 (CH₂, C4, C5), 49.46 (C_q, C7'), 45.55 (CH, C4'), 40.78 (CH, C2'), 36.03 (CH₃, C1'', C2''), 30.79 (CH₂, C6'), 27.49 (CH₂, C3'), 27.36 (CH₂, C5'), 18.85 (CH₃, C9'), 18.33 (CH₃, C10'), 14.53 (CH₃, C8').

3.20.2) Bromwasserstoff-Eliminierung aus 3-Brom-pentan (77)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 14,6 mg (96,7 μmol) 3-Brom-pentan (**77**), 27,8 mg (119 μmol) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man 73 % (Z)-Pent-2-en (**78z**) und 27 % (E)-Pent-2-en (**78e**) ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Edukt:

3-Brom-pentan (**77**):

Siehe **3.14.2**

Produkte:

(Z)-Pent-2-en (**78z**) (Integral: 73 %):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.41 (m, 2-H, 3-H, CH), 2.06 (m, 4-H, CH_2), 1.58 (m, 1-H, CH_3), 1.13 (m, 5-H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 133.21 (CH, C3), 123.96 (CH, C2), 20.88 (CH_2 , C4), 14.73 (CH_3 , C5), 13.07 (CH_3 , C1).

(E)-Pent-2-en (**78e**) (Integral: 27 %):

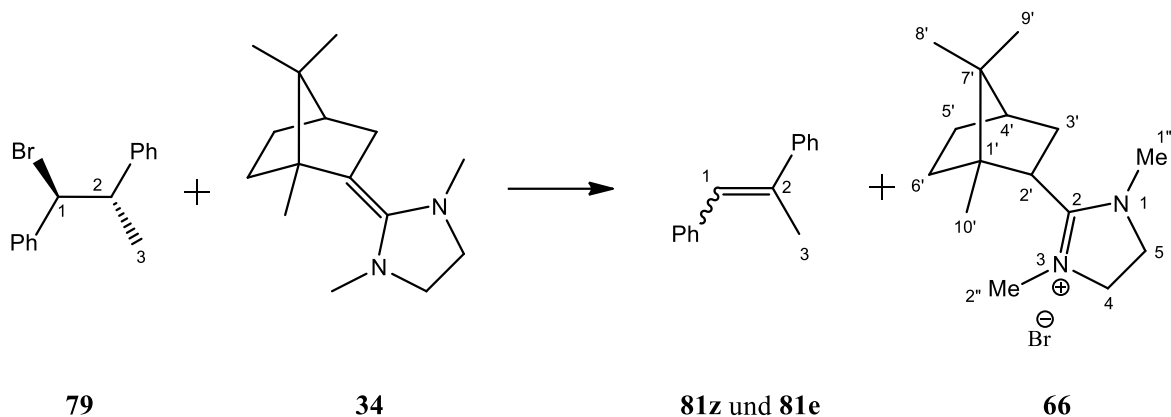
¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.46 (m, 2-H, 3-H, CH), 1.95 (m, 4-H, CH₂), 1.60 (m, 1-H, CH₃), 1.02 (m, 5-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 134.05 (CH, C3), 124.50 (CH, C2), 26.36 (CH₂, C4), 18.39 (CH₃, C5), 14.58 (CH₃, C1).

1,3-Dimethyl-2-((1*S*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bromid (**66**):

Siehe **3.20.1**

3.20.3) Bromwasserstoff-Eliminierung aus (1S,2S)-1-Bromo-1,2-diphenylpropan (79)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 17,5 mg (63,6 μmol) (1S,2S)-1-Bromo-1,2-diphenylpropan (79) 15,8 mg (67,4 μmol) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (34) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 28 %.

Bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 66 %.

Bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 %.

Es werden 84 % *trans*- α -Methylstilben (81e) und 16 % *cis*- α -Methylstilben (81z) gebildet (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

(1S,2S)-1-Bromo-1,2-diphenylpropan (79):

^1H -NMR ($[\text{D}_7]$ -DMF, 200 MHz): δ (ppm) 7.63 (m, 2H, 1-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-ortho}}$), 7.45 (m, 2H, 2-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-meta}}$), 7.42 (m, 1H, 1-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-para}}$), 7.38 (m, 1H, 2-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-para}}$), 7.37 (m, 2H, 2-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-ortho}}$), 7.29 (m, 2H, 1-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-meta}}$), 5.51 (d, $J = 10.8\text{ Hz}$, 1-H, CH), 3.65 (m, 2-H, CH), 1.07 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 3-H, CH_3).

Produkte:

trans-alpha-Methylstilben (**81e**) (Integral: 84 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.47 (m, 2H, 2-Phenyl, CH_{ar}-meta), 7.47 (m, 1H, 2-Phenyl, CH_{ar}-para), 7.37 (m, 2H, 2-Phenyl, CH_{ar}-ortho), 7.26 (m, 2H, 1-Phenyl, CH_{ar}-meta), 7.25 (m, 1H, 1-Phenyl, CH_{ar}-para), 7.12 (m, 2H, 1-Phenyl, CH_{ar}-ortho), 6.70 (m, 1-H, CH), 2.34 (d, J = 1.5 Hz, 3-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 142.38 (C_q, 2-Phenyl), 139.05 (C_q, 1-Phenyl), 137.69 (C_q, C2), 128.99 (CH, 1-Phenyl, C-ortho), 128.78 (CH, 1-Phenyl, C-metha), 128.21 (CH, 2-Phenyl, C-metha), 128.08 (CH, 2-Phenyl, C-ortho), 127.25 (CH, 2-Phenyl, C-para), 126.57 (CH, C1), 126.40 (CH, 1-Phenyl, C-para).

cis-alpha-Methylstilben (**81z**) (Integral: 16 %):

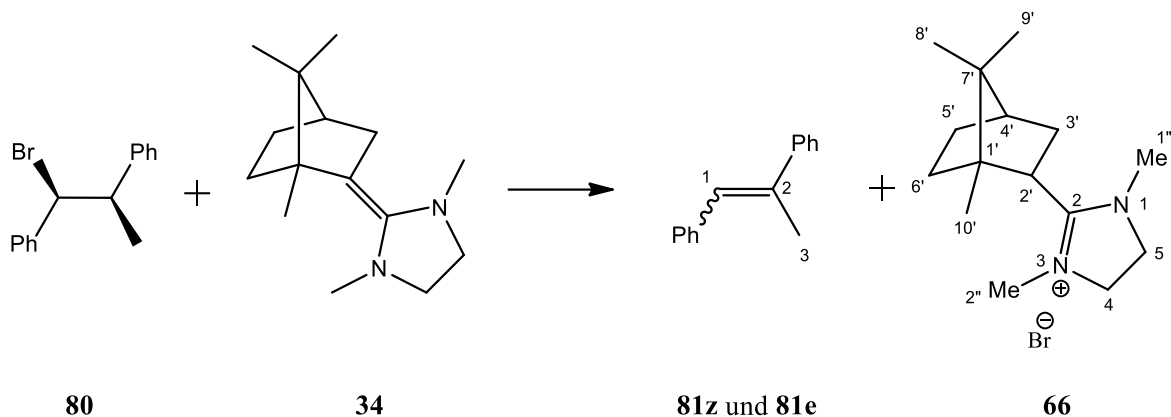
¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.47 (m, 2H, 2-Phenyl, CH_{ar}-meta), 7.46 (m, 1H, 2-Phenyl, CH_{ar}-para), 7.36 (m, 2H, 2-Phenyl, CH_{ar}-ortho), 7.26 (m, 2H, 1-Phenyl, CH_{ar}-meta), 7.24 (m, 1H, 1-Phenyl, CH_{ar}-para), 7.11 (m, 2H, 1-Phenyl, CH_{ar}-ortho), 6.51 (m, 1H, 1-H, CH), 2.44 (d, J = 1.1 Hz, 3H, 3-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 143.83 (C_q, 2-Phenyl), 138.43 (C_q, 1-Phenyl), 137.26 (C_q, C2), 129.38 (CH, C1), 128.60 (CH, 1-Phenyl, C-ortho), 128.44 (CH, 1-Phenyl, C-metha), 128.21 (CH, 2-Phenyl, C-metha), 128.08 (CH, 2-Phenyl, C-ortho), 127.11 (CH, 2-Phenyl, C-para), 126.09 (CH, 1-Phenyl, C-para).

1,3-Dimethyl-2-((1*S*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bromid (**66**):

Siehe **3.16.3**

3.20.4) Bromwasserstoff-Eliminierung aus (1S,2R)-1-Bromo-1,2-diphenylpropan (**80**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 17,5 mg (63,6 μmol) (1S,2R)-1-Bromo-1,2-diphenylpropan (**80**) 15,8 mg (67,4 μmol) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei -78°C eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei 85°C über einen Zeitraum von 12 Stunden erhält man einen Umsatz von weniger als 3 %.

Bei 90°C über einen Zeitraum von 18 Stunden erhält man einen Umsatz von 12 %.

Bei 95°C über einen Zeitraum von 18 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 %.

Es werden 99 % *trans*- α -Methylstilben (**81e**) und 1 % *cis*- α -Methylstilben (**81z**) gebildet (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

(1S,2R)-1-Bromo-1,2-diphenylpropan (**80**):

^1H -NMR ($[\text{D}_7]$ -DMF, 200 MHz): δ (ppm) 7.57 (m, 2H, 1-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-ortho}}$), 7.44 (m, 2H, 2-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-meta}}$), 7.40 (m, 1H, 1-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-para}}$), 7.37 (m, 2H, 2-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-ortho}}$), 7.36 (m, 1H, 2-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-para}}$), 7.27 (m, 2H, 1-Phenyl, $\text{CH}_{\text{ar-meta}}$), 5.37 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 1-H, CH), 3.48 (m, 1H, 2-H, CH), 1.07 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, 3-H, CH_3).

Produkte:

trans-alpha-Methylstilben (**81e**) (Integral: 99 %):

Siehe **3.20.3**

cis-alpha-Methylstilben (**81z**) (Integral: 1 %):

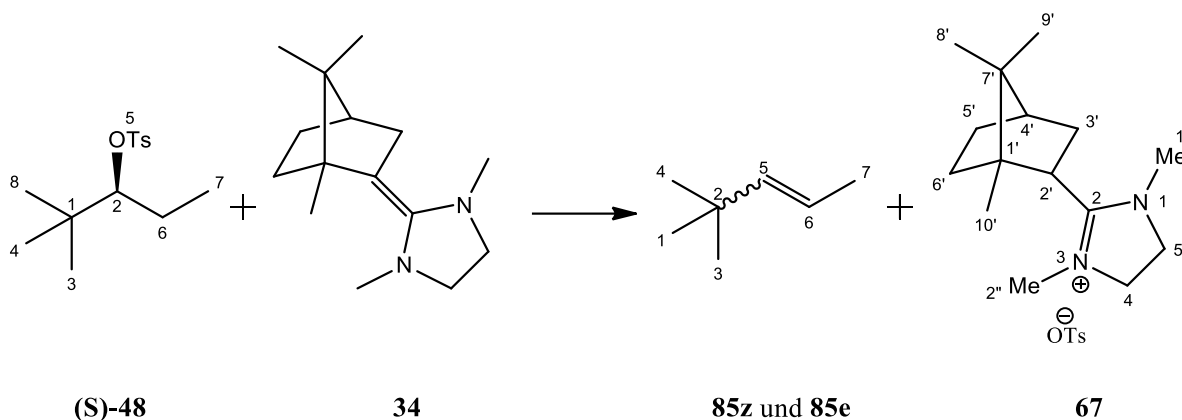
Siehe **3.20.3**

1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bromid (**66**):

Siehe **3.20.1**

3.21) Toluolsulfonsäure-Eliminierungsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**)

3.21.1) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-**48**) mit 80 % ee



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 33,2 mg (63,6 μmol) (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-**48**) 35 mg (67,4 μmol) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 18 Stunden erhält man 89 % (E)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85e**) und 11 % (Z)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85z**) (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

(S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-**48**):

Siehe **3.9.3**

Produkte:

(E)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85e**) (Integral: 89 %):

^1H -NMR ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.48 (dq, $J = 15.4\text{ Hz}$, $J = 1.5\text{ Hz}$, 6-H, CH), 5.35 (dq, $J = 15.4\text{ Hz}$, $J = 6.3\text{ Hz}$, 6-H, CH), 1.62 (dd, $J = 6.3\text{ Hz}$, $J = 1.5\text{ Hz}$, 7-H, CH_3), 0.97 (s, 1-H, 3-H, 4-H, CH_3).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 142.73 (CH, C5), 119.19 (CH, C6), 32.68 (C_q, C2), 29.49 (CH₃, C1, C3, C4), 17.64 (CH₃, C7).

(Z)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85z**) (Integral: 11 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.34 (m, 6-H, CH), 5.28 (d, J = 6,05 Hz, 6-H, CH), 1.62 (m, 7-H, CH₃), 1.14 (s, 1-H, 3-H, 4-H, CH₃).

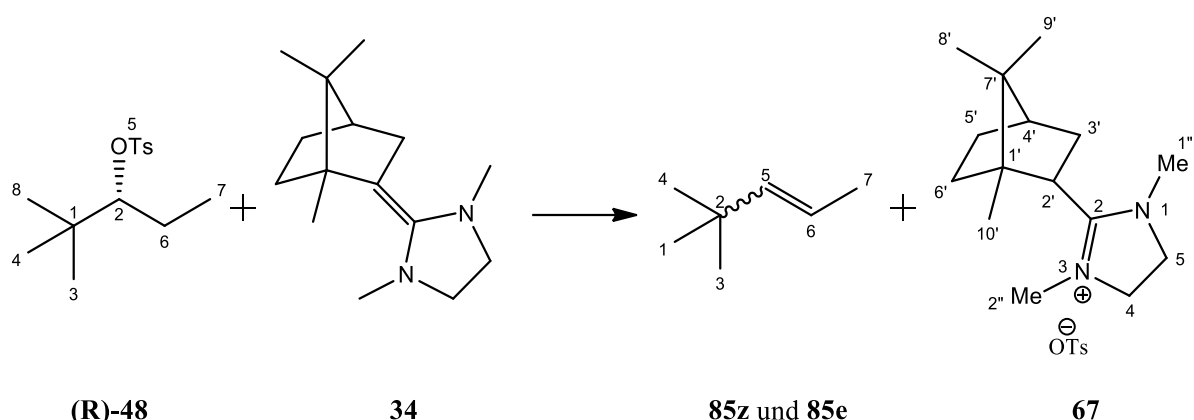
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 141.59 (CH, C5), 122.84 (CH, C6), 32.74 (C_q, C2), 31.72 (CH₃, C1, C3, C4), 15.10 (CH₃, C7).

1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-tosylat (**67**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.65 (d, J = 8.4 Hz, 2H, ⁻OTs, CH), 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2H, ⁻OTs, CH), 3.98 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 3.41 (m, 2'-H, CH), 3.31 (s, 1''-H, 2''-H, CH₃), 2.31 (s, 3H, ⁻OTs, CH₃), 2.08 (m, 3'-H, CH₂), 1.97 (dd, J = 13.9 Hz, J = 6.0 Hz, 3'-H, CH₂), 1.86 (m, 5'-H, CH₂), 1.84 (t, J = 3.4 Hz, 4'-H, CH), 1.56 (m, 6'-H, CH₂), 1.54 (m, 5'-H, CH₂), 1.04 (s, 10'-H, CH₃), 0.97 (s, 8'-H, CH₃), 0.92 (s, 9'-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 167.92 (C_q, C2), 147.45 (C_q, Tosyl), 137.61 (C_q, Tosyl), 128.10 (CH, Tosyl), 126.03 (CH, Tosyl), 54.41 (C_q, C1'), 50.89 (CH₂, C4, C5), 49.43 (C_q, C7'), 45.55 (CH, C4'), 40.73 (CH, C2'), 35.82 (CH₃, C1'', C2''), 30.73 (CH₂, C6'), 27.50 (CH₂, C3'), 27.24 (CH₂, C5'), 20.59 (CH₃, Tosyl), 18.80 (CH₃, C9'), 18.16 (CH₃, C10'), 14.44 (CH₃, C8').

3.21.2) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((R)-48) mit 76 % ee



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 38,7 mg (74,1 μmol) (R)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((R)-48) 41,0 mg (88,9 μmol) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**34**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 18 Stunden erhält man 63 % (Z)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85z**) und 37 % (E)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85e**) (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

(S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-48): Siehe **3.10.2**

Produkte:

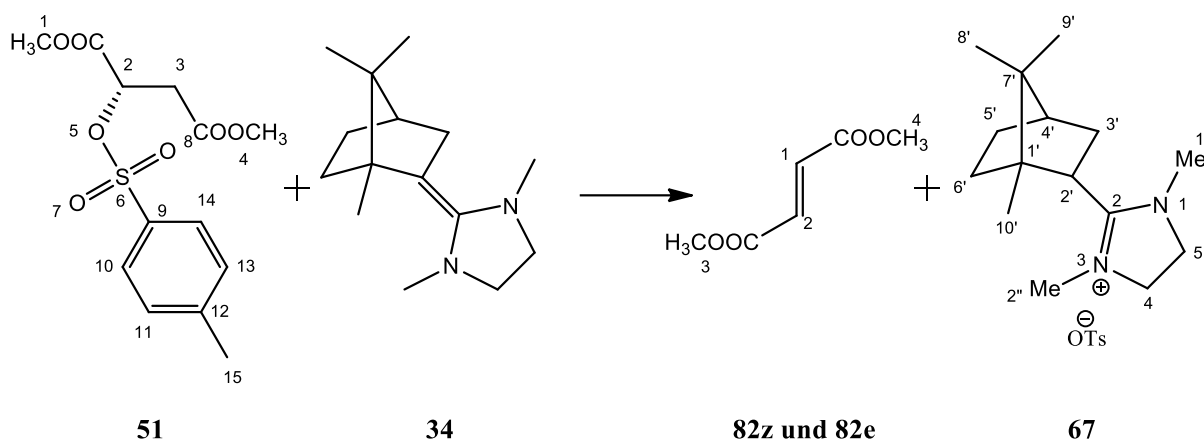
(Z)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85z**) (Integral: 63 %): Siehe **3.21.1**

(E)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85e**) (Integral: 37 %): Siehe **3.21.1**

1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-tosylat (**67**):

Siehe **3.21.1**

3.21.3) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 29 mg (91,7 μmol) (S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**), 28 mg (120 μmol) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**35**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die klare Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 18 Stunden erhält man 76 % Fumarsäure-dimethylester (**82e**) und 24 % Maleinsäure-dimethylester (**82z**) ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 4 Stunden erhält man 94 % Fumarsäure-dimethylester (**82e**) und 6 % Maleinsäure-dimethylester (**82z**) ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 18 Stunden erhält man 98 % Fumarsäure-dimethylester (**82e**) und 2 % Maleinsäure-dimethylester (**82z**) ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Edukt:

(S)-Dimethyl 2-(tosyloxy)succinat (**51**):

Siehe **3.11**

Produkte:

Fumarsäure-dimethylester (**82e**) (Integral: 76 % ($-20\text{ }^\circ\text{C}$)):

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.81 (s, 1-H, 2-H, CH), 3.81 (s, 3-H, 4-H, CH_3).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 165.17 (C_q, C=O), 133.29 (CH, C1, C2), 52.18 (CH₃, C3, C4).

Maleinsäure-dimethylester (**82z**) (Integral: 24 % (- 20 °C)):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.54 (s, 1-H, 2-H, CH), 3.91 (s, 3-H, 4-H, CH₃).

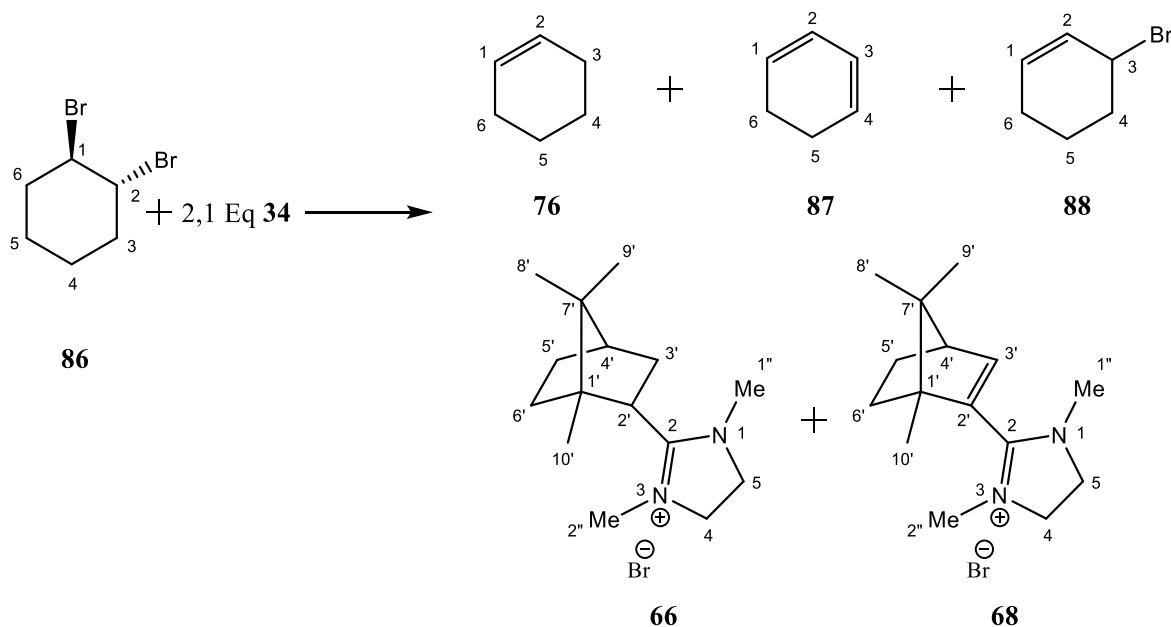
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 165.17 (C_q, C=O), 130.32 (CH, C1, C2), 52.21 (CH₃, C3, C4).

1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-tosylat (**67**):

Siehe **3.21.1**

3.22) α,β -Dibrom-Eliminierungsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**35**)

3.22.1) α,β -Dibrom-Eliminierung aus (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 67 mg (276 μmol) (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**), 136 mg (579 μmol) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**35**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei -78°C eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die klare Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei 60°C über einen Zeitraum von 3 Stunden erhält man einen Umsatz von 0 % (^1H -NMR-Spektrum).

Bei 90°C über einen Zeitraum von 12 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 % in einem Verhältnis von 50 % Cyclohexa-1,3-dien (**87**), 25 % Cyclohexen (**76**) und 25% 3-Bromcyclohex-1-en (**88**) (^1H -NMR Spektrum).

Edukt:

(E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**):

Siehe **3.16.1**

Produkte:

Cyclohexa-1,3-dien (**87**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.84 (m, 2-H, 3-H, CH), 5.74 (m, 1-H, 4-H, CH), 1.91 (m, 3-H, 6-H, CH₂), 1.52 (m, , 4-H, 5-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 126.28 (CH, C2, C3), 124.47 (CH₂, C1, C4), 21.99 (CH₂, C5, C6).

Cyclohexen (**76**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.59 (m, 1-H, 2-H, CH), 1.95 (m, 3-H, 6-H, CH₂), 1.83 (m, 5-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 127.14 (CH, C1,C2), 25.03 (CH₂, C3, C6), 22.60 (CH₂, C4, C5).

3-Bromcyclohex-1-en (**88**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.01 (m, 1-H, 2-H, CH), 4.73 (m, 3-H, CH), 2.11 (m, 4-H, 6-H, CH₂), 1.57 (m, 4-H, 5-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 130.26 (CH, C1), 129.35 (CH, C2), 48.50 (C_q, C3), 35.24 (CH₂, C4), 24.50 (CH₂, C6), 21.06 (CH₂, C5).

1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bromid (**66**):

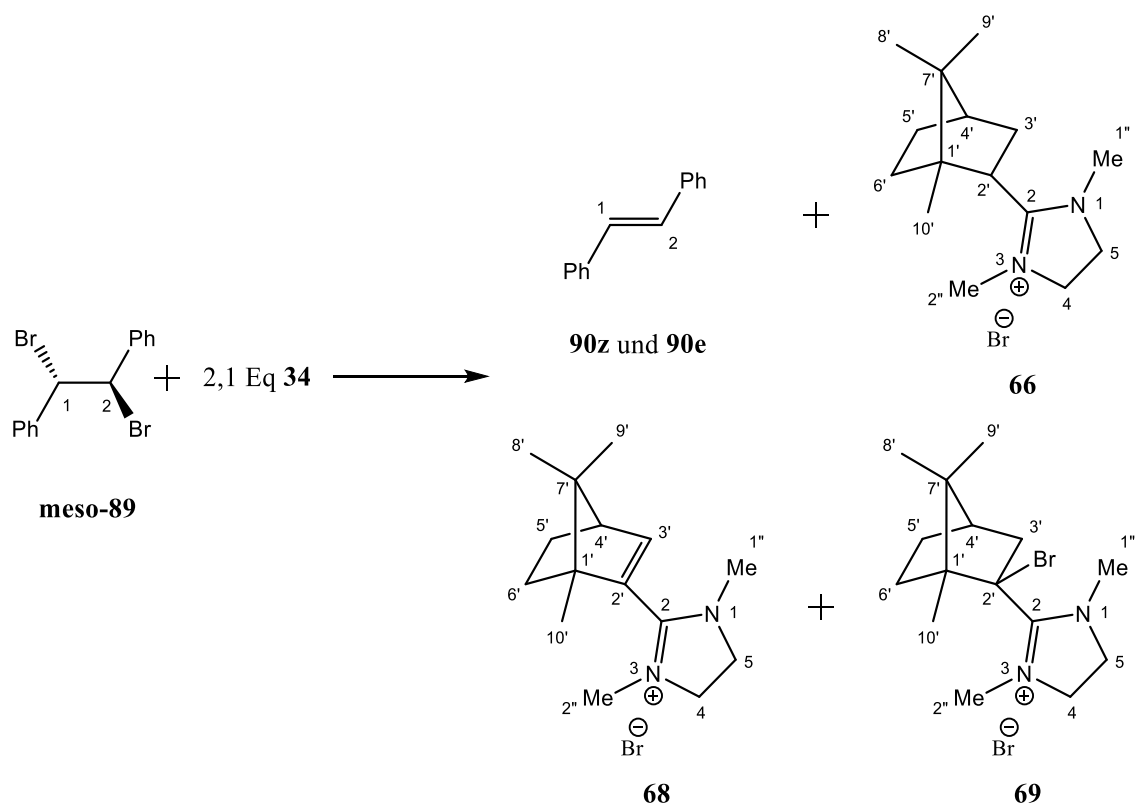
Siehe **3.20.1**

1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium bromid (**68**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.92 (d, J = 3.3 Hz, 3'-H, CH), 4.17 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 4.02 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 3.34 (s, 1''-H, 2''-H, CH₃), 3.03 (m, 4'-H, CH), 1.88 (m, 5'-H, CH₂), 1.58 (m, 5'-H, CH₂), 1.43 (m, 6'-H, CH₂), 1.08 (s, 10'-H, CH₃), 1.06 (s, 8'-H, CH₃), 0.89 (s, 9'-H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]\text{-DMF}$, 400 MHz): δ (ppm) 162.32 (C_q , C2), 143.34 (CH, C3'), 136.44 (C_q , C2'), 60.03 (C_q , C1'), 54.64 (CH, C4'), 53.44 (CH_2 , C4, C5), 44.74 (C_q , C7'), 38.32 (CH_3 , C1'', C2''), 33.96 (CH_2 , C6'), 27.92 (CH_2 , C5'), 20.59 (CH_3 , C9'), 20.17 (CH_3 , C10'), 12.39 (CH_3 , C8').

3.22.2) α,β -Dibrom-Eliminierung aus meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 26 mg (76,5 μmol) meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89), 38 mg (162 μmol) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (35) und 0,75 ml $[\text{D}_7]\text{-DMF}$ bei -78°C eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Bei 70°C über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man in einer klaren Lösung 83 % (E)-Stilben (90e) und 17 % (Z)-Stilben (90z) ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Edukt:

meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-**89**):

Siehe **3.16.2**

Produkte:

(E)-Stilben (**90e**) (83 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.66 (A,A',B,B',C-Kopplung, J = 8.1 Hz, J = 1.4 Hz, 4H, CH_{ar}-ortho), 7.39 (m, 4H, CH_{ar}-meta), 7.33 (s, 1-H, 2-H, CH), 7.28 (m, 2H, CH_{ar}-para).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 138.45 (C_q-ipso), 129.69 (CH_{ar}-meta), 129.56 (CH, 1-C und 2-C), 128.61 (CH_{ar}-para), 127.58 (CH_{ar}-ortho).

(Z)-Stilben (**90z**) (17 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.24 – 7.28 (m, 4H, CH_{ar}-ortho), 7.11 (m, 4H, CH_{ar}-meta), 7.02 (m, 2H, CH_{ar}-para), 6.88 (s, 1-H, 2-H, CH).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 138.09 (C_q-ipso), 130.28 (CH_{ar}-para), 129.81 (CH, 1-C und 2-C), 128.93 (CH_{ar}-meta), 129.01 (CH_{ar}-ortho).

1,3-Dimethyl-2-((1S,2S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-bromid ((2S)-**66**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 4.30 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 3.95 (m, 2'-H, CH), 3.65 (s, 1''-H, 2''-H, CH₃), 2.14 (m, 3'-H, CH₂), 2.07 (m, 4'-H, CH), 1.92 (m, 5'-H, CH₂), 1.77 (m, 3'-H, CH₂), 1.65 (m, 5'-H, CH₂), 1.58 (m, 6'-H, CH₂), 1.01 (s, 10'-H, CH₃), 0.96 (s, 8'-H, CH₃), 0.92 (s, 9'-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 170,34 (C_q, C2), 51.83 (CH₂, C4, C5), 51,60 (C_q, C1'), 46.26 (CH, C4'), 45.26 (C_q, C7'), 43.31 (CH, C2'), 37.65 (CH₃, C1'', C2''), 35.25 (CH₂, C6'), 28.72 (CH₂, C3'), 26.17 (CH₂, C5'), 19.38 (CH₃, C9'), 18.95 (CH₃, C10'), 16.71 (CH₃, C8').

1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium bromid (**68**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.71 (q, J = 2.7 Hz, 3'-H, CH), 4.17 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 4.02 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 3.57 (s, 1''-H, 2''-H, CH₃), 3.03 (td, J = 6.8 Hz, J = 3.1 Hz, 4'-H, CH), 1.87 (m, 5'-H, CH₂), 1.60 (m, 5'-H, CH₂), 1.45 (m, 6'-H, CH₂), 1.28 (s, 10'-H, CH₃), 0.95 (s, 8'-H, CH₃), 0.92 (s, 9'-H, CH₃).

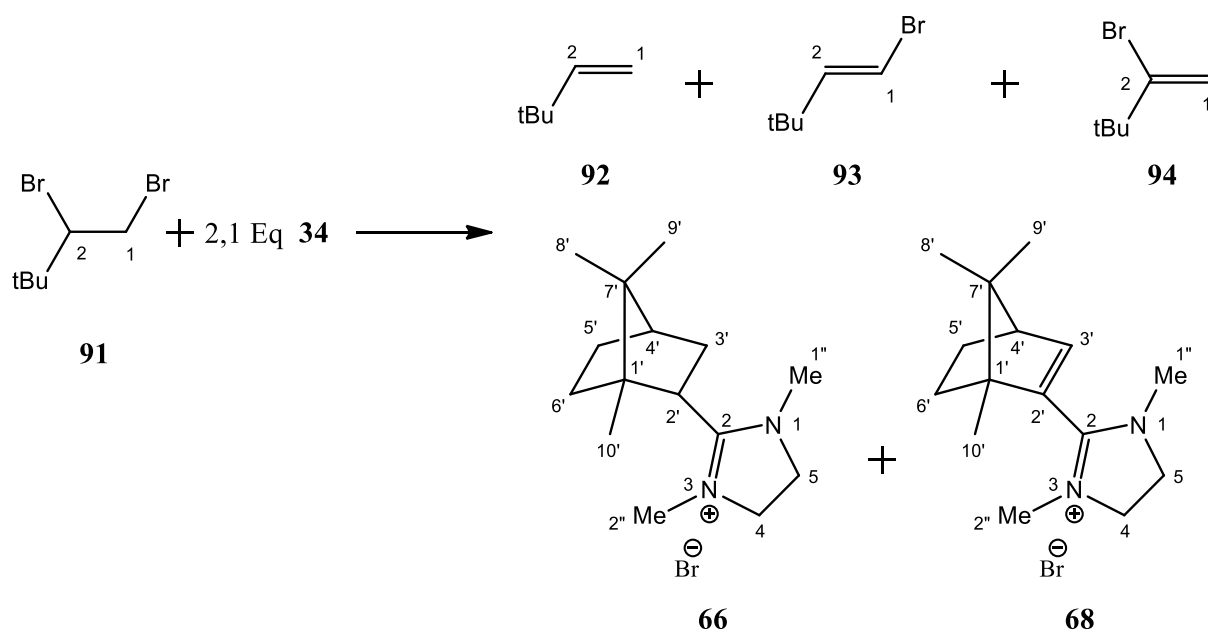
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 162.32 (C_q, C2), 143.34 (CH, C3'), 136.44 (C_q, C2'), 60.03 (C_q, C1'), 54.64 (CH, C4'), 53.44 (CH₂, C4, C5), 44.74 (C_q, C7'), 38.32 (CH₃, C1'', C2''), 33.96 (CH₂, C6'), 27.92 (CH₂, C5'), 20.59 (CH₃, C9'), 20.17 (CH₃, C10'), 12.39 (CH₃, C8').

2-((1S,2R,4R)-2-Brom-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium bromid (**69**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 4.09 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 3.94 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 3.78 (s, 1''-H, 2''-H, CH₃), 2.86 (dd, J = 11 Hz, J = 4.5 Hz, 3'-H, CH₂), 2.50 (dd, J = 11 Hz, J = 4.5 Hz, 3'-H, CH₂), 2.21 (quin, J = 4.5 Hz, 4'-H, CH), 2.19 (m, 6'-H, CH₂), 1.94 (m, 5'-H, CH₂), 1.84 (m, 6'-H, CH₂), 1.67 (m, 5'-H, CH₂), 1.30 (s, 10'-H, CH₃), 0.95 (s, 8'-H, CH₃), 0.92 (s, 9'-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 169.80 (C_q, C2), 71.46 (CH, C2'), 53.95 (C_q, C1'), 51.59 (CH₂, C4, C5), 48.10 (C_q, C7'), 48.53 (CH, C4'), 42.99 (CH₂, C3'), 39.18 (CH₃, C1'', C2''), 31.66 (CH₂, C6'), 24.46 (CH₂, C5'), 19.94 (CH₃, C9'), 19.51 (CH₃, C10'), 13.50 (CH₃, C8').

3.22.3) Bromwasserstoff- und α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**91**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 25 mg (102 μmol) 1,2-Brom-3,3-dimethylbutan (**91**), 58 mg (247 μmol) 1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)imidazolidin (**35**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die klare Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 12 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 % in einem Verhältnis von 36 % 3,3-Dimethylbuten (**92**), 35 % (E)-1-Brom-3,3-dimethylbuten (**93**) und 29 % 2-Brom-3,3-dimethylbuten (**94**) (^1H -NMR Spektrum).

Edukt:

1,2-Brom-3,3-dimethylbutan (**91**):

Siehe **3.16.3**

Produkte:

3,3-Dimethylbuten (**92**) (36 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.86 (dd, J = 17.4 Hz, J = 10.6 Hz, 2-H, CH), 4.91 (dd, J = 17.5 Hz, J = 1.6 Hz, 1-H, CH₂), 4.83 (dd, J = 10.6 Hz, J = 1.6 Hz, 1-H, CH₂), 0.98 (s, 9H, CH₃, t-Butyl).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 150.54 (CH, 2-C), 109.82 (CH₂, 1-C), 34.29 (C_q, t-Butyl), 29.65 (CH₃, t-Butyl).

(E)-1-Brom-3,3-dimethylbuten (**93**) (35 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.27 (m, 1-H, CHBr), 6.26 (m, 2-H, CH), 1.04 (s, 9H, CH₃, t-Butyl).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 149.50 (CH, 2-C), 103.46 (CHBr, 1-C), 36.50 (C_q, t-Butyl), 27.83 (CH₃, t-Butyl).

2-Brom-3,3-dimethylbuten (**94**) (29 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.72 (m, 1-H, CH₂), 5.41 (m, 1-H, CH₂), 1.17 (s, 9H, CH₃, t-Butyl).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 147.77 (C_qBr, 2-C), 115.63 (CH₂, 1-C), 40.45 (C_q, t-Butyl), 29.58 (CH₃, t-Butyl).

1,3-Dimethyl-2-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-bromid (**66**):

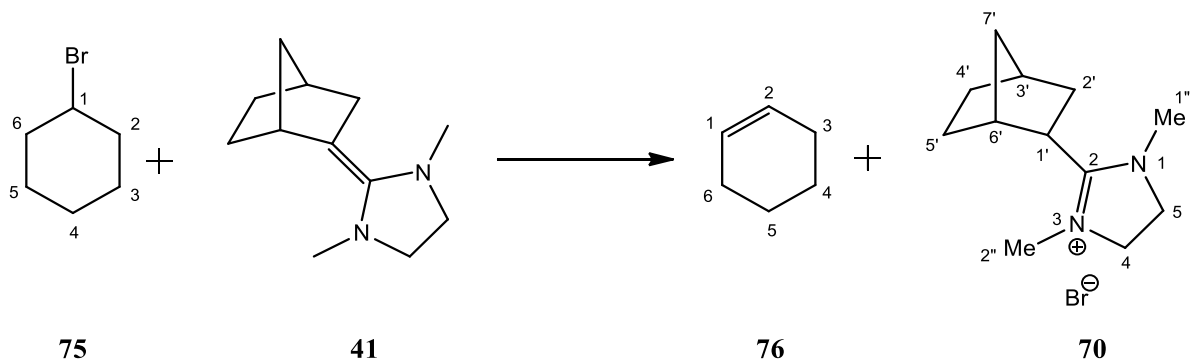
Siehe **3.20.1**

1,3-Dimethyl-2-((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium bromid (**68**):

Siehe **3.22.1**

3.23) Bromwasserstoff-Eliminierungsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**)

3.23.1) Bromwasserstoff-Eliminierung aus Cyclohexylbromid (**75**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 85,6 mg (52,5 mmol) Cyclohexylbromid (**75**), 111 mg (57,7 mmol) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**) und 0,75 ml [D₇]-DMF bei – 78 °C eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die klare Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei 90 °C über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 45 % (¹H-NMR-Spektrum).

Bei 95 °C über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 % (¹H-NMR-Spektrum).

Edukt:

Cyclohexylbromid (**75**):

Siehe **3.14.1**

Produkte:

Cyclohexen (**76**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.58 (t, J = 1.6 Hz 1-H, 2-H, CH), 1.90 (m, 3-H, 6-H, CH₂), 1.52 (m, , 4H, 4-H, 5-H, CH₂).

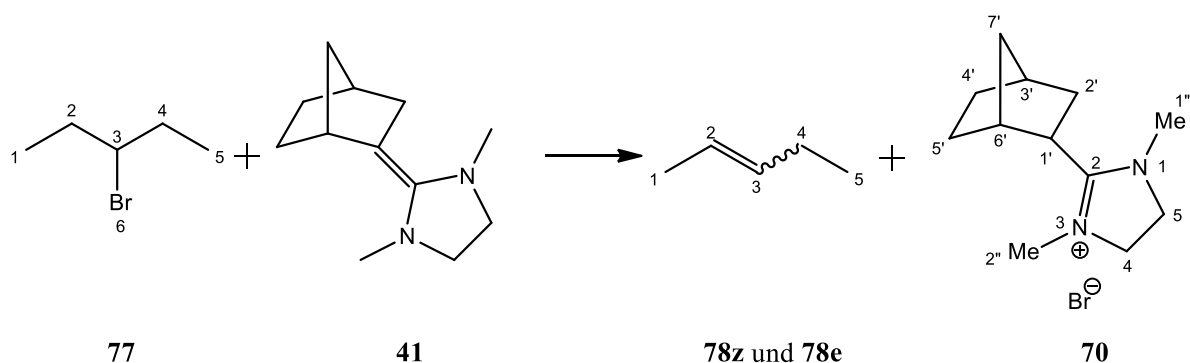
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 127.96 (CH, C1, C2), 25.88 (CH₂, C3 C6), 23.45 (CH₂, C4, C5).

1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**70**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.99 (s, 4-H, 5-H, CH₂, endo-**70**), 3.93 (s, 4-H, 5-H, CH₂, exo-**70**), 3.30 (s, 1^{''}-H, NCH₃, endo-**70**), 3.29 (s, 1^{''}-H, NCH₃, exo-**70**), 3.06 (m, 1[']-H, CH, exo-**70**), 2.88 (m, 6[']-H, CH, exo-**70**), 2.75 (m, 1[']-H, CH, endo-**70**), 2.54 (m, 6[']-H, CH, endo-**70**), 2.31 (m, 3[']-H, CH), 2.02 (m, 2[']-H, CH₂, exo-**70**), 1.99 (m, 2[']-H, CH₂, endo-**70**), 1.96 (m, 2[']-H, CH₂, endo-**70**), 1.72 (m, 5[']-H, CH₂), 1.66 (m, 5[']-H, CH₂), 1.57 (m, 4[']-H, CH₂) 1.48 (m, 4[']-H, CH₂), 1.27 - 1.40 (m, 7[']-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 170.53 (C_q, C2), 169.88 (C_q, C2), 52.19 (CH₂, C4, C5), 52.03 (CH₂, C4, C5), 42.05 (NCH₃, C1^{''}, C2^{''}), 41.19 (NCH₃, C1^{''}, C2^{''}), 40.45 (CH₂, C2[']), 39.94 (CH₂, C2[']), 38.75 (CH, Norbornyl), 38.26 (CH, Norbornyl), 37.54 (CH₂, Norbornyl), 36.97 (CH, Norbornyl), 36.44 (CH, Norbornyl), 35.78 (CH, Norbornyl), 31.26 (CH₂, Norbornyl), 30.72 (CH₂, Norbornyl), 30.25 (CH₂, Norbornyl), 28.77 (CH₂, Norbornyl), 25.16 (CH₂, Norbornyl).

3.23.2) Bromwasserstoff-Eliminierung aus 3-Brom-pentan (**77**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 68,6 mg (45.4 mmol) 3-Brom-pentan (**77**), 96,0 mg (50.0 mmol) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**) und 0,75 ml [D₇]-DMF bei – 78 °C eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt.

Bei 75 °C über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von weniger als 5 % (¹H-NMR-Spektrum).

Bei 90 °C über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man in einer klaren Lösung 53,7 % (E)-Pent-2-en (**78e**) und 46,3 % (Z)-Pent-2-en (**78z**) (¹H-NMR-Spektrum).

Edukt:

3-Brom-pentan (**77**):

Siehe **3.14.2**

Produkte:

(E)-Pent-2-en (**78e**) (Integral: 53,7 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.37 (m, 2-H, 3-H, CH), 1.90 (m, 4-H, CH₂), 1.56 (m, , 1-H, CH₃), 0.90 (m, 5-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 134.05 (CH, C3), 124.50 (CH, C2), 26.37 (CH₂, C4), 18.39 (CH₃, C5), 14.58 (CH₃, C1).

(Z)-Pent-2-en (**78z**) (Integral: 46,3 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.34 (m, 2-H, 3-H, CH), 1.97 (m, 4-H, CH₂), 1.52 (m, 1-H, CH₃), 0.98 (m, 5-H, CH₂).

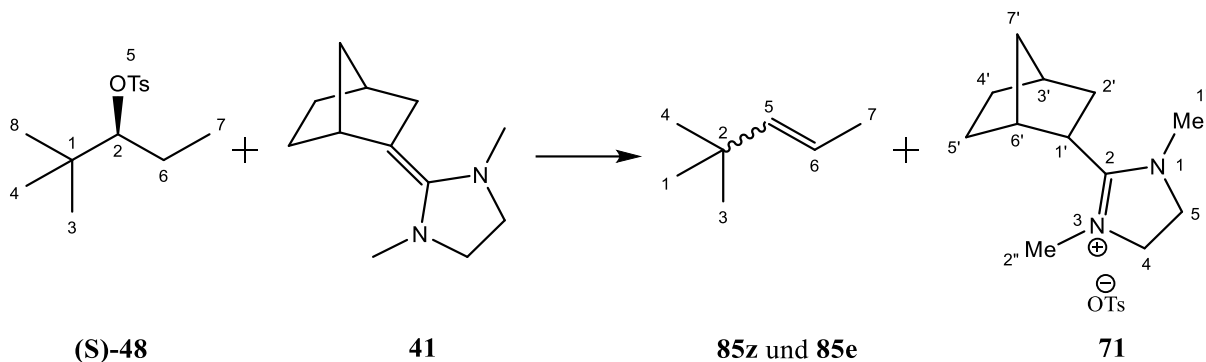
¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 133.21 (CH, C3), 123.96 (CH, C2), 20.90 (CH₂, C4), 14.73 (CH₃, C5), 13.08 (CH₃, C1).

1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**70**):

Siehe **3.23.1**

3.24) Toluolsulfonsäure-Eliminierungsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**)

3.24.1) Toluolsulfonsäure-Eliminierung aus (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-**48**) mit 80 % ee



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 91,2 mg (337 μmol) (S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-**48**) 71,3 mg (370 μmol) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $95\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 18 Stunden erhält man 89 % (E)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85e**) und 11 % (Z)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85z**) (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

(S)-2,2-Dimethylpentan-3-yl-tosylat ((S)-**48**):

Siehe **3.9.3**

Produkte:

(E)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85e**) (Integral: 77 %):

^1H -NMR ($[\text{D}_7]$ -DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.47 (dq, $J = 15.4\text{ Hz}$, $J = 1.5\text{ Hz}$, 6-H, CH), 5.34 (dq, $J = 15.4\text{ Hz}$, $J = 6.3\text{ Hz}$, 6-H, CH), 1.62 (dd, $J = 6.3\text{ Hz}$, $J = 1.5\text{ Hz}$, 7-H, CH_3), 0.97 (s, 1-H, 3-H, 4-H, CH_3).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 142.73 (CH, C5), 119.22 (CH, C6), 32.73 (C_q, C2), 29.40 (CH₃, C1, C3, C4), 17.71 (CH₃, C7).

(Z)-4,4-Dimethylpent-2-en (**85z**) (Integral: 23 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.33 (m, 6-H, CH), 5.28 (d, J = 6,05 Hz, 6-H, CH), 1.62 (m, 7-H, CH₃), 1.14 (s, 1-H, 3-H, 4-H, CH₃).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 141.59 (CH, C5), 122.66 (CH, C6), 32.72 (C_q, C2), 31.17 (CH₃, C1, C3, C4), 12.51 (CH₃, C7).

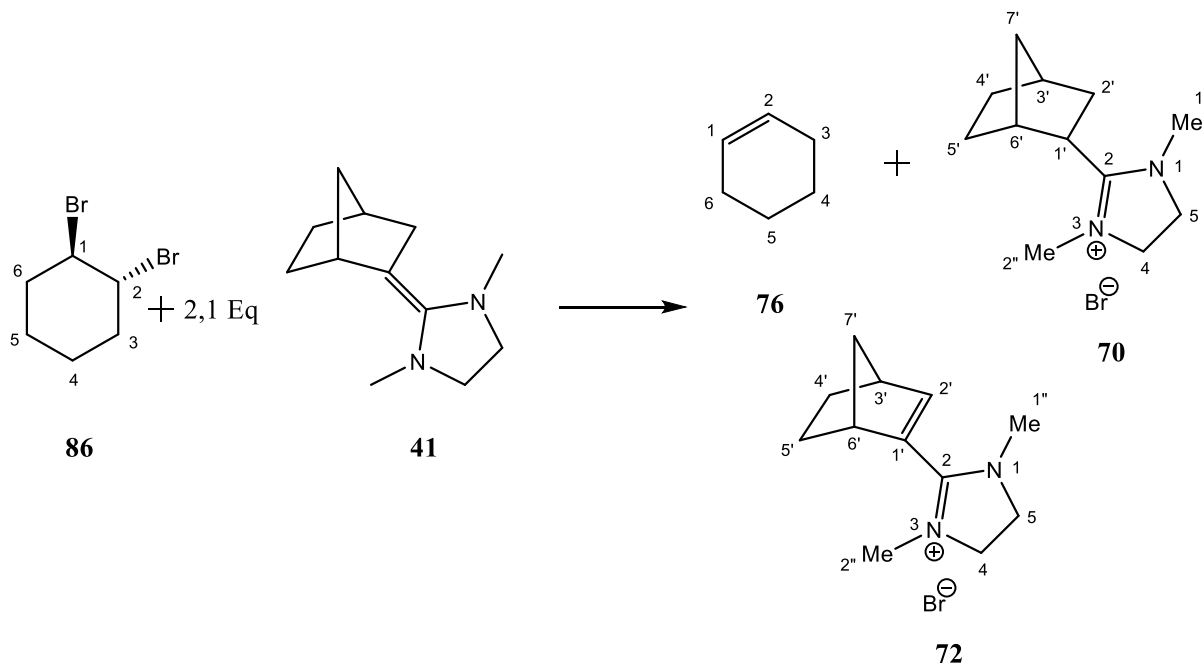
1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**70**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 3.91 (s, 4-H, 5-H, CH₂, endo-**70**), 3.85 (s, 4-H, 5-H, CH₂, exo-**70**), 3.23 (s, 1^{''}-H, NCH₃, endo-**70**), 3.22 (s, 1^{''}-H, NCH₃, exo-**70**), 3.05 (m, 1[']-H, CH, exo-**70**), 2.82 (m, 6[']-H, CH, exo-**70**), 2.67 (m, 1[']-H, CH, endo-**70**), 2.49 (m, 6[']-H, CH, endo-**70**), 2.24 (m, 3[']-H, CH), 1.98 (m, 2[']-H, CH₂, exo-**70**), 1.90 (m, 2[']-H, CH₂, endo-**70**), 1.85 (m, 2[']-H, CH₂, endo-**70**), 1.72 (m, 5[']-H, CH₂), 1.62 (m, 5[']-H, CH₂), 1.54 (m, 4[']-H, CH₂) 1.44 (m, 4[']-H, CH₂), 1.20 - 1.35 (m, 7[']-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 169.40 (C_q, C2), 168.83 (C_q, C2), 51.11 (CH₂, C4, C5), 50.94 (CH₂, C4, C5), 41.05 (NCH₃, C1^{''}, C2^{''}), 40.20 (NCH₃, C1^{''}, C2^{''}), 39.54 (CH₂, C2[']), 38.95 (CH₂, C2[']), 37.73 (CH, Norbornyl), 37.37 (CH, Norbornyl), 36.54 (CH₂, Norbornyl), 36.08 (CH, Norbornyl), 35.32 (CH, Norbornyl), 34.62 (CH, Norbornyl), 30.38 (CH₂, Norbornyl), 29.53 (CH₂, Norbornyl), 29.15 (CH₂, Norbornyl), 27.95 (CH₂, Norbornyl), 24.05 (CH₂, Norbornyl).

3.25) α,β -Dibrom-Eliminierungsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**)

3.25.1) α,β -Dibrom-Eliminierung aus (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 107 mg (43,8 mmol) (E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**), 130 mg (92,4 mmol) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**) und 0,75 ml $[\text{D}_7]$ -DMF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die klare Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 16 Stunden erhält man einen Umsatz von 0 % (^1H -NMR-Spektrum).

Bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 % (^1H -NMR-Spektrum).

Edukt:

(E)-1,2-Dibrom-cyclohexan (**86**):

Siehe **3.16.1**

Produkte:

Cyclohexen (**76**):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.63 (t, J = 1.6 Hz, 1-H, 2-H, CH), 1.95 (m, 3-H, 6-H, CH₂), 1.57 (m, 4-H, 5-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 127.96 (CH, C1, C2), 25.88 (CH₂, C3, C6), 23.45 (CH₂, C4, C5).

2-Norbornenyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**72**):

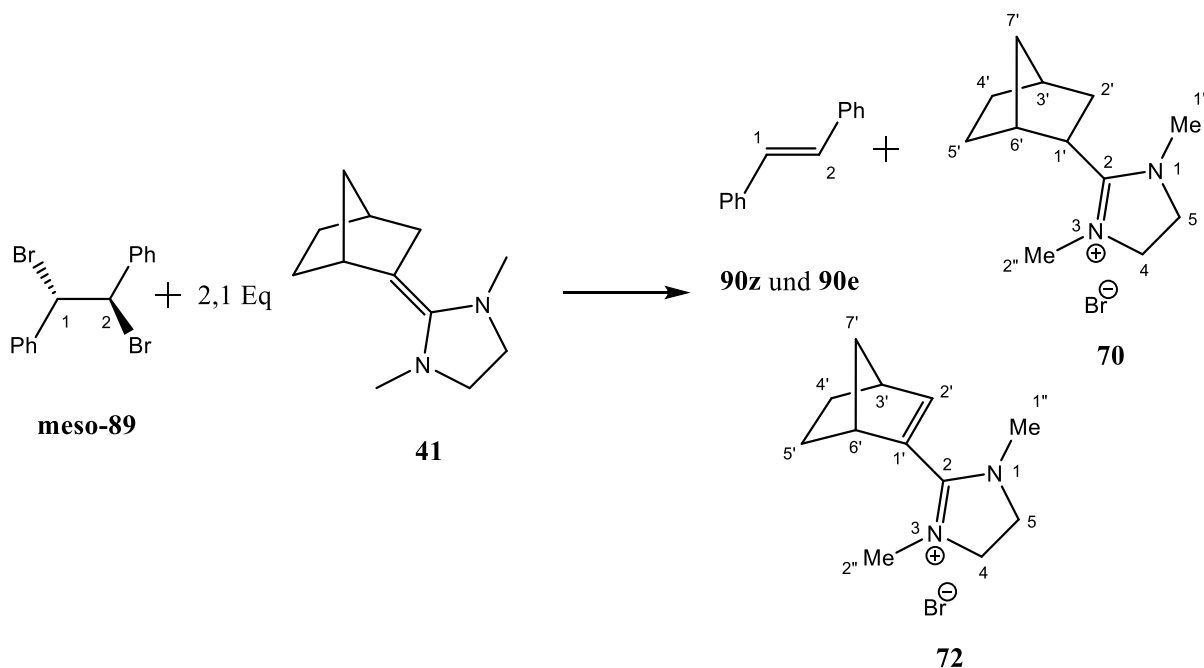
¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.06 (d, J = 3.3 Hz, 2'-H, CH), 4.04 (dt, J = 7.6 Hz, J = 3.9 Hz, 4-H, 5-H, CH₂), 3.24 (m, 6'-H, CH), 3.11 (m, 3'-H, CH), 3.06 (s, 1^{''}-H, NCH₃), 1.67 -1.74 (m, 4'-H, 7'-H, CH₂), 1.27 - 1.31 (m, 2H, 7'-H, CH₂).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 170.44 (C_q, C2), 163.99 (C_q, C1'), 149.52 (CH, C2', Norbornenyl), 50.61 (CH₂, C4, C5), 34.87 (NCH₃, C1'', C2''), 53.54 (CH, C6', Norbornenyl), 35.83 (CH, C3', Norbornenyl), 37.73 (CH₂, C7', Norbornenyl), 24.56 (CH₂, Norbornenyl), 24.17 (CH₂, Norbornenyl).

1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**70**):

Siehe **3.23.1**

3.25.2) α,β -Dibrom-Eliminierung aus meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 90,6 mg (26,6 mmol) meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89), 108 mg (56,0 mmol) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (41) und 0,75 ml [D₇]-DMF bei – 78 °C eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt.

Bei 25 °C über einen Zeitraum von 12 Stunden erhält man in einer klaren Lösung 100 % (E)-Stilben (90e) und 0 % (Z)-Stilben (90z) (¹H-NMR-Spektrum).

Edukt:

meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (meso-89):

Siehe 3.16.2

Produkte:

(E)-Stilben (90e) (100 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.66 (A,A',B,B',C-Kopplung, $J = 8.1$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 4H, CH_{ar}-ortho), 7.39 (m, 4H, CH_{ar}-meta), 7.33 (s, 1-H, 2-H, CH), 7.28 (m, 2H, CH_{ar}-para).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 138.45 (C_q-ipso), 129.69 (CH_{ar}-meta), 129.56 (CH, C1, C2), 128.61 (CH_{ar}-para), 127.58 (CH_{ar}-ortho).

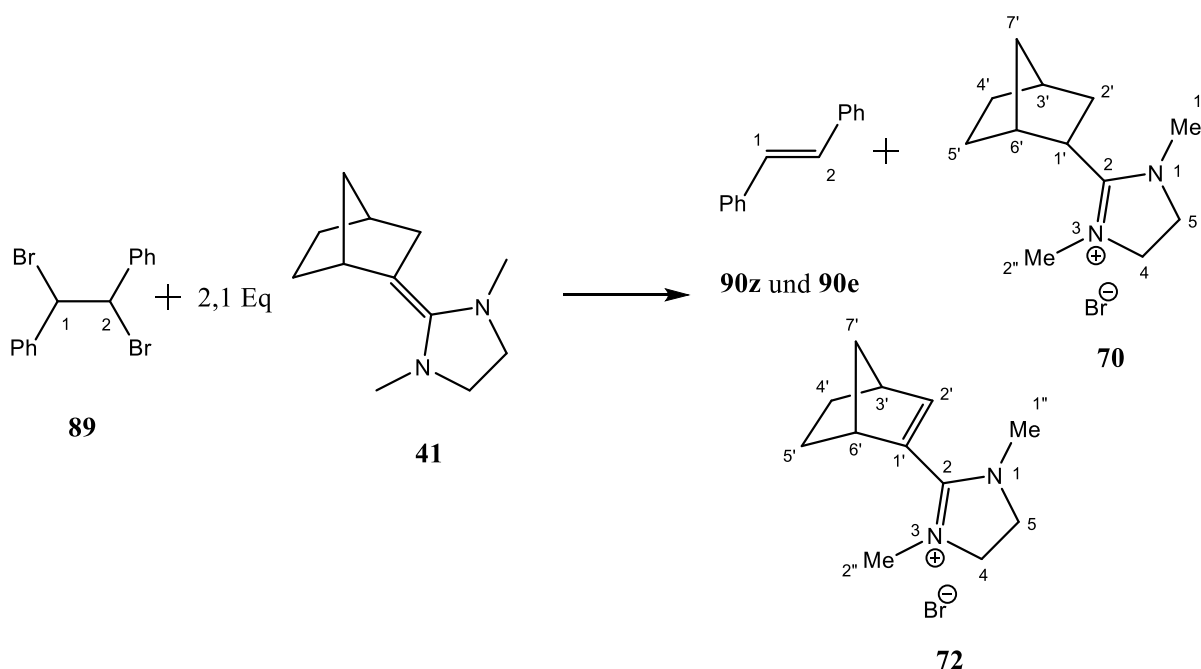
1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**70**):

Siehe **3.23.1**

2-Norbornenyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**72**):

Siehe **3.25.1**

3.25.3) α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 90,6 mg (26,6 mmol) meso-1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (**89**), 108 mg (56,0 mmol) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**) und 0,75 ml [D₇]-DMF bei – 78 °C eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt.

Bei 25 °C über einen Zeitraum von 12 Stunden erhält man in einer klaren Lösung 92 % (E)-Stilben (**90e**) und 8 % (Z)-Stilben (**90z**) (¹H-NMR-Spektrum).

Edukt:

1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (91,5 % meso-Form und 8,5 % Racemat) (**89**):

Siehe **3.19.3**

Produkte:

(E)-Stilben (**90e**) (92 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.66 (A,A',B,B',C-Kopplung, J = 8.1 Hz, J = 1.4 Hz, 4H, CH_{ar}-ortho), 7.39 (m, 4H, CH_{ar}-meta), 7.33 (s, 1-H, 2-H, CH), 7.28 (m, 2H, CH_{ar}-para).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 138.45 (C_q-ipso), 129.69 (CH_{ar}-meta), 129.56 (CH, C1, C2), 128.61 (CH_{ar}-para), 127.58 (CH_{ar}-ortho).

(Z)-Stilben (**90z**) (8 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 7.24 – 7.28 (m, 4H, CH_{ar}-ortho), 7.11 (m, 4H, CH_{ar}-meta), 7.02 (m, 2H, CH_{ar}-para), 6.88 (s, 1-H, 2-H, CH).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 138.09 (C_q-ipso), 130.28 (CH_{ar}-para), 129.81 (CH, C1 und C2), 128.93 (CH_{ar}-meta), 129.01 (CH_{ar}-ortho).

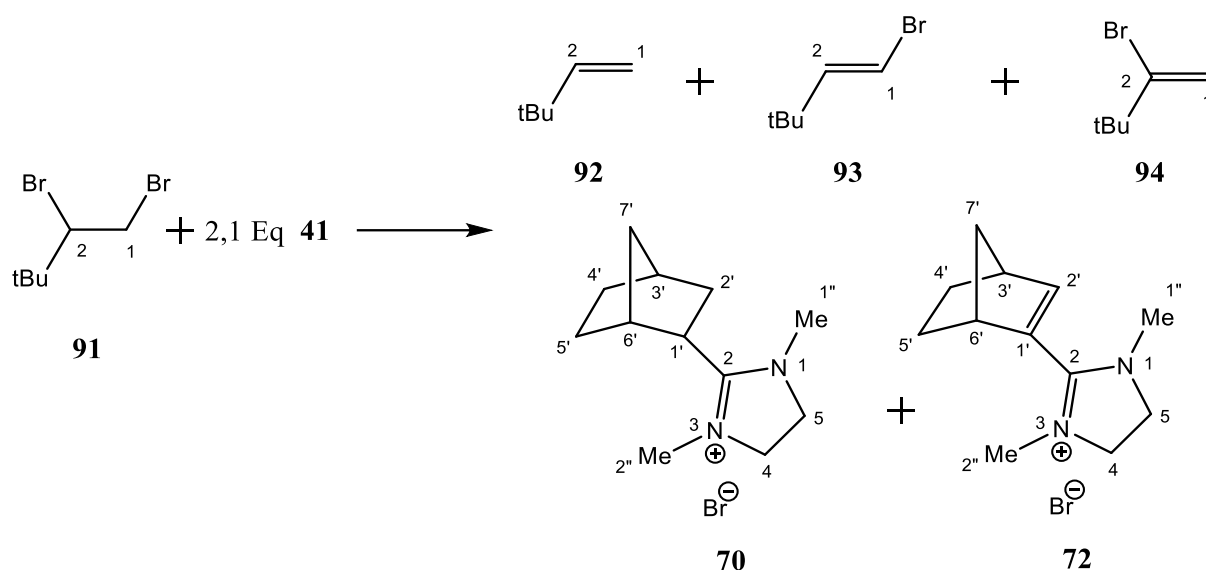
1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**70**):

Siehe **3.23.1**

2-Norbornenyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**72**):

Siehe **3.25.1**

3.24.4) Bromwasserstoff- und α,β -Dibrom-Eliminierung aus 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**91**)



In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten NMR-Röhrchen werden 79,6 mg (32,5 mmol) 1,2-Brom-3,3-dimethylbutan (**91**), 132 mg (68,5 mmol) 1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yliden)-imidazolidin (**41**) und 0,75 ml [D₇]-DMF bei –78 °C eingefroren. Das Röhrchen wird abgeschmolzen und stufenweise erwärmt. Die klare Lösung wird per NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei 45 °C über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 28 % in einem Verhältnis von 93 % 3,3-Dimethylbuten (**92**), 5 % 2-Brom-3,3-dimethylbuten (**94**) und 2 % (E)-1-Brom-3,3-dimethylbuten (**93**) (¹H-NMR-Spektrum).

Bei 60 °C über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man 64 % Umsatz und dasselbe Produktverhältnis.

Bei 75 °C über einen Zeitraum von 6 Stunden erhält man einen Umsatz von 100 % und dasselbe Produktverhältnis.

Edukt:

1,2-Brom-3,3-dimethylbutan (**91**):

Siehe **3.16.3**

Produkte:

3,3-Dimethylbuten (**92**) (93 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.86 (dd, J = 17.5 Hz, J = 10.6 Hz, CH), 4.91 (dd, J = 17.5 Hz, J = 1.6 Hz, 1-H, CH₂), 4.82 (dd, J = 10.6 Hz, J = 1.6 Hz, 1-H, CH₂), 0.99 (s, 9H, CH₃, t-Butyl).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 150.54 (CH, C2), 109.82 (CH₂, C1), 34.29 (C_q, t-Butyl), 29.65 (CH₃, t-Butyl).

2-Brom-3,3-dimethylbuten (**94**) (5 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 5.72 (m, 1-H, CH₂), 5.42 (m, 1-H, CH₂), 1.18 (s, 9H, CH₃, t-Butyl).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 147.77 (C_qBr, C2), 115.63 (CH₂, C1), 40.45 (C_q, t-Butyl), 29.58 (CH₃, t-Butyl).

(E)-1-Brom-3,3-dimethylbuten (**93**) (2 %):

¹H-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 6.27 (m, 2H, 1-H, CHBr), 6.26 (m, 2H, 2-H, CH), 1.04 (s, 9H, CH₃, t-Butyl).

¹³C-NMR ([D₇]-DMF, 400 MHz): δ (ppm) 149.50 (CH, C2), 103.46 (CHBr, C1), 36.50 (C_q, t-Butyl), 27.83 (CH₃, t-Butyl).

1,3-Dimethyl-2-(norborn-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**70**):

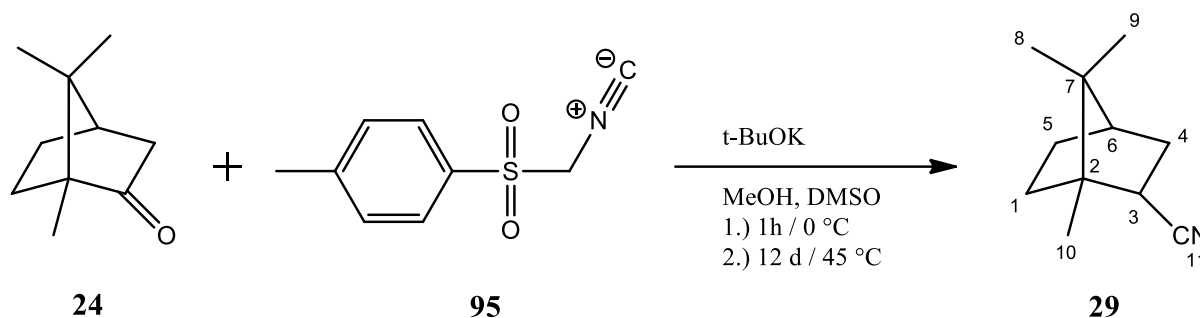
Siehe **3.23.1**

2-Norbornenyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-bromid (**72**):

Siehe **3.25.1**

3.26) Sonstige Synthesen

3.26.1) Synthese von (1S,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (**29**) aus (1R)-Kampfer (**24**)



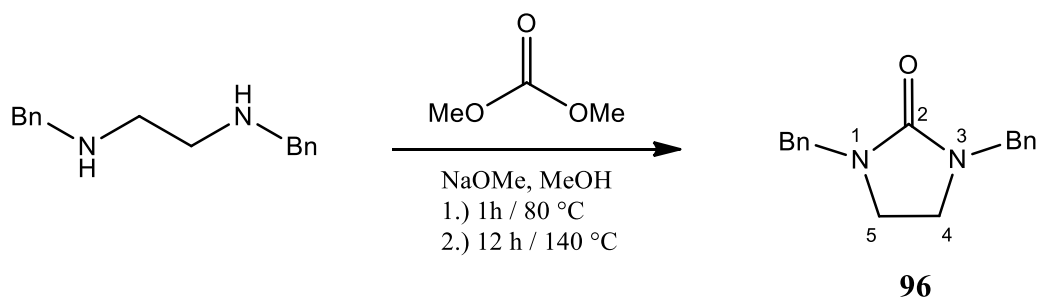
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Schlenkkolben werden 25.0 g (128 mmol) Tosylmethylisocyanid (**95**) (TosMiC) in 150 ml DMSO gelöst. Unter Eiskühlung werden 44.6 g (398 mmol) Kalium-*t*-butylat zugegeben und gelöst. 3.81 g (119 mmol) MeOH werden langsam zugetropft. 15.0 g (98.2 mmol) (1R)-Kampfer (**24**) werden zugegeben und der Ansatz über insgesamt 12 Tage bei 45 °C gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird durch IR-Spektrometrie überwacht. Nachdem die CO-Bande des Kampfers nicht mehr nachzuweisen ist, wird der Ansatz mit 1.5 l destilliertem Wasser versetzt und mit 2 M Salzsäure auf pH 6 eingestellt. Der Ansatz wird in einen Scheidetrichter überführt, stark durchmischt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird fünfmal mit 150 ml *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wässriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert. Die Lösung wird bei 45 °C am Rotationsverdampfer eingedunstet, in den Sublimillenkolben überführt, mit Siedesteinchen versetzt und bei 45 °C / 30 mbar zu einem hochviskosen Öl eingedunstet. Nach Aufbau der Sublimille wird die Apparatur mit Stickstoff gespült und bei 110 °C Ölbadtemperatur und 12 °C Kühlfingertemperatur bei Raumdruck ein hellgelber Feststoff durch Sublimation isoliert. Dieser Feststoff wird in *iso*-Hexan aufgenommen und per Säulenchromatographie (*iso*-Propanol : *iso*-Hexan 1:40) isoliert. **29** bildet die zweite Fraktion ($R_f = 0,27$). Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt. Man erhält 4,42 g (27 mmol; 27 %) (1S,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitril (**29**) als farblosen mikrokristallinen Feststoff.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 6.87 (d, J = 3.5 Hz, 4-H, CH), 2.52 (t, J = 3.7 Hz, 6-H, CH), 1.97 (m, 5-H, CH₂), 1.68 (m, 1-H, CH₂), 1.16 (s, 10-H, CH₃), 1.13 (m, 1-H, CH₂), 1.02 (m, 5-H, CH₂), 0.83 (s, 9-H, CH₃), 0.80 (s, 8-H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) 151.51 (CH, C4), 122.12 (C_q, C3), 116.02 (C_q, C11), 57.54 (C_q, C2), 55.60 (C_q, C7), 52.85 (CH, C6), 30.65 (CH₂, C1), 23.57 (CH₂, C5), 18.81 (CH₃, C8), 18.71 (CH₃, C9), 11.13 (CH₃, C10).

IR (Reinstoff): ν (cm⁻¹) = 3069 (w), 2991 (w), 2959 (s), 2930 (m) 2877 (m), 2205 (s, CN), 1576 (m), 1473 (m), 1458 (w), 1443 (m), 1388 (s), 1367 (m), 1306 (w), 1292 (m), 1226 (w), 1207 (m), 1135 (w), 1112 (m), 997 (w), 962 (w), 942 (w), 893 (s), 860 (m), 851 (m), 825 (m), 729 (w), 639 (m).

3.26.2) Synthese von 1,3-Dibenzylimidazolidin-2-on (96)

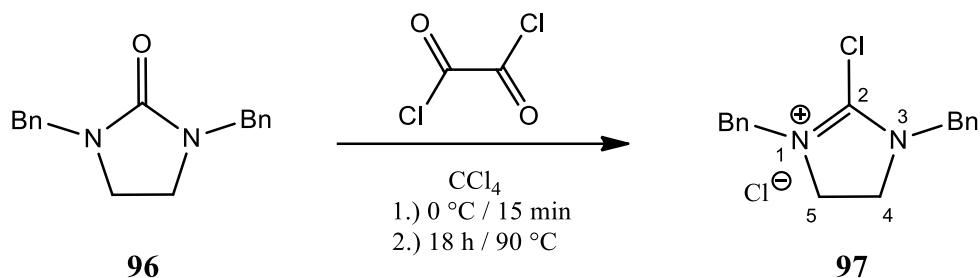


Die Syntheseapparatur besteht aus einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Zweihalschlenkkolben mit Septum und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. 50,0 g (208 mmol) N,N'-Dibenzyl-etylendiamin und 11,6 g (215 mmol) Natriummethanolat werden in 10 ml Methanol vorgelegt. 18,7 g (208 mmol) Dimethyl-carbonat werden zugegeben und der Ansatz auf 80 °C erwärmt. Man erhält eine weiße leicht viskose Suspension. Diese wird für weitere 12 Stunden auf 140 °C erhitzt. Es bildet sich eine klare Flüssigkeit. Nach dem Abkühlen wird diese wieder zu einer Suspension. Das Lösemittel wird unter Schutzgas bei 45 °C und 20 mbar entfernt. Der Rückstand wird mit 300 ml destilliertem Wasser versetzt und viermal mit je 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden mit 100 ml destilliertem Wasser, welches mit verdünnter Salzsäure auf pH 1 angesäuert wird, extrahiert. Bei dieser Extraktion wird die wässrige Phase so lange immer wieder auf pH 1 angesäuert, bis der pH-Wert konstant bleibt. Die wässrige Phase wird einmal mit 50 ml Toluol rückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 % wässriger Salzsäure gewaschen und über einer 1:1 Mischung aus Natriumcarbonat und Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird *in vacuo* entfernt. Man erhält 36,2 g (136 mmol; 65 %) 1,3-Dibenzylimidazolidin-2-on (96) als farblosen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 7.32 (m, 10H, Benzyl, CH), 4.44 (s, 4H, Benzyl, CH₂), 3.16 (s, 4-H, 5-H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 161.04 (C_q, C2), 137.37 (C_q-ipso, Phenyl), 128.61 (CH-meta, Phenyl), 128.21 (CH-para, Phenyl), 127.43 (CH-ortho, Phenyl), 48.50 (CH₂, NCH₂Ph), 42.11 (CH₂, C4, C5).

3.26.3) Synthese von 1,3-Dibenzyl-2-chlor-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium chlorid (**97**)

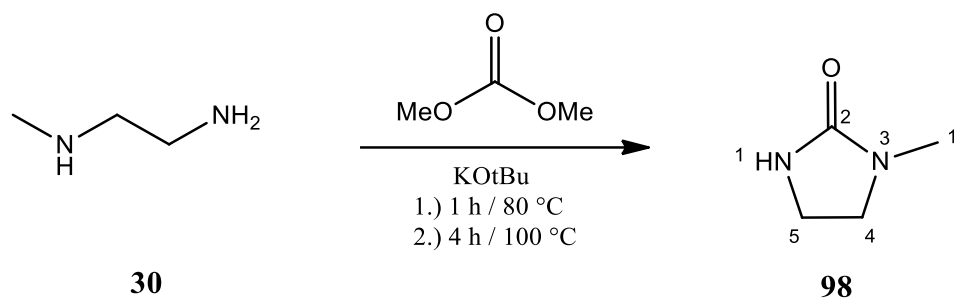


Die Syntheseapparatur besteht aus einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Zweihalschlenkkolben mit Septum und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. 13,3 g (50 mmol) 1,3-Dibenzylimidazolidin-2-on (**96**) werden in 15 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 7,61 g (60 mmol) Oxalylchlorid werden langsam zugetropft. Nach 15 Minuten wird die Lösung erst auf Raumtemperatur und dann auf 90 °C erwärmt. Innerhalb von 18 Stunden bei 90 °C bildet sich eine weiße Suspension. Diese lässt man auf Raumtemperatur abkühlen, engt die Suspension *in vacuo* ein und isoliert den weißen Feststoff unter Schutzgas über eine Schlenkfritte. Der Feststoff wird zweimal mit wenig Hexan gewaschen, *in vacuo* von Lösemittelresten befreit und aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält 8.24 g (26.3 mmol; 53 %) 1,3-Dibenzyl-2-chlor-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium chlorid (**97**) als weißen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 7.38 (m, 10H, Benzyl, CH), 4.91 (s, 4H, Benzyl, CH₂), 4,13 (s, 4-H, 5-H, CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 155.52(C_q, C2), 131.67 (C_q-ipso, Phenyl), 129.43 (CH-ortho, Phenyl), 129.26 (CH-para, Phenyl), 128.58 (CH-meta, Phenyl), 52.77 (CH₂, NCH₂Ph), 48.24 (CH₂, C4, C5).

3.26.4) Synthese von 1-Methylimidazolidin-2-on (98)

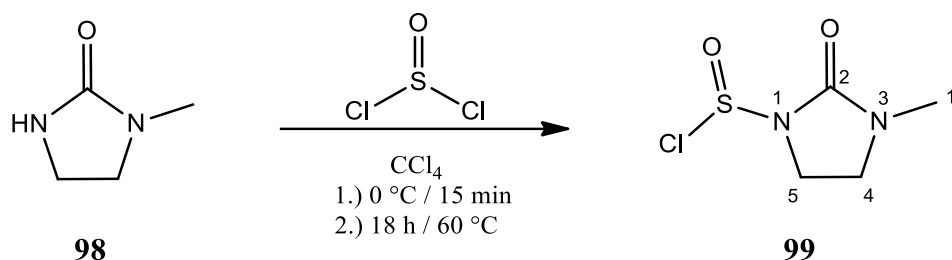


Die Syntheseapparatur besteht aus einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Zweihalschlenkkolben mit Septum und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. 10,0 g (134,9 mmol) N-Methyl-ethylen-diamin (**30**) und 2,47 g (24,4 mmol) Kalium-*tert*-butylat vorgelegt. 11,06 g (122,8 mmol) Dimethyl-carbonat werden zugegeben und der Ansatz auf 80 °C erwärmt. Man erhält eine weiße viskose Suspension. Diese wird für weitere 4 Stunden auf 100 °C erhitzt. Es bildet sich eine klare Flüssigkeit. Nach dem abkühlen wird diese fest. Der Feststoff wird unter Schutzgas zermahlen und mit Diethylether gewaschen. Es wird aus sehr wenig Ethanol umkristallisiert. Nach dem Entfernen von Lösemittelresten *in vacuo* erhält man 11,5 g (114 mmol; 93 %) 1-Methylimidazolidin-2-on (**98**) als farblosen kristallinen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 3.89 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 3.64 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 2.96 (s, 1'-H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 160.91 (C_q, C2), 44.24 (CH₂, C5), 37.90 (CH₂, C4), 30.46 (CH₃, C1').

3.26.5) Synthese von 3-Methyl-2-oxoimidazolidin-1-sulfinyl chlorid (**99**)



Die Syntheseapparatur besteht aus einem ausgeheizten und mit Stickstoff beschickten Zweihalschlenkkolben mit Septum und einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Gasballastventil. 2,16 g (21,6 mmol) 1-Methylimidazolidin-2-on (**98**) werden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 2,57 g (21,6 mmol) Thionylchlorid werden langsam zugetropft. Nach 15 Minuten wird die Lösung erst auf Raumtemperatur und dann auf 60 °C erwärmt. Innerhalb von 18 Stunden bei 60 °C bildet sich eine weiße Suspension. Diese lässt man auf Raumtemperatur abkühlen, entfernt *in vacuo* das Lösemittel und kristallisiert aus Dichlormethan um. Nach dem Entfernen von Lösemittelresten *in vacuo* erhält man 1,96 g (12,0 mmol; 56 %) 3-Methyl-2-oxoimidazolidin-1-sulfinyl chlorid (**99**) als weißen Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 3.55 (m, 4-H, 5-H, CH₂), 2.86 (s, 1'-H, CH₃).

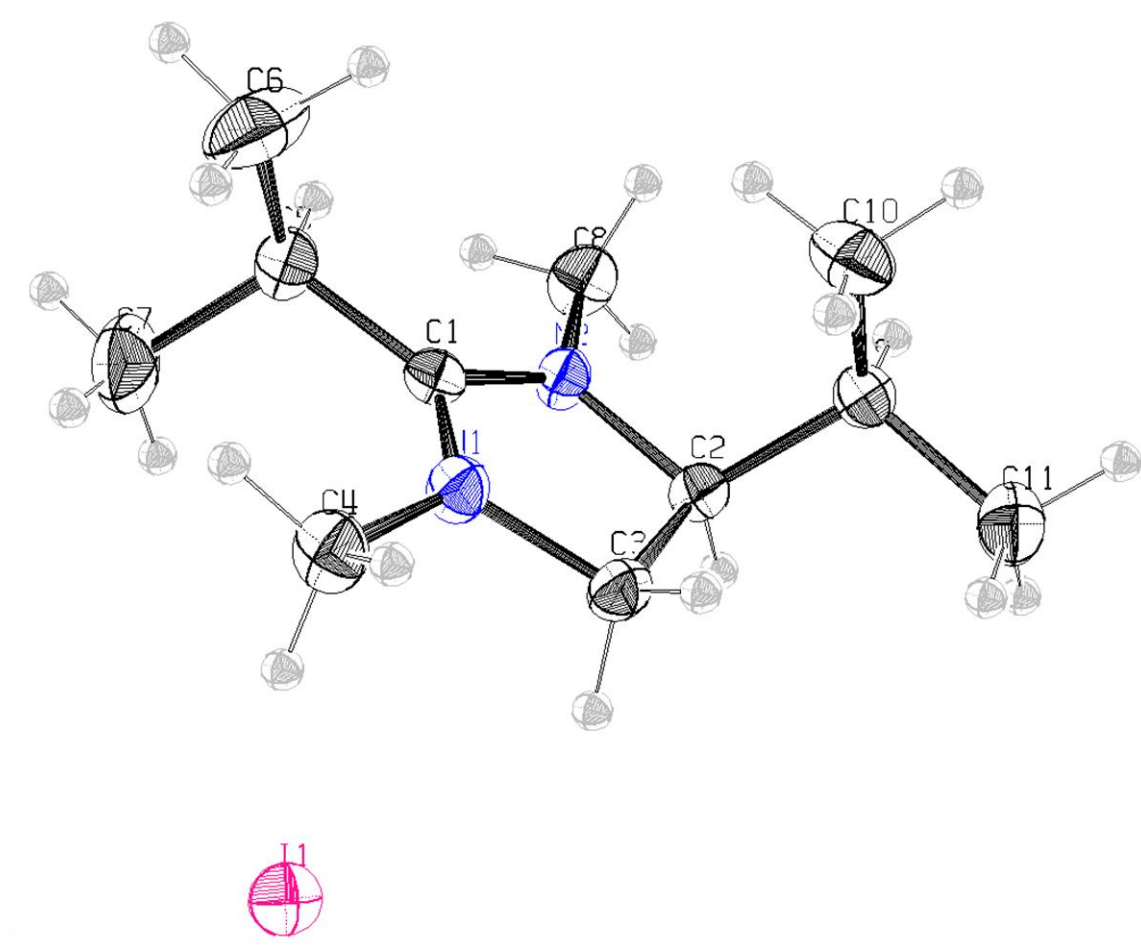
¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) 47,53 (CH₂, C4), 38.88 (CH₂, C5), 30.44 (CH₃, C1').

MS (DEI): *m/z* (%) 183.20 (2, M⁺), 141.17 (76 %), 127.09 (10), 100.11 (62, C₄H₇N₂⁺).

Kristallstruktur: siehe 4.6

4.) Kristallstrukturen

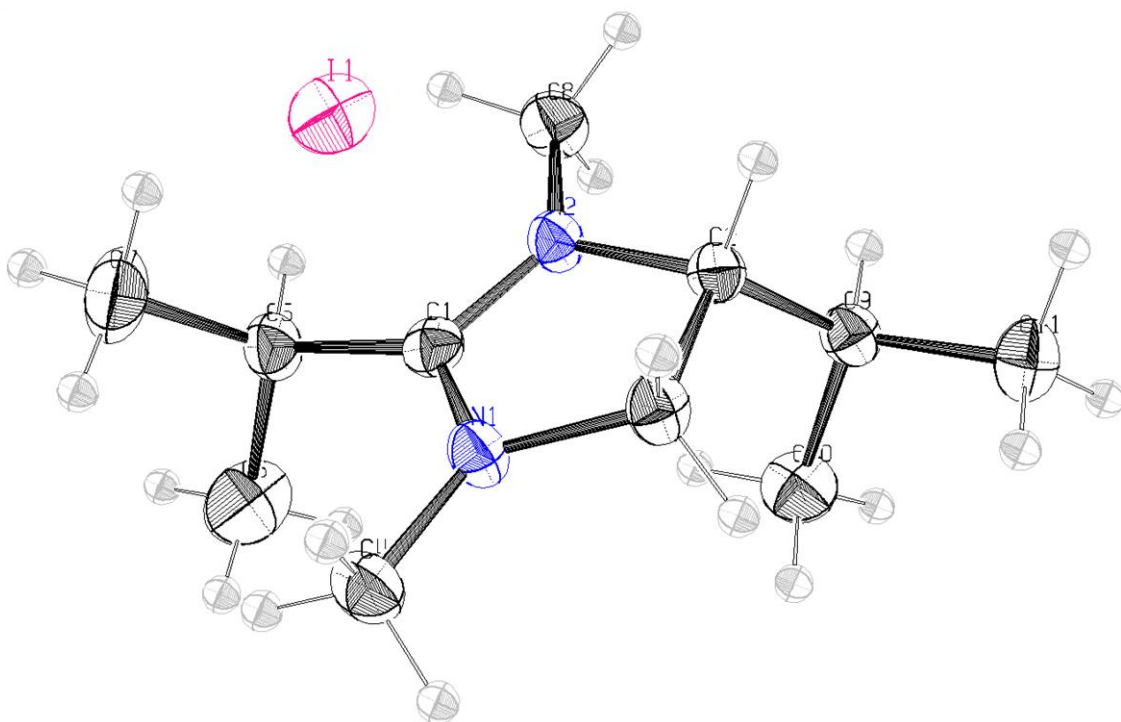
4.1) (S)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (9)



net formula	$C_{11}H_{23}IN_2$
$M_r/g\ mol^{-1}$	310.218
crystal size/mm	$0.36 \times 0.31 \times 0.28$
T/K	200(2)
radiation	MoK α
diffractometer	'Oxford XCalibur'
crystal system	orthorhombic
space group	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	9.9502(2)
$b/\text{\AA}$	11.1811(2)
$c/\text{\AA}$	12.4195(2)
$\alpha/^\circ$	90

$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1381.72(4)
Z	4
calc. density/g cm ⁻³	1.49129(4)
μ/mm^{-1}	2.290
absorption correction	'multi-scan'
transmission factor range	0.84471–1.00000
refls. measured	10293
R_{int}	0.0201
mean $\sigma(I)/I$	0.0175
θ range	4.28–26.33
observed refls.	2670
x, y (weighting scheme)	0.0222, 0
hydrogen refinement	constr
Flack parameter	–0.017(18)
refls in refinement	2800
parameters	133
restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0157
$R_w(F^2)$	0.0372
S	1.041
shift/error _{max}	0.001
max electron density/e \AA^{-3}	0.208
min electron density/e \AA^{-3}	–0.691

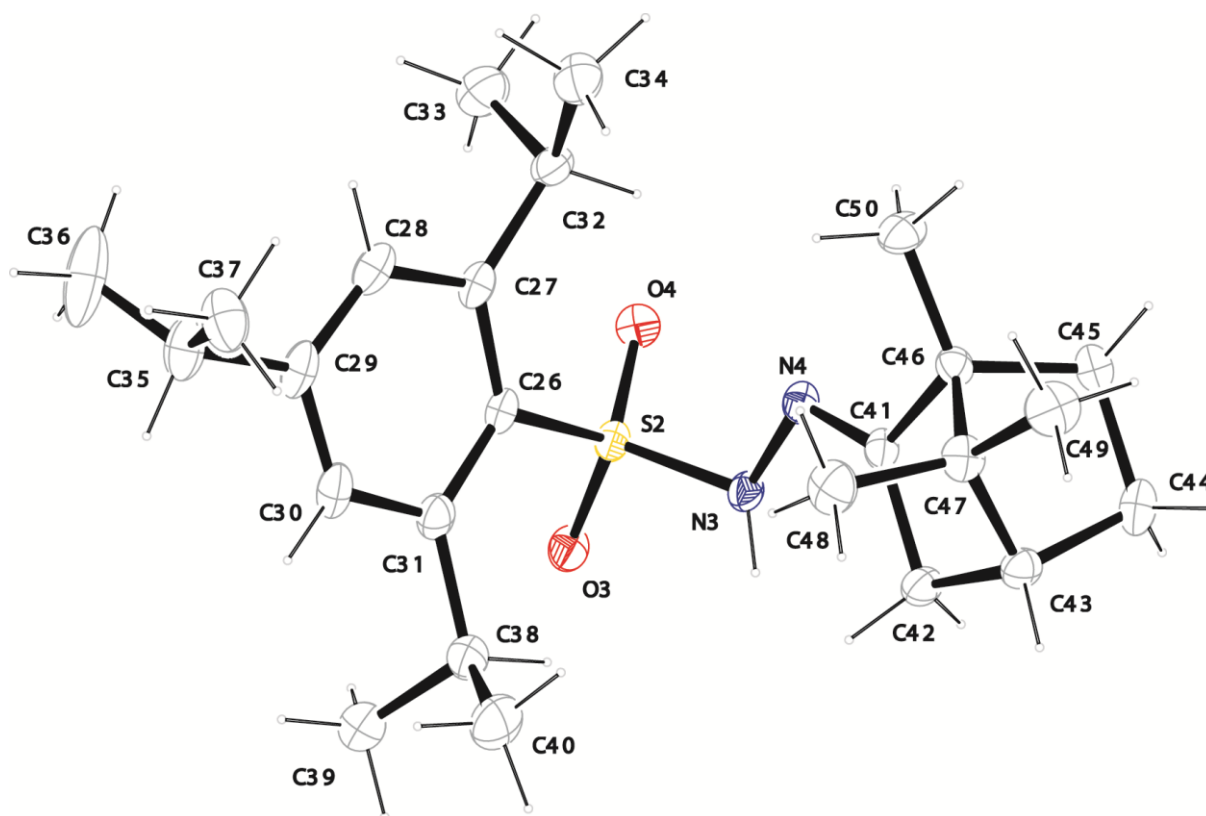
**4.2) (R)-2,4-Diisopropyl-1,3-dimethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid
(17)**



net formula	$C_{11}H_{23}IN_2$
$M_r/g\ mol^{-1}$	310.218
crystal size/mm	$0.23 \times 0.21 \times 0.19$
T/K	173(2)
radiation	MoK α
diffractometer	'KappaCCD'
crystal system	orthorhombic
space group	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	9.9364(2)
$b/\text{\AA}$	11.1530(2)
$c/\text{\AA}$	12.4233(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1376.76(4)

Z	4
calc. density/g cm ⁻³	1.49666(4)
μ/mm ⁻¹	2.298
absorption correction	none
refls. measured	11360
<i>R</i> _{int}	0.0228
mean σ(<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0209
θ range	3.20–27.48
observed refls.	3064
<i>x</i> , <i>y</i> (weighting scheme)	0.0130, 0.3135
hydrogen refinement	constr
Flack parameter	−0.027(16)
refls in refinement	3161
parameters	133
restraints	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0157
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0345
<i>S</i>	1.102
shift/error _{max}	0.002
max electron density/e Å ⁻³	0.471
min electron density/e Å ⁻³	−0.795

4.3) (E)-2,4,6-Triisopropyl-N'-((1S,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1] heptan-2-yliden)benzol-sulfonyl-hydrazon (25)

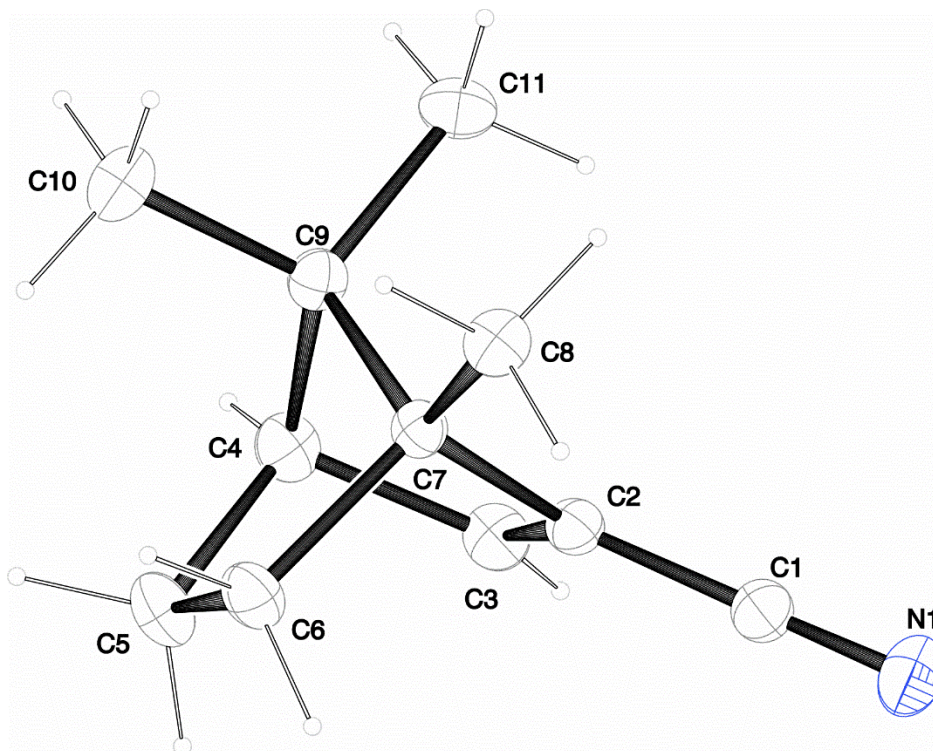


Die Isopropylgruppen von **25** sind fehlgeordnet. Dies wurde berücksichtigt, indem das Molekül in zwei von der Symmetrie her unterschiedliche Moleküle aufgespalten wurde. Diese Darstellung zeigt eines der beiden pseudo Stereoisomere.

net formula	$C_{25}H_{40}N_2O_2S$
$M_r/g\ mol^{-1}$	432.663
crystal size/mm	$0.25 \times 0.21 \times 0.15$
T/K	183(2)
radiation	MoK α
diffractometer	'KappaCCD'
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	13.4965(3)

$b/\text{\AA}$	11.0116(4)
$c/\text{\AA}$	16.9426(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	91.0522(17)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	2517.55(12)
Z	4
calc. density/g cm ⁻³	1.14153(5)
μ/mm^{-1}	0.151
absorption correction	none
refls. measured	16859
R_{int}	0.0301
mean $\sigma(I)/I$	0.0482
θ range	3.23–25.35
observed refls.	7466
x, y (weighting scheme)	0.0570, 0.9586
hydrogen refinement	mixed
Flack parameter	0.00(8)
refls in refinement	9144
parameters	566
restraints	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0491
$R_w(F^2)$	0.1261
S	1.018
shift/error _{max}	0.001
max electron density/e \AA^{-3}	0.328
min electron density/e \AA^{-3}	-0.284

4.4 (1R,4R)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-2-carbonitril (28)



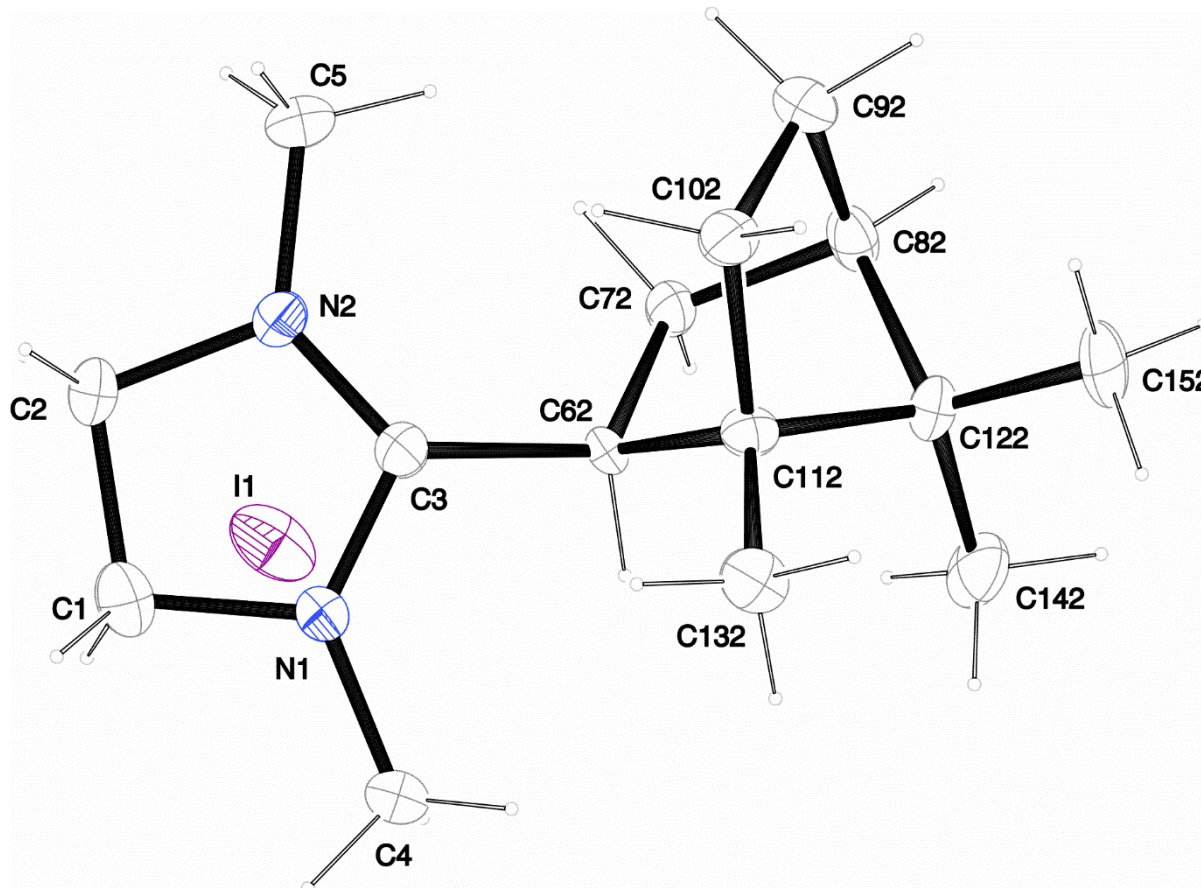
net formula	$C_{11}H_{15}N$
$M_r/g\ mol^{-1}$	161.244
crystal size/mm	$0.35 \times 0.28 \times 0.22$
T/K	173(2)
radiation	MoK α
diffractometer	'Oxford XCalibur'
crystal system	orthorhombic
space group	$P2_12_12_1$
$a/\text{\AA}$	7.0931(2)
$b/\text{\AA}$	11.1135(4)
$c/\text{\AA}$	12.1654(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	958.99(5)
Z	4

calc. density/g cm ⁻³	1.11682(6)
μ /mm ⁻¹	0.065
absorption correction	'multi-scan'
transmission factor range	0.91581–1.00000
refls. measured	5094
R_{int}	0.0221
mean $\sigma(I)/I$	0.0161
θ range	4.41–25.99
observed refls.	1047
x, y (weighting scheme)	0.0422, 0.1263
hydrogen refinement	constr
Flack parameter	8(5)
refls in refinement	1104
parameters	112
restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0291
$R_w(F^2)$	0.0762
S	1.038
shift/error _{max}	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.171
min electron density/e Å ⁻³	-0.127

4.5) 1,3-Dimethyl-2-((1*S*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazolium-iodid (**33**)

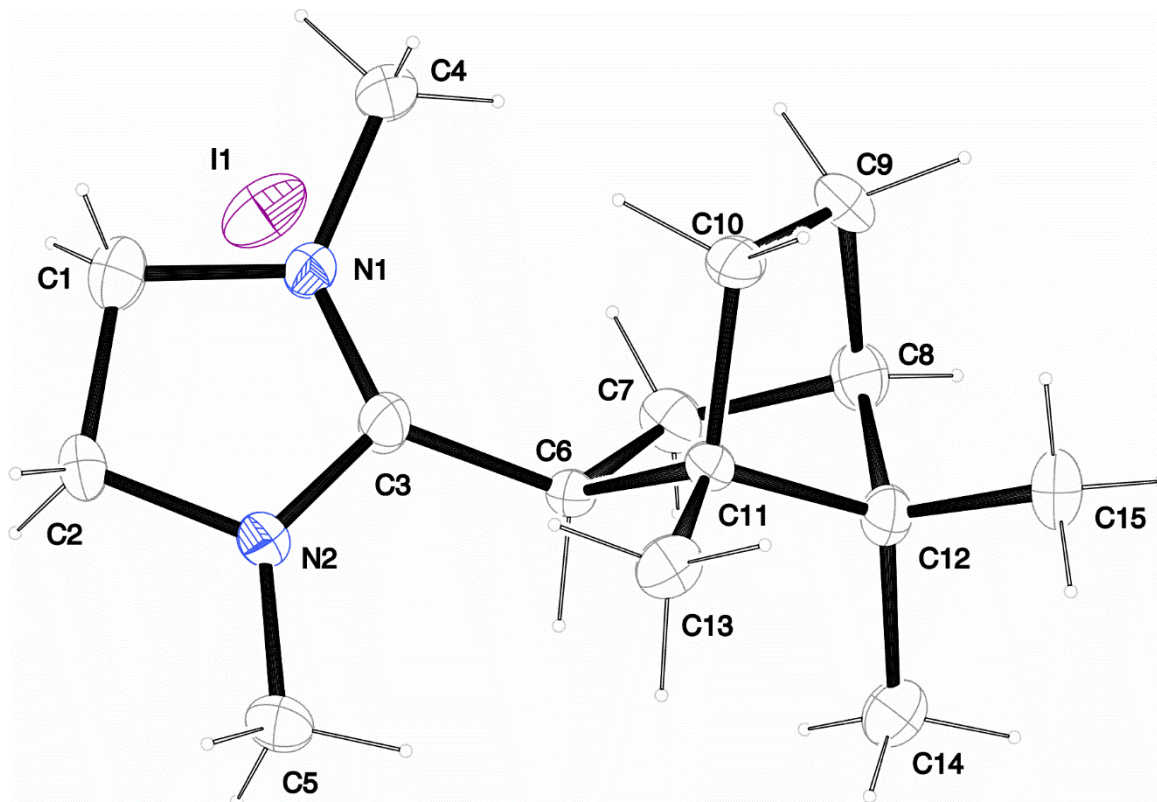
Die Kristallstruktur unterteilt sich in zwei Strukturen mit einem unterschiedlichen Dieder-Winkel.

Ein Anteil von 63 % am Kristall weist **33-main** auf. Hier liegt der Dieder-Winkel N1-C3-C62-C72 bei 20,4 Grad.



Schema 13: Kristallstruktur von **33-main**

Ein Anteil von 37 % am Kristall weist **33-minor** auf. Hier liegt der Dieder-Winkel zwischen den gleichen Atomen entlang der der C3-C6 Achse bei 8,8 Grad.

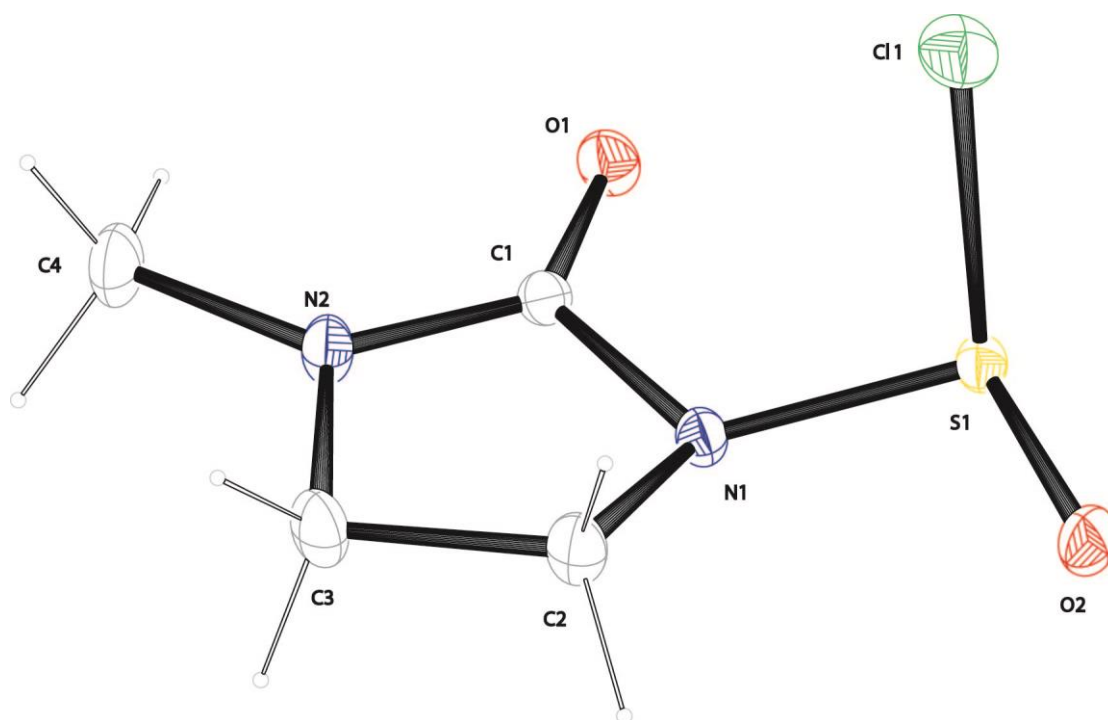


Schema 14: Kristallstruktur von **33-minor**

net formula	$C_{15}H_{27}IN_2$
$M_r/g\ mol^{-1}$	362.293
crystal size/mm	$0.36 \times 0.30 \times 0.20$
T/K	173(2)
radiation	MoK α
diffractometer	'Oxford XCalibur'
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1$
$a/\text{\AA}$	7.5321(3)
$b/\text{\AA}$	11.3277(4)
$c/\text{\AA}$	9.8424(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	105.999(5)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	807.24(6)
Z	2

calc. density/g cm ⁻³	1.49054(11)
μ/mm^{-1}	1.972
absorption correction	'multi-scan'
transmission factor range	0.89591–1.00000
refls. measured	6928
R_{int}	0.0182
mean $\sigma(I)/I$	0.0283
θ range	4.19–30.50
observed refls.	3573
x, y (weighting scheme)	0.0190, 0.3406
hydrogen refinement	constr
Flack parameter	−0.04(2)
refls in refinement	4053
parameters	260
restraints	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0287
$R_w(F^2)$	0.0609
S	1.042
shift/error _{max}	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.841
min electron density/e Å ⁻³	−0.893

4.6) 3-Methyl-2-oxoimidazolidin-1-carbonyl chlorid (99)



net formula	C ₄ H ₇ ClN ₂ O ₂ S
$M_r/g\ mol^{-1}$	182.629
crystal size/mm	0.18 × 0.14 × 0.13
T/K	173(2)
radiation	MoK α
diffractometer	'KappaCCD'
crystal system	orthorhombic
space group	<i>Pbcn</i>
$a/\text{\AA}$	15.7568(4)
$b/\text{\AA}$	6.43060(10)
$c/\text{\AA}$	14.7571(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1495.27(5)
Z	8

calc. density/g cm ⁻³	1.62254(5)
μ/mm^{-1}	0.730
absorption correction	none
refls. measured	11024
R_{int}	0.0282
mean $\sigma(I)/I$	0.0192
θ range	3.42–27.47
observed refls.	1479
x, y (weighting scheme)	0.0299, 0.7933
hydrogen refinement	constr
refls in refinement	1717
parameters	92
restraints	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0263
$R_w(F^2)$	0.0683
S	1.075
shift/error _{max}	0.001
max electron density/e Å ⁻³	0.218
min electron density/e Å ⁻³	-0.284

5.) Literaturverzeichnis

- [1] A. Barbero, Y. Blanco, C. Garcia, *Synthesis*, **2000**, 1223-1228
- [2] Trevoy, L.W.; Brown, W.G.. *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949), 1675 - 1678.
- [3] U. Gruseck, M. Heuschmann, *Chem. Ber.*, **120** (1987), 2053 - 2064.
- [4] A. Pinner, *Die Imidoäther und ihre Derivate*, R. Oppenheim, Berlin 1892.
- [5] Pirkle, Sikkenga, Pavlin, *J. Org. Chem.*, **42** (1977), 384–387.
- [6] Chamberlin, Liotta, Bon, *Organic Syntheses*, **7** (1990), 77.
- [7] D. van Leusen, A. M. van Leusen, *Org. React.*, **57** (2003), 419.
- [8] Lawrence M. Pratt, R. Mu, *J. Org. Chem.*, **69** (2004), 7519-7524.
- [9] E. J. Corey, S. Shibata, R. K. Bakshi, *J. Org. Chem.*, **53** (1988), 2861-2863.
- [10] James A. Dale, Harry S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 512-519.
- [11] J. Sun, X. Pan, Z. Dai, Ch. Zhun, *Tetrahedron: Asymmetry*, **19** (2008), 2451–2457.
- [12] G.B.Kistiakowsk und W.R.Smith, *J. Am. chem. Soc.*, **56** (1934), 638.
- [13] Turner, Nettleton, Perelm, *J. Am. chem. Soc.*, **80** (1958), 1430.