

Asymmetrische Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Christian Böing
aus Rhede, Westfalen

Berichter: Univ.-Prof. Dr. Walter Leitner
Univ.-Prof. em. Dr. Dr. h. c. Wilhelm Keim

Tag der mündlichen Prüfung: 02. November 2006

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2003 bis November 2006 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen unter Anleitung von Univ.-Prof. Dr. Walter Leitner angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Nickel Catalysed Asymmetric Cycloisomerisation of Diethyl diallylmalonate, C. Böing, G. Franciò, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2005**, 1456-1458.

Cationic Nickel Complexes with Weakly Coordinating Counterions and Their Application in the Asymmetric Cycloisomerisation of 1,6-Dienes, C. Böing, G. Franciò, W. Leitner, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1537-1541.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1. Allgemeine Einleitung	1
1.2. Asymmetrische Olefindimerisierung	2
1.3. Cycloisomerisierung von Dienen	7
1.4. Problemstellung	21
2. Ergebnisse und Diskussion	23
2.1. Asymmetrische Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat	23
2.2. Asymmetrische Cycloisomerisierung von symmetrischen 1,6-Dienen	28
2.3. Cycloisomerisierung von unsymmetrischen 1,6-Dienen und 1,7-Dienen	32
2.4. Der Einfluß des Gegenions	41
2.4.1. Einleitung	41
2.4.2. Der Einfluß des Gegenions bei der Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen .	42
2.5. Alternative Ligandensysteme für die Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen	45
2.5.1. Monodentate Phosphoramidit-Liganden	45
2.5.2. Synthese der Binaphosquin-Liganden	45
2.5.3. Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen mit monodentaten Phosphoramiditen	50
2.6. Bestimmung des Enantiomerenüberschusses	59
2.7. Diastereoselektive Funktionalisierung von Cycloisomerisierungs-Produkten . . .	61
3. Zusammenfassung und Ausblick	65
4. Experimenteller Teil	69
4.1. Allgemeines	69
4.1.1. Bemerkungen zur Arbeit unter Schutzgasbedingungen	69
4.1.2. Analytische Methoden	69
4.2. Synthese- und Arbeitsvorschriften	70
4.2.1. Reinigung und Trocknung von Lösungsmitteln und Reagenzien	70
4.2.2. Präparative Säulenchromatographie	71
4.2.3. Nach Literaturangaben hergestellte Verbindungen	71

4.2.4. Synthese der Substrate	71
4.2.5. Synthese der Liganden	88
4.2.6. Synthese der Salze schwach koordinierender Anionen	93
4.2.7. Synthese der Komplexverbindungen	95
4.2.8. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Cycloisomerisierungs- Reaktionen	99
4.2.9. Charakterisierung der Cycloisomerisierungs-Produkte	100
Literaturverzeichnis	109
A. Kristallstrukturdaten	117
B. Abkürzungsverzeichnis	125
C. Danksagung	127
D. Lebenslauf	129

Abbildungsverzeichnis

1.1. Phospholan/Acetal-Liganden	5
1.2. Phosphoramidit-Liganden in der Hydrovinylie- rung von Styrol	6
1.3. Geruchsstoff Sandalor und Fistulosin-Vorläufer	8
1.4. Mehtylpalladium-Phenantrolin-Katalysatorvorläufer	13
1.5. Einige erfolgreich in der Cycloiomserisierung nach Itoh eingesetzte 1,6-Diene	15
1.6. Ruthenium-Allenyliden-Komplexe	16
2.1. ORTEP von $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$	25
2.2. 1,7-bisaryliertes Diethyldiallylmalonat	37
2.3. Die Grundstruktur der Binaphosquin-Liganden	45
2.4. Berechnete Strukturen von 93	49
2.5. NOESY von (R_a, R_c) - 93	50
2.6. NOESY von (R_a, S_c) - 93	50
3.1. Getestete Monodentate Phosphoramidit-Liganden	67

Schemaverzeichnis

1.1. Asymmetrische Codimerisierung von 2-Buten mit Propen	3
1.2. Synthese von <i>all</i> -(<i>R</i>)- 7	4
1.3. Hydrovinylisierung von Styrol	4
1.4. Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen	8
1.5. Cycloisomerisierung von Diallylether mit Hilfe eines Rhodium-Katalysators nach Malone	9
1.6. Cycloisomerisierung von Diallylether mit Nickel-Phosphan-Komplexen	9
1.7. Cycloisomerisierung von 1,5-Hexadien nach Keim	10
1.8. Cycloisomerisierung von Dimethyldiallylmalonat nach Grigg <i>et al.</i>	11
1.9. Cycloisomerisierung von <i>N,N</i> -Diallyltosylamid nach Radetich <i>et al.</i>	11
1.10. Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat nach Heumann <i>et al.</i>	12
1.11. Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat in [BMIM][PF ₆] nach Garcia	14
1.12. Cycloisomerisierung von Dimethylallyl-(but-3-enyl)-malonat nach Itoh	15
1.13. Ringschlußmetathese vs. Cycloisomerisierung von <i>N,N</i> -Diallyltosylamid	16
1.14. Reaktionen mit <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -tosyl- <i>o</i> -vinylanilin nach Nishida	18
1.15. Cycloisomerisierung von 48 nach Livinghouse	19
1.16. Asymmetrische Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat	19
1.17. Mechanismus der Pd- bzw. Ni-katalysierten Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen	21
2.1. Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat mit <i>all</i> -(<i>R</i>)- 7	24
2.2. Darstellung von [Ni(allyl)(cod)][BARF]	25
2.3. Cycloisomerisierung von symmetrischen 1,6-Dienen	28
2.4. Cycloisomerisierung von <i>trans</i> -Diethylallylcrotylmalonat	32
2.5. Cycloisomerisierung von Diethylallyl-(but-3-enyl)-malonat	33
2.6. Cycloisomerisierung von <i>trans</i> -Diethylallylcinnamylmalonat	34
2.7. Postulierter Mechanismus der Cycloisomerisierung von unsymmetrischen 1,6-Dienen	34
2.8. Syntheseroute der 1-arylierten Diallylmalonate	35
2.9. Synthese von <i>trans</i> -Diethyl-2-(4-methoxycinnamyl)-2-allylmalonat	36

2.10. Synthese von <i>trans</i> -Diethyl-2-(4-nitrocinnamyl)-2-allylmalonat	36
2.11. Synthese von <i>trans</i> -Diethyl-2-[3,5-bis-(trifluormethyl)-cinnamyl]-2-allylmalonat .	37
2.12. Cycloisomerisierung von <i>trans</i> - <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -crotyltosylamid	40
2.13. Cycloisomerisierung von <i>trans</i> - <i>N</i> -Allyl- <i>N</i> -cinnamyltosylamid	40
2.14. Synthese von Komplexen des Typs [Ni(allyl)(cod)][Y]	42
2.15. Darstellung von Binaphosquin-Liganden	47
2.16. <i>ee</i> -Bestimmung mittels Derivatisierung mit (–)-Menthoxycetylchlorid	60
2.17. Diastereoselektive Hydroborierung von <i>exo</i> -Methylencyclopentanen	62
2.18. Eintopf-Cycloisomerisierung-Hydroborierung von Diethyldiallylmalonat	63
2.19. Diastereoselektive Hydrierung von <i>exo</i> -Methylencyclopentanen	63
3.1. Asymmetrische Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen	65

Tabellenverzeichnis

1.1. Hydrovinylierung mit Phosphoramidit-Liganden	6
2.1. Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat	26
2.2. Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat – Einfluß des Ligand-Metall- Verhältnisses	27
2.3. Cycloisomerisierung von symmetrischen 1,6-Dienen	29
2.4. Cycloisomerisierung von symmetrischen Diallylaminderivaten	31
2.5. Cycloisomerisierung von 1-arylierten Diallylmalonaten	39
2.6. Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat – Einfluß des Gegenions	43
2.7. Cycloisomerisierung von <i>N,N</i> -Diallyltosylamid – Einfluß des Gegenions	44
2.8. Vergleich der chemischen Verschiebungen in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von Binaphosquin-Liganden	48
2.9. Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat mit Monophos-Derivaten	53
2.10. Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat	54
2.11. Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat mit Binaphosquin-Liganden	56
2.12. Cycloisomerisierung mit Binaphosquin-Liganden	58
2.13. Übersicht zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses	61
2.14. Diastereoselektive Hydroborierung von <i>exo</i> -Methylen cyclopentanen	62

1. Einleitung und Problemstellung

1.1. Allgemeine Einleitung

Die beiden Enantiomere einer chiralen Verbindung können sich in ihrer biologischen Aktivität stark unterscheiden [1]. So ist z. B. der Geschmack von natürlichem (*L*)-Asparagin bitter, während die künstliche (*D*)-Form als süß wahrgenommen wird. Aufgrund dieser Unterschiede werden heutzutage pharmazeutisch aktive Substanzen, Vitamine, Agrochemikalien, Aroma- und Geruchsstoffe sowie Funktionsmaterialien häufig in enantiomerenreiner Form hergestellt [2, 3]. Das Gebiet der asymmetrischen Synthese ist dadurch zu einer der zentralen Aufgaben der akademischen und industriellen Forschung in den chemischen Wissenschaften geworden.

Für die Gewinnung enantiomerenreiner oder -angereicherter Produkte existieren drei allgemeine Ansätze [4, 5]:

1. *Enantiomerentrennung* z. B. durch Kristallisation diastereomerer Addukte, Chromatographie an chiraler stationärer Phase oder kinetische Racematspaltung.
2. Beim *Chiral pool*-Ansatz werden enantiomerenreine oder -angereicherte Verbindungen aus der Natur in das Zielmolekül eingebaut.
3. In der *asymmetrischen Synthese* werden prochirale funktionelle Gruppen einer chemischen Transformation unterzogen, so daß ein enantiomerenreines oder -angereichertes Produkt entsteht.

Bei der asymmetrischen Synthese gibt es vier mögliche Quellen für die Chiralität: Reaktanden [6, 7], Katalysatoren [8, 9], Reaktionsmedien [10, 11] und physikalische Effekte [12].

Ein besonders eleganter Ansatz zur Durchführung enantioselektiver Transformationen ist die Verwendung eines nichtracemischen Katalysators, da hierbei mit einer kleinen Menge einer chiralen Verbindung eine große Menge optisch aktiven Produktes hergestellt werden kann. Dieser Ansatz wird auch als chemische Multiplikation von Chiralität bezeichnet [13]. Ist der Katalysator biologischen Ursprungs, z. B. ein Enzym, so spricht man von Biokatalyse, wohingegen bei der Verwendung eines synthetischen Katalysators von chemischer Katalyse die Rede ist.

Biokatalysatoren zeichnen sich gewöhnlich durch sehr hohe Enantiomerenüberschüsse und Aktivitäten aus, ihre Anwendung ist jedoch häufig auf wenige Substrate, restriktive Reaktionsbedin-

gungen und verdünnte wässrige Lösungen beschränkt. Diese Nachteile sind im Fokus aktueller Entwicklungen und könnten in Zukunft überwunden werden. Bei den Chemokatalysatoren für die asymmetrische Katalyse handelt es sich vorwiegend um Übergangsmetallkomplexe mit chiralen organischen Liganden. Seit den ersten Berichten über erfolgreiche asymmetrische Katalysen mit homogen gelösten Metallkomplexen zu Ende der 1960er Jahre ist eine Vielzahl von Katalysatorsystemen für diverse Reaktionen entwickelt worden. Besonders erfolgreich war die Forschung auf dem Gebiet der asymmetrischen Hydrierung von C-C- und C-O-Doppelbindungen. Für die Entwicklung dieser Reaktion wurden Knowles [14] und Noyori [15] im Jahre 2001 gemeinsam mit Sharpless [16], der die asymmetrische Epoxidierung und Dihydroxylierung entwickelt hat, mit dem Nobelpreis geehrt. Der erste industrielle Prozeß auf Basis einer asymmetrischen Katalyse war ebenfalls eine Hydrierung. Monsanto implementierte in den frühen 1970er Jahren eine rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydrierung zur Bildung einer Aminosäure als Zwischenstufe bei der Herstellung des Parkinson-Medikamentes (*L*)-Dopa [14].

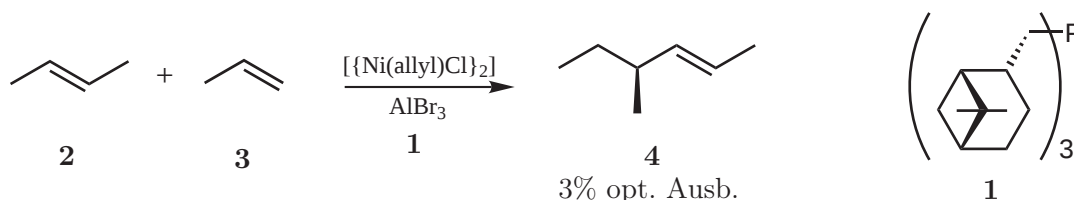
Trotz der enormen Fortschritte seit der Entwicklung des (*L*)-Dopa-Prozesses wurden nur relativ wenige (im Jahr 2003: 22 [3]) industrielle Produktionsprozesse mit asymmetrischer Übergangsmetallkatalyse als Teilschritt in die Tat umgesetzt. Die Anforderungen an ein potentiell Katalysatorsystem für ein Verfahren im industriellen Umfeld sind sehr hoch. So sind nicht nur Enantio- sowie Chemo- und Regioselektivität wichtige Kriterien, sondern insbesondere auch Produktivität, Stabilität, Katalysatorabtrennung bzw. eventuell Recycling, Entwicklungszeitraum sowie natürlich die Kosten. Da bisher nur wenige Katalysatorsysteme diesen Anforderungen genügen und sie für jede Reaktion bzw. Prozeß individuell angepaßt werden müssen, besteht ein hoher Bedarf an angewandter und grundlegender Forschung auf dem Gebiet der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse.

1.2. Asymmetrische Olefindimerisierung

Besonders groß ist das Interesse an der Entwicklung von asymmetrischen Katalysereaktionen zur C-C-Verknüpfung, da bei diesen das Grundgerüst organisch-chemischer Verbindungen effizient aufgebaut werden kann. Eine für technische Prozesse sehr attraktive C-C-Verknüpfungsreaktion ist die übergangsmetallkatalysierte Olefindimerisierung. Sie ist vollständig atomeffizient [17], das Produkt enthält eine Doppelbindung zur weiteren Funktionalisierung und aus einfachen Grundchemikalien werden wertvolle Produkte hergestellt.

Bei Untersuchungen von Ziegler und Mitarbeitern zur Aufbaureaktion von Ethen an Aluminiumalkylverbindungen wurde 1953 entdeckt, daß bei der Gegenwart von Nickelverunreinigungen die Kettenverlängerung unterdrückt wird und es zur Bildung von 1-Buten kommt. Auf der Grundlage dieses Nickel-Effektes wurde von Wilke und Mitarbeitern in den folgenden Jahren die Dimerisierung von Olefinen mit Hilfe von Nickel-Komplexen entwickelt [18]. Es stellte sich heraus, daß die Produktverteilung mit Hilfe von Phosphanliganden gesteuert werden kann [19, 20],

was die Möglichkeit eröffnete, die Nickelkatalysierte Olefindimerisierung mit Hilfe von chiralen Phosphanliganden asymmetrisch durchzuführen. So konnte bereits 1967 erstmalig mit einem Katalysatorsystem bestehend aus Nickel- $(\eta^3\text{-allyl})$ -chlorid-dimer, $(-)$ -Tris- $(trans\text{-myrtenal})$ -phosphan (**1**) und Aluminiumbromid 2-Buten (**2**) mit Propen (**3**) zu $(-)$ - $trans$ -4-Methyl-2-hexen (**4**) asymmetrisch codimerisiert werden. Die optische Ausbeute betrug 3% (Schema 1.1) [21].



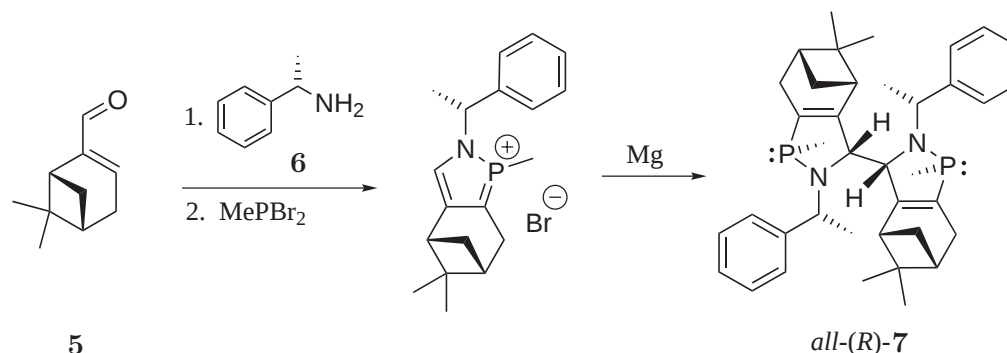
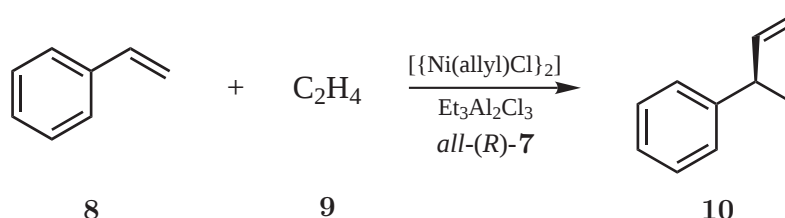
SCHEMA 1.1: Asymmetrische Codimerisierung von 2-Buten mit Propen

Ein entscheidender Fortschritt für die asymmetrische Olefindimerisierung war die Beobachtung, daß sowohl cyclische Diolefine wie 1,3-Cyclooctadien als auch cyclische Olefine mit Ringspannung wie Norbornen in besonders guten Ausbeuten und Enantioselektivitäten mit Ethen codimerisiert werden können. Unter Verwendung von $(-)$ -Isopropyldimethylphosphan als chiraalem Liganden konnte 1,3-Cyclooctadien zu 3-Vinyl-1-cycloocten mit optischen Ausbeuten von bis zu 70% und Norbornen zu *exo*-2-Vinylbornan sogar mit bis zu 81% umgesetzt werden [21]. Diese Codimerisierungsreaktionen wurden in der Folgezeit zumeist als Hydrovinylieung bezeichnet.¹ In den 1980er Jahren wurde von Wilke und Mitarbeitern ein Katalysatorsystem entdeckt, daß bis heute eines der erfolgreichsten für die Hydrovinylieung darstellt. Aus (R) -Myrtenal (**5**) und (R) -Phenylethylamin (**6**) wurde in einer bis heute nicht vollständig geklärten Reaktionssequenz, neben einer Reihe weiterer phosphorhaltiger Verbindungen, das Azaphospholen **7** gebildet. Zunächst wurde diese als *mixtura mirabilis* bezeichnete Mischung in die Katalyse eingesetzt und führte zu hervorragenden Ergebnissen. Später konnte die für die Katalyse entscheidende Verbindung **7** in Kristallform isoliert werden und zeigte *all*-(*R*)-Konfiguration (Schema 1.2) [20, 26]. Mit *all*-(*R*)-**7** wurde nach Optimierung der Reaktionsbedingungen in der nickelkatalysierten Hydrovinylieung von Styrol (**8**) ein Enantiomerenüberschuß von bis zu 95% bei einer Ausbeute von > 90% an 3-Phenyl-1-buten (**10**) erzielt (Schema 1.3). Die TOF betrug 1800 h^{-1} .²

Um eine Erklärung für diese hervorragenden Werte und mögliche Ansatzpunkte für eine weitere Optimierung der Ligandenstruktur zu finden, führten Angermund *et al.* eine Molecular-Modelling-Studie durch [27]. Auf Basis von Kraftfeldrechnungen konnte gezeigt werden, daß die Phenyl-Gruppen des Liganden durch den sog. Scheibenwischereffekt sowie die einzelnen Dime-

¹Die Bezeichnung spiegelt wieder, daß formal ein Wasserstoffatom und ein Vinylrest an die Doppelbindung addiert werden. Aktuelle Übersichtsartikel zur asymmetrischen Hydrovinylieung sind in den Referenzen [22–25] zu finden.

²TOF = $\Delta n_{\text{Substrat}} / (n_{\text{Kat.}} \cdot t)$

SCHEMA 1.2: Synthese von *all*-(R)-7

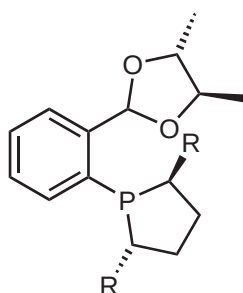
SCHEMA 1.3: Hydrovinylierung von Styrol

renhalten durch eine gegenseitige Blockfunktion die Enantioselektivität positiv beeinflussen. Das einfache Modell des Scheibenwischereffektes konnte später in der Gruppe von Leitner mit Hilfe von DFT-Rechnungen bestätigt und verfeinert werden [28]. In der Arbeitsgruppe von Wilke wurden, parallel zu den Arbeiten von Angermund, verschiedene Derivate, sowohl mono- als auch dimeren Charakters, von *all*-(R)-7 synthetisiert. Die Katalyseergebnisse zeigten jedoch, daß die Abkömmlinge im Vergleich zum ursprünglichen *all*-(R)-7 nur geringe Aktivitäten und Selektivitäten bewirken [26, 27, 29].

Die komplizierte Synthese und die nichtmodulare Struktur des Liganden machte eine systematische Weiterentwicklung des Systems unmöglich. Deshalb wurde von mehreren Arbeitsgruppen der Versuch unternommen, neue Ligandensysteme für die nickelkatalysierte Hydrovinylierung zu etablieren. Nachfolgend werden die erfolgreichsten Ligandensysteme kurz vorgestellt.

RajanBabu und Mitarbeiter beschrieben 2004 die Verwendung der monodentaten Phospholan/Acetal-Liganden **11** mit einer zweiten hemilabilen Sauerstoffdonorfunktion in der Hydrovinylierung von Styrol-Derivaten (Abbildung 1.1) [30]. Mit Ligand **11a** erzielten sie bei der Reaktion mit *p*-Isobutylstyrol 91% *ee* bei vollem Umsatz und vollständiger Selektivität zugunsten des 3-Aryl-1-buten-Produktes. Mit dem Ethylderivat **11b** waren Aktivität und Enantioselektivität etwas geringer (83% Umsatz, 88% *ee*). Zudem wurde festgestellt, daß sowohl

die Stereokonfiguration von C-4 und C-5 im Dioxalan-Ring als auch die Ringgröße selbst einen starken Einfluß auf die Selektivität haben (die Konfiguration der C-Atome im Phospholan-Ring war immer (*S,S*)). Die besten Ergebnisse wurden mit dem (*R,R*)-Dioxalan-Substituenten beobachtet. Auch bei Verwendung von Styrol (88% *ee*), *p*-Methylstyrol (86% *ee*), *p*-Bromstyrol (71% *ee*), *p*-Methoxystyrol (73% *ee*) oder 2-Methoxy-6-vinylnaphthalin (86% *ee*) als Substrate wurden hervorragende Enantioselektivitätswerte erreicht. Die Aktivitäten waren jedoch mit TOF-Werten von bis zu 150 h⁻¹ geringer als beim Katalysatorsystem mit *all*-(*R*)-**7**.



11a R = Me

11b R = Et

ABBILDUNG 1.1: Phospholan/Acetal-Liganden

Leitner und Mitarbeiter zeigten 2002, daß monodentate Phosphoramidit-Liganden sehr gute Ergebnisse in der Codimerisierung von Styrol mit Ethen liefern [31]. Sie testeten verschiedene Derivate des *n*-Bu-Binaphosquin-Liganden [32] sowie den von Feringa entwickelten Liganden **14** [33] in Kombination mit [Ni(allyl)Cl]₂ als Metallprecursor und Na[BARF] als Aktivierungsreagenz (Abbildung 1.2).

Der chloresubstituierte Binaphosquin-Ligand (*R_a*,*R_c*)-**12** zeigte eine sehr gute Regioselektivität von 96% und einen hohen Enantiomerenüberschuß von 87% bei moderater Aktivität (Tabelle 1.1). Der entsprechende methoxysubstituierte Ligand (*R_a*,*R_c*)-**13** hingegen ist etwas weniger regioselektiv (85%) und führt zu einer deutlich geringen Enantioselektivität (8%). Für die jeweiligen diastereomeren Liganden (*R_a*,*S_c*)-**12** und (*R_a*,*S_c*)-**13** ergeben sich deutliche Unterschiede in der katalytischen Wirkung für die Hydrovinylierung. So ist in Gegenwart von (*R_a*,*S_c*)-**12** ausschließlich Oligomerisierung zu beobachten, während (*R_a*,*S_c*)-**13** eine sehr hohe Regioselektivität (93%), mit 56% *ee* eine gute Enantioselektivität, jedoch nur einen geringen Umsatz zeigt. Der mit Abstand erfolgreichste hier getestete Ligand ist der Feringa-Ligand (*R_a*,*S_c*,*S_c*)-**14**. Mit ihm wird bei vollständigem Umsatz eine Selektivität von 85% zu **10** bei einer Enantioselektivität von 95% erreicht. Turnover Number und Turnover Frequency sind außergewöhnlich hoch

mit Werten von TON >8340 und TOF $>18000 \text{ h}^{-1}$.³

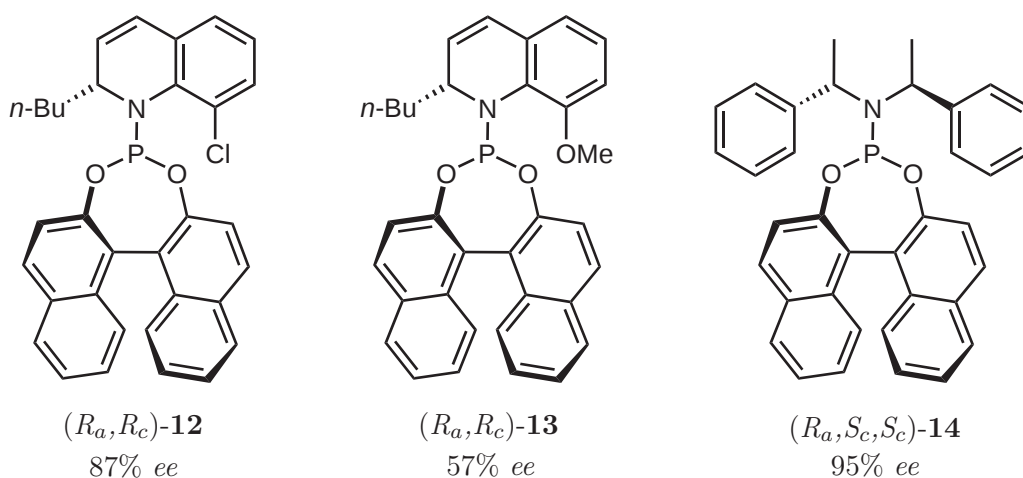


ABBILDUNG 1.2: Phosphoramidit-Liganden in der Hydrovinylisierung von Styrol

TABELLE 1.1: Hydrovinylisierung mit Phosphoramidit-Liganden [31]

Nr.	Ligand	T [°C]	$p(\text{Ethen})$ [bar]	$[\mathbf{8}]/[\text{Ni}]$	t [h]	Umsatz [%]	10 [%]	ee [%]
1	(R_a, R_c) - 12	-32	12	300	2	33	96	87 (<i>S</i>)
2	(R_a, S_c) - 12	-32	12	300	2	>99	<1	–
3	(R_a, R_c) - 13	0	44	280	1	>99	85	8 (<i>R</i>)
4	(R_a, S_c) - 13	-30	49	280	2	14	93	56 (<i>R</i>)
5	(R_a, S_c, S_c) - 14	-70	1	620	4	>99	84	95 (<i>S</i>)

Neben Styrol wurden auch *para*-substituierte Styrol-Derivate eingesetzt. Es zeigte sich, daß mit *p*-Chlorstyrol und *p*-Bromstyrol ähnlich gute Resultate erreicht werden konnten, wie mit unsubstituiertem Styrol. Wurde jedoch *p*-Isobutylstyrol, ein elektronenreicher Aromat, verwendet, sank der Umsatz auf etwa 30% und die Enantioselektivität auf unter 70% bei Verwendung von (R_a, S_c, S_c) -**14** als Ligand.

Ebenfalls in der Arbeitsgruppe von Leitner wurden mittels Dichtefunktionaltheorie Rechnungen zum Katalysezyklus der Hydrovinylisierung von Styrol mit dem oben beschriebenen Katalysatorsystem durchgeführt [28]. Es konnte gezeigt werden, daß auch im Falle des Feringa-Liganden

³TON = $\Delta n_{\text{Substrat}} / n_{\text{Kat.}}$

(R_a, S_c, S_c)-**14** eine Phenylgruppe des Aminteils, analog zum Scheibenwischereffekt bei *all*-(R)-**7**, eine hemilabile Donorfunktion ausübt und so einen positiven Einfluß auf die Enantioselektivität hat. Die Vermutung von Wilke, daß die Addition der Nickelhydrid-Spezies an die Styrol-Doppelbindung der enantiodiskriminierende Schritt im Katalysezyklus ist, konnte auch für dieses System gestützt werden.

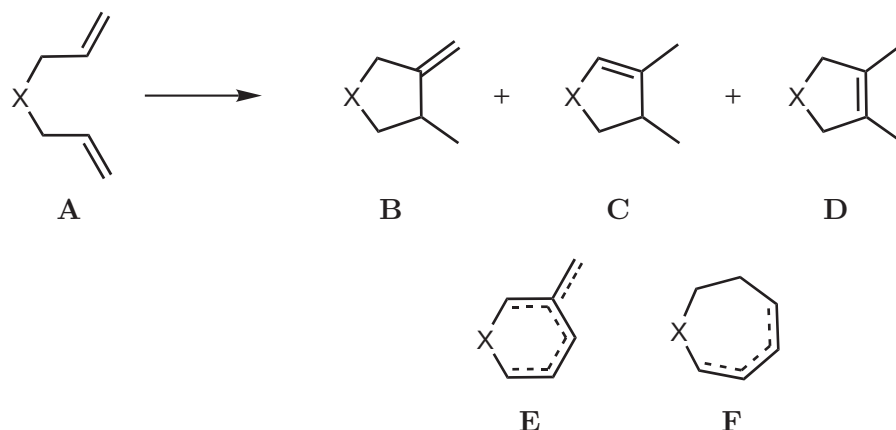
Eine weitere Bestätigung für das große Potential von monodentaten Phosphoramidit-Liganden in der asymmetrischen Olefindimerisierung ist die Entwicklung eines hocheffektiven Katalysatorsystems für die nickelkatalysierte Hydrovinylierung von α -Alkylvinylaromaten durch Zhou und Mitarbeiter. Sie verwendeten Phosphoramidite mit Spirodiolen und erzielten *ee*-Werte von bis zu 99% bei Turnover Frequencies von bis zu 1900 h⁻¹ [34].

Die hier vorgestellten Systeme sind die zur Zeit besten in der Literatur bekannten. Neben diesen sind jedoch auch noch eine Reihe weiterer, insbesondere nickel- und palladium- [22], aber auch z. B. platin- [35], ruthenium- [36] und cobaltbasierter [37] Katalysatoren entwickelt worden.

1.3. Cycloisomerisierung von Dienen

Die Entwicklung von effizienten Methoden für die Darstellung von Carbo- und Heterocyclen nimmt eine wichtige Stellung in der chemischen Forschung ein, da viele interessante Zielmoleküle diese Struktur motive beinhalten. Eine besonders elegante Methode stellt die Cycloisomerisierung von Dienen dar [38, 39]. Es handelt sich bei diesem Reaktionstyp formal um eine intramolekulare Olefindimerisierung, also eine der Hydrovinylierung analoge Umsetzung. Im Vergleich zu seiner intermolekularen Variante hat dieser Reaktionstyp in der Literatur bisher jedoch relativ wenig Beachtung gefunden. Die am besten untersuchten Substrate sind die in Schema 1.4 dargestellten 1,6-Diene (**A**), welche bevorzugt zu 5-Ring-Produkten (**B-D**) reagieren, prinzipiell aber auch 6- (**E**) oder 7-Ringe (**F**) bilden können. Desweiteren können bei jeder Ringgröße verschieden Isomere, die sich in der Stellung der Doppelbindung unterscheiden, entstehen. Dies hat hohe Anforderungen an den Katalysator insbesondere in Bezug auf die Regioselektivität zur Folge.

Bei Verwendung eines hochselektiven Katalysators besitzt die Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen ein hohes synthetisches Potential. Die entstehenden Ringe sind häufig vorkommende Motive z. B. in Naturstoffen oder physiologisch aktiven Substanzen. So böte die Cycloisomerisierung eines 1,6-Heptadiens ein eleganter Zugang zum Sandelholz-Geruchsstoff Sandalor (**15**) [40] oder die Cyclisierung eines *N*-Vinyl-*o*-vinylanilins ein Syntheseweg zum Vorläufer **16** des Fungizids Fistulosin [41] (Abbildung 1.3). Desweiteren ist die Cycloisomerisierung vollständig atomeffizient, das Produktmolekül enthält eine Doppelbindung zur weiteren Funktionalisierung und die entsprechenden Isomere besitzen ein neu gebildetes Stereozentrum, was die Verwendung eines optisch aktiven Katalysators nahelegt. Erfolgreiche Beispiele für die asymmetrische Variante aber sehr selten, wie weiter unten detailliert aufgeführt wird. Es existiert jedoch eine Reihe



SCHEMA 1.4: Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen (z. B. X = CH₂, C(CO₂R)₂, N-Ts, O)

von achiralen Systemen, die die selektive Bildung der einzelnen 5-Ring-Produkte katalysieren.

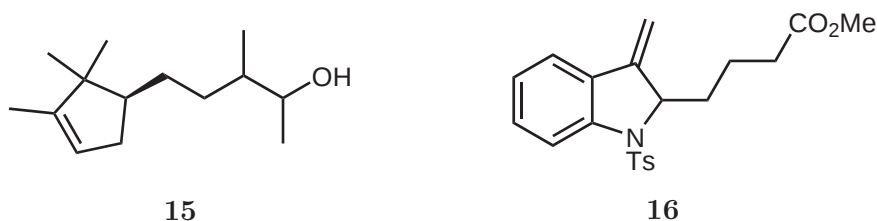
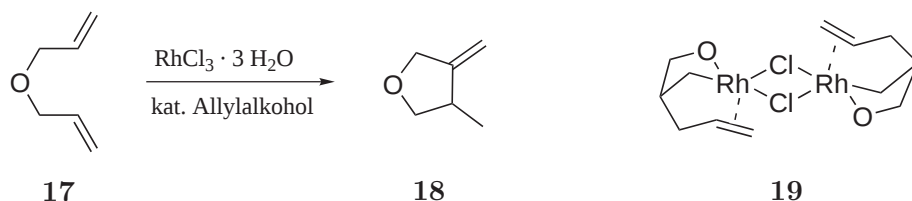


ABBILDUNG 1.3: Geruchsstoff Sandalor und Fistulosin-Vorläufer

Von der ersten Übergangsmetall-katalysierten Cycloisomerisierung eines 1,6-Diens berichteten 1971 Malone und Mitarbeiter [42]. Sie versetzten Diallylether (**17**) mit einer katalytischen Menge Rhodiumchlorid-Trihydrat und erhielten das cyclische *exo*-Methylenisomer **18** mit einer TON von ≥ 10000 . Der Katalysator ist vermutlich der aus Rhodiumchlorid und Allylalkohol, welches als Verunreinigung in Diallylether vorhanden war, entstandene Komplex **19** (Schema 1.5). Dieser konnte in einer unabhängigen Reaktion aus Rhodiumchlorid und Allylalkohol in Methanol dargestellt und seine Kristallstruktur mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie aufgeklärt werden. Schmitz *et al.* berichteten 1976 von einem ähnlichen System. Sie beobachteten die Cyclisierung von *N,N*-Diallylamiden unter Verwendung von Rhodiumtrichlorid und *iso*-Butanol und erhielten in 70%iger Ausbeute das *exo*-Methylenpyrrolidin-Produkt [43].

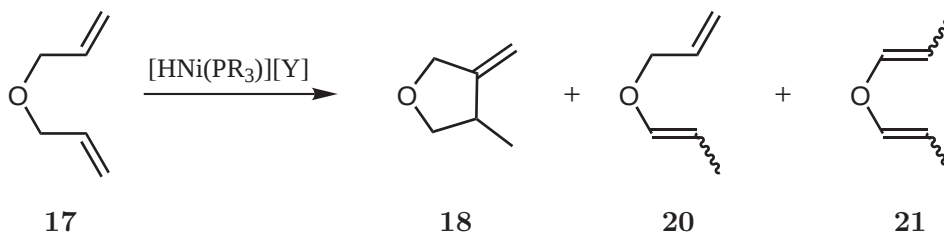
Parallel zu Malone untersuchten Wilke, Bogdanović und Mitarbeiter die Cyclisierung von Diallylether (**17**) mit Hilfe von Nickel-Phosphan-Komplexen.⁴ Sie fanden, daß durch Variation des Phosphan-Liganden und des Katalysator-Anions das Verhältnis der Geschwindigkeitskon-

⁴Veröffentlicht wurden diese Ergebnisse jedoch erst 1979 in einem Übersichtsartikel von Bogdanović [19].



SCHEMA 1.5: Cycloisomerisierung von Diallylether mit Hilfe eines Rhodium-Katalysators nach Malone

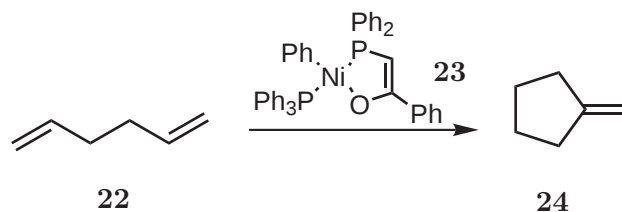
stanten der Cyclisierung zu **18** und der Isomerisierung zu den acyclischen Produkten **20** und **21** eingestellt werden kann (Schema 1.6). Beispielsweise erhielt man bei der Verwendung von Triisopropylphosphan mit Tetrafluoroborat als Anion einen 50%igen Überschuss von **18** und mit Trimethylphosphan einen 74%igen Überschuss der acyclischen Isomere. Mit den schwach koordinierenden Gegenionen $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{SbF}_6]^-$ war die Isomerisierung jedoch auch mit Triisopropylphosphan schneller als die Cyclisierung ($\text{18} / (\text{20} + \text{21}) = 3/7$), während mit den nukleophileren Anionen $[\text{ClO}_4]^-$ und $[\text{OTf}]^-$ das Cyclisierungsprodukt noch stärker überwog als mit $[\text{BF}_4]^-$ ($\text{18} / (\text{20} + \text{21}) = 1/9$ bzw. $0.5/9.5$). Daraus läßt sich schließen, daß stärker koordinierende Anionen und sterisch anspruchsvollere Liganden bei diesem System die Cycloisomerisierung gegenüber der Isomerisierung begünstigen.



SCHEMA 1.6: Cycloisomerisierung von Diallylether mit Nickel-Phosphan-Komplexen

Ein weiteres, nickelbasiertes System wurde von Keim und Mitarbeitern entwickelt [44]. Sie verwendeten Komplexe, die zuvor schon erfolgreich in der Oligomersierung von α -Olefinen eingesetzt wurden, in der Cyclisierung von 1,5-Dienen. So wurde beispielsweise 1,5-Hexadien (**22**) mit Hilfe des aus dem Shell Higher Olefin Process bekannten Katalysatorvorläufers **23** in bis zu 75% GC-Ausbeute zu Methylencyclopentan **24** umgesetzt (Schema 1.7).

Eine sehr umfangreiche Untersuchung zur Cycloisomerisierung von 4,4-disubstituierten 1,6-Heptadienen wurde von Grigg *et al.* durchgeführt [45–47]. Sie zeigten, daß Dimethyldiallylmalonat (**25**) mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ oder PdCl_2 selektiv in HCl-gesättigtem Chloroform zum Cyclopenten **26** umgesetzt werden kann, während der Wilkinson-Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ unter an-

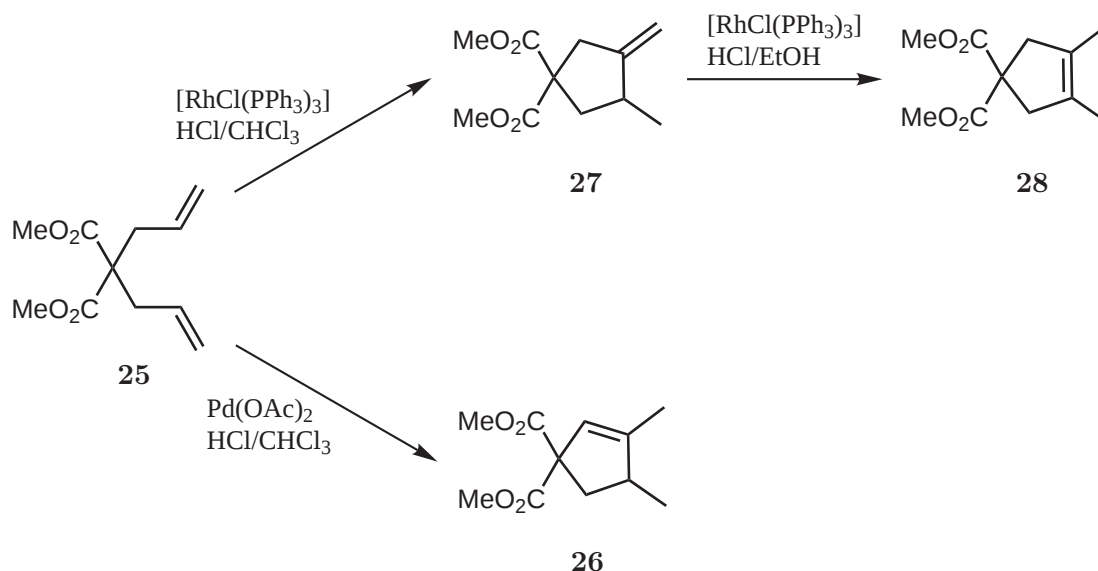


SCHEMA 1.7: Cycloisomerisierung von 1,5-Hexadien nach Keim

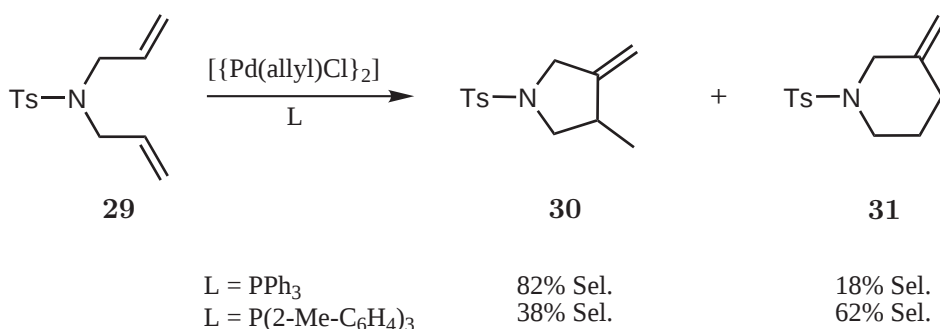
sonsten gleichen Bedingungen die Cycloisomerisierung zu **27** katalysiert. Versetzt man das *exo*-Methylcyclopentan **27** anschließend mit katalytischen Mengen des Wilkinson-Komplexes in HCl-gesättigtem Ethanol, so wird es selektiv zum thermodynamisch stabilsten Produkt **28** isomerisiert (Schema 1.8).

Neben Dimethyldiallylmalonat (**25**) wurde eine Reihe weiterer Substrate wie Diethyldiallylmalonat (**32**) und 2,2-Diallyl-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion mit ähnlichen Ergebnissen eingesetzt. Neben diesen Dienen mit terminalen Doppelbindungen wurden auch Substrate getestet, die an einer oder beiden Doppelbindungen Substituenten tragen. Insgesamt ist mit ihnen die Reaktion langsamer, unter Verwendung des Pd(II)-Katalysator aber durchaus selektiv. Im Fall der 1,7-dimethyl-substituierten Ausgangsverbindung entstand in 82% Ausbeute das zu **26** analoge Isomer. Selbst beim unsymmetrischen 1-methyl-substituierten 1,6-Heptadien entsteht selektiv das 3-Ethyl-4-methyl-cyclopent-2-en. Bei Einsatz des Rhodium-Katalysators ist die Reaktion mit diesen Substraten dagegen weit weniger selektiv und es entstehen Produktmischungen aus mehreren Isomeren.

RajanBabu und Radetich berichteten 1998 von einer Nickel- und Palladium-katalysierten Variante der Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen [48]. Das von ihnen verwendete Katalysatorsystem bestand aus $[\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2]$ oder $[\{\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}\}_2]$, einem Triarylphosphan und Silbertriflat. Als Substrate wurden Dimethyldiallylmalonat (**25**), verschiedene Diallylamide und drei Diallylether-Derivate verwendet. Sie konnten zeigen, daß Dimethyldiallylmalonat (**25**) mit 2.5 mol% $[\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2]$ und 5 mol% Tris-(*p*-methoxyphenyl)-phosphan bei Raumtemperatur in 4 h mit 92%iger Ausbeute zu **27** cyclisiert, während mit $[\{\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}\}_2]$ und Tris-(*o*-tolyl)-phosphan in 24 h 20% **27** und 70% **28** erhalten werden. Insgesamt waren bei Diallylmalonat-Substraten die Nickel-Katalysatoren aktiver als die entsprechenden Palladium-Systeme, während Diallylamide nur mit den Pd-Katalysatoren gute Umsätze zeigten. Mit $[\{\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}\}_2]$ und Triphenylphosphan konnte *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) cyclisiert werden, wobei mit einer Selektivität von 82% 3-Methyl-4-methylen-1-(*p*-tolylsulfonyl)-pyrrolidin (**30**) und 18% das 6-Ring-Produkt **31** entstand. Bei Verwendung von Tris-(*o*-tolyl)-phosphan drehte sich die Selektivität um, und **31** wurde als Hauptprodukt gebildet (Schema 1.9). Dies ist insofern bemerkenswert, da dies eines der wenigen Beispiele einer selektiven 6-Ring-Bildung bei der Cycloisomerisierung

SCHEMA 1.8: Cycloisomerisierung von Dimethyldiallylmalonat nach Grigg *et al.*

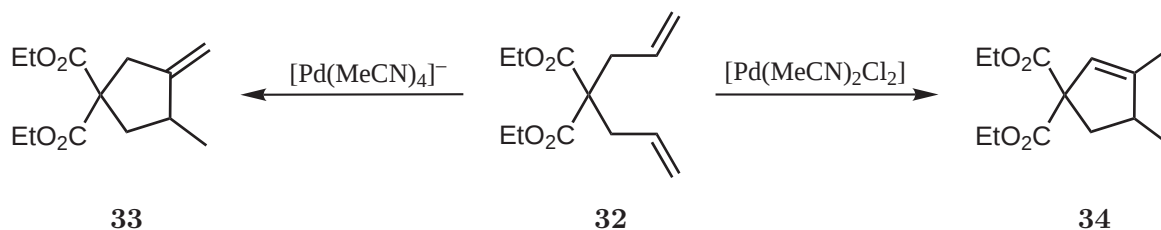
eines 1,6-Diens ist.

SCHEMA 1.9: Cycloisomerisierung von *N,N*-Diallyltosylamid nach Radetich *et al.*

Ebenfalls im Jahr 1998 publizierten Heumann und Moukhliß die Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**) mit Hilfe von Pd-Komplexen des Typs $[\text{Pd}(\text{MeCN})_{(4-m)}\text{Cl}_m]^{(2-m)+}$ ($m = 0, 1$). Die Komplexe werden *in situ* aus dem neutralen Komplex $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ durch Addition von einem oder zwei Äquivalenten AgBF_4 (pro Pd) erzeugt [49, 50].⁵ Es wurde beobachtet, daß bei der Zugabe von zwei Äquivalenten AgBF_4 **33** als Hauptprodukt entsteht, und, daß bei einem Äquivalent selektiv **34** gebildet wird. Es wurde daher vermutet, daß die Unterschiede in der Selektivität auf die Bildung des dikationischen Komplexes $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4]^{2+}$ im

⁵Eine Erweiterung des Systems auf eine größere Anzahl 1,6-Diene ist in Referenz [51] zu finden.

ersten Fall bzw. des einfach geladenen $[\text{Pd}(\text{MeCN})_3\text{Cl}]^+$ im zweiten Fall zurückzuführen sind. Inspiriert von diesen Arbeiten untersuchten Lloyd-Jones und Mitarbeiter diesen Sachverhalt genauer, wobei sie beobachteten, daß der neutrale Komplex $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ die Bildung von **34** mit einer viel höheren Aktivität katalysiert, als es beim Heumann-System unter monokationischen Bedingungen der Fall war [52]. Bei dem Versuch einen $[\text{Pd}(\text{MeCN})_3\text{Cl}]^+$ -Komplex zu isolieren, zeigte sich, daß dieser in $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4]^{2+}$ übergeht. Aufgrund der hohen Aktivität von $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$ in der Cycloisomerisierung zu **34** wird deshalb unter monokationischen Heumann-Bedingungen dieses als Hauptprodukt gebildet (Schema 1.10).



SCHEMA 1.10: Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat nach Heumann *et al.*

Um einen chloridfreien Katalysatorvorläufer verwenden zu können, testeten Lloyd-Jones und Mitarbeiter $[\text{Pd}(\text{allyl})(\text{MeCN})_2][\text{OTf}]$ in der Cycloisomerisierung von Dimethyldiallylmalonat (**25**) [53]. Es zeigte sich, daß 5 mol% dieses Komplexes in Chloroform zu einem Umsatz von 85% innerhalb von etwa 5 h führen. Dabei wird zunächst das *exo*-cyclische Produkt **27** gebildet, das jedoch sukzessive zu **26** und **28** isomerisiert wird. Wurde die Reaktion dagegen in Chloroform/Acetonitril (1:1) durchgeführt, war die Reaktionsgeschwindigkeit zwar insgesamt geringer, **26** wurde jedoch als einziges Produkt beobachtet.

In der Gruppe von Widenhoefer wurde ebenfalls ein Pd-allyl-basiertes Katalysatorsystem entwickelt [54, 55]. Sie setzten $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}(\text{PCy}_3)]$ in Kombination mit $\text{Na}[\text{BARF}]$ und Triethylsilan in der Cycloisomerisierung von Dimethyldiallylmalonat (**25**) sowie verwandten Substraten ein und beobachteten, daß mit hoher Selektivität das thermodynamisch stabilste cyclische Isomer **28** gebildet wird. Eine Cycloisomerisierung mit anschließender Hydrosilylierung der Doppelbindung wurde dabei nicht festgestellt. Desweiteren wurde eine Variation des Silans und des Phosphanliganden durchgeführt. Es stellte sich dabei heraus, daß mit Dimethylethylsilan und Phosphanen mit sekundären Alkylsubstituenten wie PCy_3 oder $\text{P}(i\text{-Pr})_3$ die besten Ergebnisse erzielt werden. Im Gegensatz dazu führte z. B. $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ zwar zu guten Aktivitäten aber zu schlechteren Selektivitäten. Sterisch sehr anspruchsvolle Liganden wie $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ergaben sogar einen vollständig inaktiven Katalysator.

Ebenfalls Widenhoefer und Mitarbeiter waren es, die 2001 über die Verwendung des Methylpalladium-Phenantrolin-Katalysatorvorläufers **35** in der Cycloisomerisierung von Dime-

thyldiallylmalonat (**25**) und verwandten Substraten berichteten (Abbildung 1.4) [56, 57]. Mit diesem Katalysatorsystem wird mit einer GC-Ausbeute von 71% das Isomer **26** gebildet. Im Gegensatz zu dem von Widenhoefer beschriebenen Pd-Allyl-System [54, 55] führte die Addition von Triethylsilan unter diesen Bedingungen zu einer Cyclisierung mit anschließender Hydrosilylierung,⁶ was zur Entwicklung einer asymmetrischen Variante dieser Reaktionssequenz mit Hilfe von optisch aktiven N-N-Liganden führte [59]. Von einer asymmetrischen Cycloisomerisierung auf Basis dieser Erkenntnisse ist jedoch nicht berichtet worden.

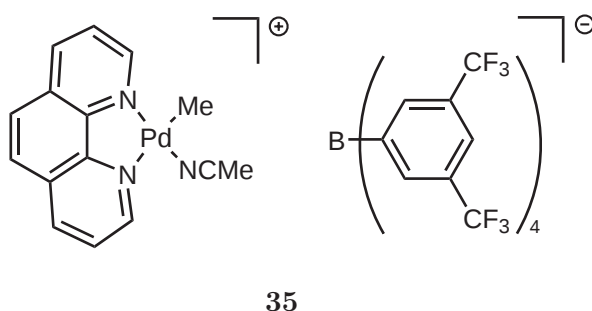


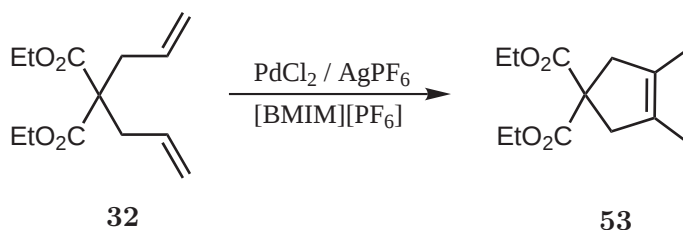
ABBILDUNG 1.4: Mehtylpalladium-Phenantrolin-Katalysatorvorläufer

Neben den oben beschriebenen homogen gelösten Palladiumkatalysatoren existieren auch vereinzelt Beispiele über heterogene bzw. immobilisierte palladiumbasierte Systeme für die Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen. Garcia und Mitarbeiter beschrieben 2004 die Verwendung von Pd^{2+} -enthaltenden Zeoliten für die Cylisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**) [60, 61]. Die Reaktion wurde sowohl im klassischen Lösungsmittel Toluol als auch in überkritischem Kohlendioxid [62] durchgeführt. Durch die Verwendung des überkritischen Lösungsmittels war ein Katalysator-Recycling möglich. Desweiteren wurde eine Reihe verschiedener Zeolite getestet. Es zeigte sich, daß insbesondere der Pd^{2+} -HBeta-Katalysator bezüglich der Aktivität durchaus mit den oben beschriebenen homogenen Pd-Katalysatoren vergleichbar ist. Die Regioselektivität war jedoch erheblich schlechter. Der Aktivitätsunterschied bei der Verwendung verschiedener Zeolite wird auf die unterschiedliche Härte der Lewis-Säure Pd^{2+} nach dem HSAB-Prinzip, die durch den Zeolit-Träger beeinflusst wird, zurückgeführt. Eine größere Härte führt dabei zu einem aktiveren Katalysator.

Die gleiche Arbeitsgruppe beschrieb 2005 auch die Verwendung von in ionischen Flüssigkeiten [63] immobilisierten Palladiumkomplexen in der Cycloisomerisierungsreaktion [64]. Sie testeten PdCl_2 , $\text{PdCl}_2/\text{AgPF}_6$, PdBr_2 , $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ und Pd_2dba_3 in *N*-Butyl-*N'*-methylimidazolium-hexafluorophosphat ($[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$) in der Cyclisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**). Dabei zeigte $\text{PdCl}_2/\text{AgPF}_6$ von allen Katalysatorvorläufern die größte Aktivität, was die Autoren hier

⁶Mechanistische Untersuchungen hierzu sind in Referenz [58] zu finden.

ebenfalls auf die im Vergleich größte Härte der Lewis-Säure Pd^{2+} nach dem HSAB-Prinzip zurückführten. Als Hauptprodukt wurde in allen Fällen das thermodynamisch stabilste Isomer **53** erhalten. Nach Extraktion des Produktes aus der Reaktionsmischung mit Hexan wurde die Katalysatorphase bis zu fünfmal wiederverwendet. Dabei war ein leichter Rückgang der Aktivität und eine Veränderung der Produktverteilung zu beobachten. Als Hauptprodukt wurde jetzt **34** erhalten. Die Autoren begründeten dies mit der Bildung von Brønsted-Säure-Zentren und einer insgesamt verringerten katalytischen Aktivität.



SCHEMA 1.11: Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat in $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ nach Garcia

Kotora und Mitarbeiter beschrieben 2006 die Verwendung von Nickel-Phosphan-Komplexen in Kombination mit Triethylaluminium in der Cycloisomerisierung von Diallylmalonat-Substraten [65]. Sie verwendeten $[\text{NiBr}_2\{\text{P}(n\text{-Bu})_3\}_2]$ als Nickel-Precursor und erhielten in guten Ausbeuten die jeweiligen *exo*-Methylcyclopentane (z. B. **27**) als Reaktionsprodukte. Durch Variation der Konzentration an Triethylaluminium war es zudem möglich, entweder die Cycloisomerisierung oder die Deallylierung des Substrates zu katalysieren [65, 66]. 20 mol% des Aluminiumreagenzes begünstigten die C-C-Bindungsknüpfung, während die Verwendung von 200 mol% zur C-C-Bindungsspaltung führten.

1999 wurde von Itoh und Mitarbeitern ein rutheniumbasiertes Katalysatorsystem für die Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen vorgestellt [67, 68]. Sie konnten zeigen, daß Ruthenium(II)-Komplexe wie z. B. $[\{\text{RuCl}_2(\text{cod})\}_n]$, $[\text{RuCl}_2(\text{cod})(\text{MeCN})_2]$ und $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}]$ eine Reihe von 1,6-Dienen bei 90 °C in *i*-PrOH selektiv zu den korrespondierenden *exo*-Methylcyclopentanen vom Typ **B** umsetzten. Das Itoh-System zeichnet sich durch eine besonders hohe Substratbreite aus. In Abbildung 1.5 sind exemplarisch einige Substrate gezeigt, die mit Ausbeuten von 60% und höher umgesetzt werden konnten.

Ein interessantes Ergebnis wurde bei der Cycloisomerisierung von Dimethylallyl-(but-3-enyl)-malonat (**36**) beobachtet. Während bei diesem Substrat mit dem Wilkinson-Komplex nach Grigg *et al.* [47] eine Mischung aus fünf isomeren Produkten entsteht, wird hier selektiv das *exo*-Methylcyclopentan **38** gebildet. Itoh postulierte, daß dies über die Bildung von **37** als Zwischenstufe verläuft (Schema 1.12).

Fairlamb *et al.* zeigten 2006, daß die Verwendung von Mikrowellen zur Erhitzung des Reakti-

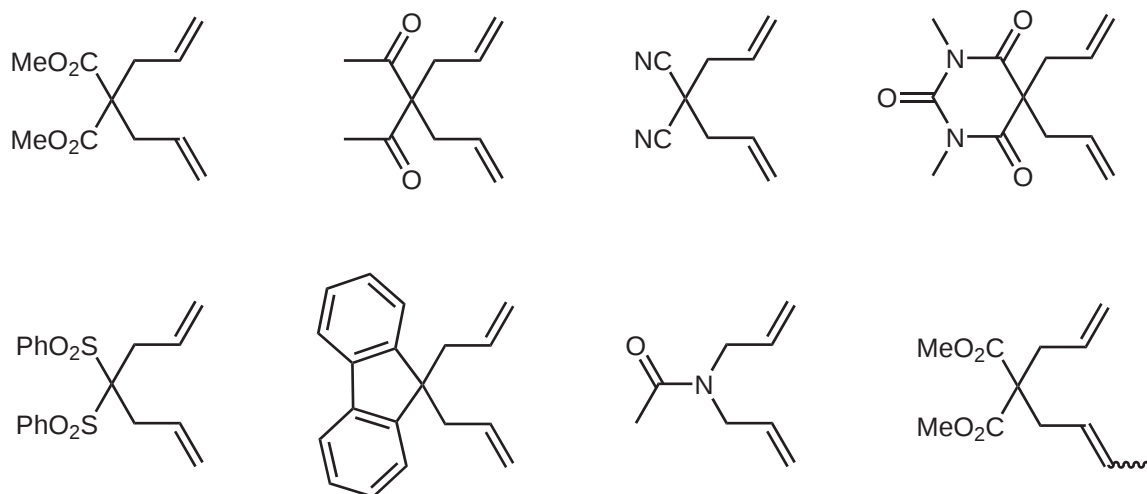
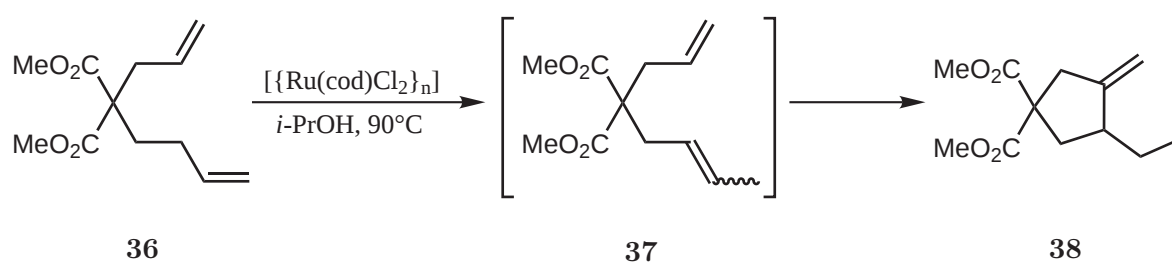


ABBILDUNG 1.5: Einige erfolgreich in der Cycloisomerisierung nach Ito eingesetzte 1,6-Diene



SCHEMA 1.12: Cycloisomerisierung von Dimethylallyl-(but-3-enyl)-malonat nach Ito

onsgemisches bei der Cycloisomerisierung mit dem Itoh-System zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und in vielen Fällen auch zu besseren Selektivitäten führt [69].

Eine sehr elegante Methode zur Bildung von *exo*-Methylcyclopentanen ist die von der Gruppe um Itoh beschriebene Eintopfreaktionssequenz aus einer doppelten allylischen Alkylierung und anschließender Cycloisomerisierung [70]. Sie setzten Dimethylmalonat (**39**) in einer rutheniumkatalysierten allylischen Alkylierung mit zwei Äquivalenten Allylmethylcarbonat um und leiteten dann durch die Zugabe von Triethylsilan die ebenfalls rutheniumkatalysierte Cycloisomerisierung des *in situ* gebildeten Dimethyldiallylmalonats (**25**) ein. **27** wurde dabei mit einer Ausbeute von 75% gewonnen. Die Autoren vermuteten, daß die Zugabe von Triethylsilan zur Bildung eines Rutheniumhydrids führt, welches die katalytisch aktive Spezies in der Cycloisomerisierung mit diesem Katalysatorsystem sein könnte. Es war auch möglich, die Reaktionssequenz ohne die Zugabe von Triethylsilan durchzuführen, jedoch wurde dann die doppelte Menge $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}]$ (10 mol% statt 5 mol%) benötigt und die Ausbeute war etwas geringer

(67% statt 75%).

Parallel zu der Entwicklung des oben vorgestellten Rutheniumprotokolls nach Itoh untersuchten Dixneuf und Mitarbeiter die Verwendung von Ruthenium-Allenyliden-Komplexen in der Ringschlußmetathese von 1,6-Dienen [71]. Sie machten dabei die Beobachtung, daß der Komplex **40** mit Triflat-Gegenion die Ringschlußmetathese von *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) mit hohen Umsätzen (99%) und in sehr guten Ausbeuten (91%) zum Dihydropyrrol **42** katalysiert (Abbildung 1.6, Schema 1.13). Überraschenderweise führte der gleiche Komplex mit $[\text{BF}_4]^-$ als Anion jedoch zum Cycloisomerisierungs-Produkt **30**. Erste Vermutungen, daß die Nukleophilie des Anions einen Einfluß auf die Chemoselektivität hat, konnten nicht bestätigt werden, da $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{SbF}_6]^-$, wie $[\text{OTf}]^-$, zum Metathese-Produkt **42** führten. Kinetische Untersuchungen wurden von den Autoren als Hinweis auf eine mögliche Zersetzung des Metathese-Katalysators zu einem Cycloisomerisierungs-Katalysator gedeutet, wobei hierfür jedoch noch kein Beweis erbracht werden konnte [72].

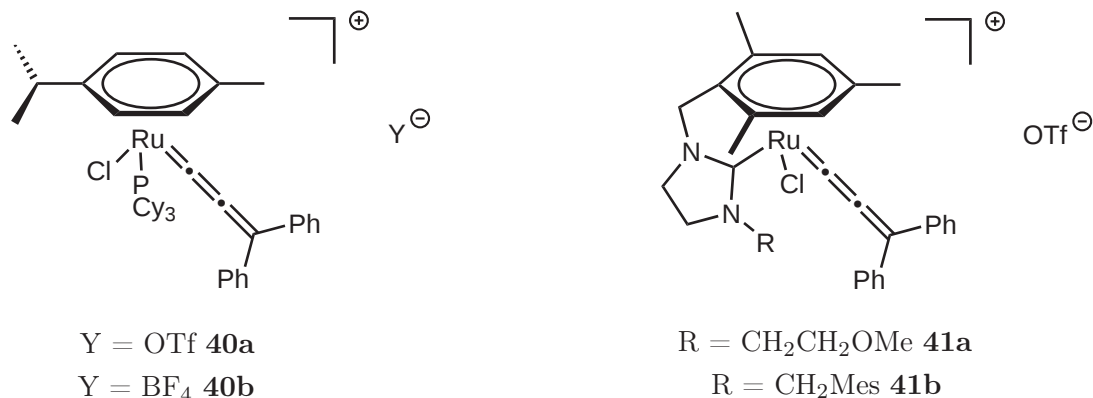
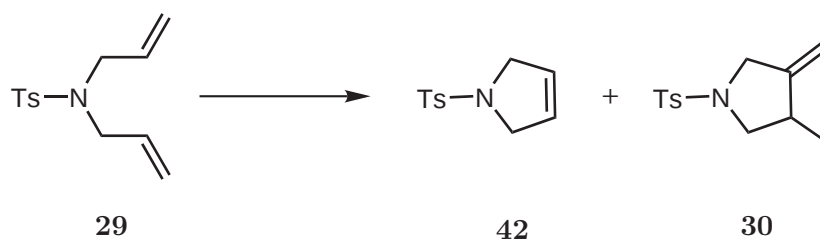


ABBILDUNG 1.6: Ruthenium-Allenyliden-Komplexe



SCHEMA 1.13: Ringschlußmetathese vs. Cycloisomerisierung von *N,N*-Diallyltosylamid

Bei der Verwendung des Ru-Komplexes **41** wurde festgestellt, daß nicht nur das Gegenion, sondern auch die Struktur des 1,6-Diens einen großen Einfluß auf die resultierende katalytische

Transformation, Ringschlußmetathese oder Cycloisomerisierung haben kann [73, 74]. Bei der Reaktion von *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) mit **41a** bzw. **41b** als Katalysatoren wurde in sehr hohen Ausbeuten und Selektivitäten das Isomerisierungsprodukt **30** gebildet. Setzte man allerdings 1,6-Diene ohne Heteroatom wie Diethyldiallylmalonat (**32**) in der Katalyse mit **41a** ein, so wurde in guten Ausbeuten das jeweilige Ringschlußmetathese-Produkt, unter Bildung von Ethen als Koppelprodukt, erhalten. Der analoge Komplex **41b** katalysierte in beiden Fällen die Cycloisomerisierung. Dieses Beispiel macht deutlich, daß sowohl die Natur des Katalysators als auch des Substrates und sogar des Gegenions die Reaktivität eines katalytischen Systems vollständig umkehren können.

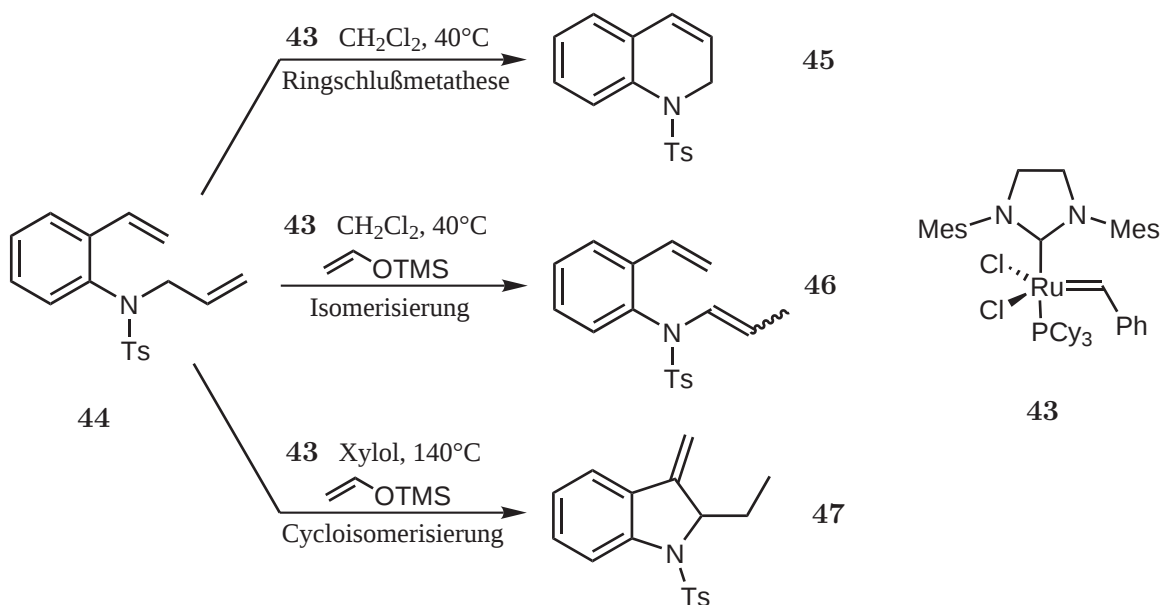
Besonders elegant wäre es, zwischen beiden konkurrierenden Reaktionen durch die Zugabe eines weiteren Reagenzes wechseln zu können. Ebenfalls Dixneuf und Mitarbeiter entwickelten ein Katalysatorsystem bestehend aus $[\{\text{Ru}(p\text{-cymen})\text{Cl}_2\}_2]$, *N,N'*-Bis-(mesityl)-imidazoliumchlorid und Cs_2CO_3 , welches die Cycloisomerisierung sowohl zu carbo- als auch zu heterocyclischen Produkten katalysiert [75]. Durch die Zugabe von Acetylen wird die Reaktivität des Systems jedoch umgekehrt und es entstehen selektiv die jeweiligen Metathese-Produkte.

Ein sehr bemerkenswertes Cycloisomerisierungs-Protokoll wurde 2004 von der Arbeitsgruppe um Arisawa und Nishida vorgestellt [76–78]. Sie testeten kommerziell erhältliche, für die Olefinmetathese entwickelte, Ruthenium-Katalysatorvorläufer in der Cycloisomerisierung von Dienen und zeigten, daß der Grubbs-Komplex der zweiten Generation **43** je nach Reaktionsbedingungen effektiv die Cycloisomerisierung, die Doppelbindungsisomerisierung oder die Metathese katalysieren kann. Der Komplex **43** katalysiert in siedendem Dichlormethan effektiv die Ringschlußmetathese von 1,6-Dienen, gibt man aber Trimethylsilylvinylether hinzu, so wird aus dem Metathese-Katalysator je nach Reaktionstemperatur und Lösungsmittel ein Isomerisierungs- oder Cycloisomerisierungskatalysator. In siedendem Dichlormethan ist die Doppelbindungsisomerisierung und in siedendem Xylol die Cycloisomerisierung bevorzugt (Schema 1.14). Die Autoren konnten zeigen, daß diese Reaktivitätsunterschiede auf die Generierung eines Rutheniumhydrids aus **43** mit Trimethylsilylvinylether zurückzuführen ist [78].

Mit diesem System wurden eine Reihe von Diallylamiden und 1,6-Heptadienen erfolgreich getestet. Ein besonderes Augenmerk wurde jedoch auf *N*-Allyl-*o*-vinylaniline wie **44** als Substrate zur Synthese von Chinolinen (z. B. **45**) bzw. Indolen (z. B. **47**) gelegt (Schema 1.14). Die Cycloisomerisierung von *N*-Allyl-*o*-vinylanilinen verläuft dabei über die Isomerisierung der allylischen Doppelbindung zu einer vinyllischen, so daß aus dem 1,7- ein 1,6-Dien entsteht.

Auch die Anwendbarkeit des Systems in der Naturstoffsynthese konnte von Nishida gezeigt werden [41]. Anhand der Cycloisomerisierung eines Derivates von *N*-Vinyl-*N*-tosyl-*o*-vinylanilin konnte der Vorläufer **16** des Fungizids Fistulosin (siehe Abbildung 1.3) dargestellt werden. **16** wurde anschließend in drei Stufen zu Fistulosin umgesetzt.

Die bisher vorgestellten Katalysatoren für die Cycloisomerisierung von Dienen basieren auf

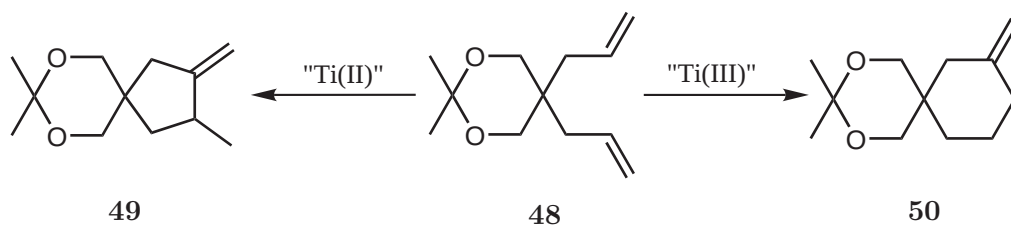
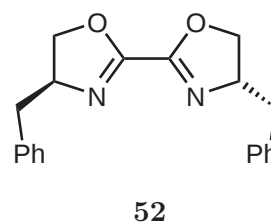
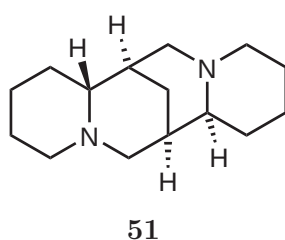
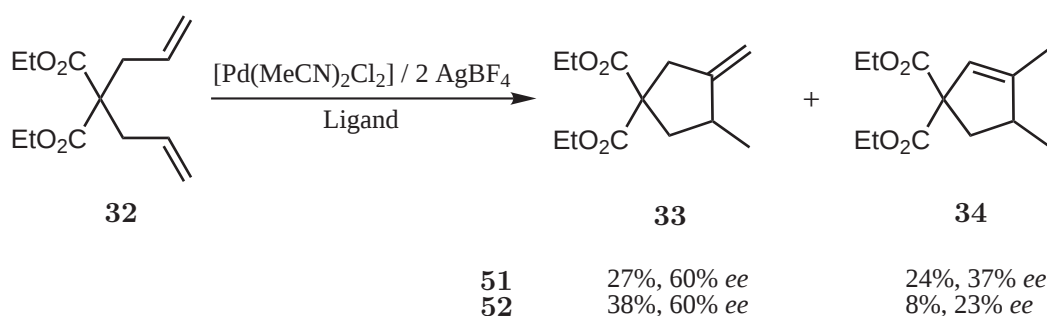
SCHEMA 1.14: Reaktionen mit *N*-Allyl-*N*-tosyl-*o*-vinylanilin nach Nishida

späten Übergangsmetallen. Aufgrund der höheren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und der leichteren Handhabbarkeit haben diese Systeme auch eine größere Popularität erlangt, jedoch wurden auch einige Protokolle mit frühen Übergangsmetallen wie Titan [79, 80] und Zirkonium [81], sowie mit Lanthaniden [82] entwickelt.

Livinghouse und Okamoto beschrieben die titankatalysierte Cycloisomerisierung von **48**. Je nach Art des Katalysatorvorläufers konnte hier selektiv das *exo*-Methylencyclopentan **49** oder das *exo*-Methylencyclohexan **50** dargestellt werden (Schema 1.15) [79, 80]. Wurde Tetrakis-(2,6-dimethylphenoxy)-titan als Katalysatorvorläufer eingesetzt und durch Cyclohexylmagnesiumchlorid zur aktiven Titan(II)-Spezies reduziert, so erhielt man **49** mit einer Ausbeute von 89%. Bei der Verwendung von Ethylen-bis-(tetrahydroindenyl)-titan-dichlorid und *n*-Butylmagnesiumbromid – hierbei entsteht eine Ti(III)-Spezies – erhielt man dagegen **50** in 49%iger Ausbeute.

Während für die asymmetrische Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen [38, 83] eine Fülle von Protokollen entwickelt und auch in der Naturstoffsynthese angewendet wurden, gibt es für die analoge Reaktion von 1,6-Dienen nur vereinzelte Beispiele für die asymmetrische Variante.

Anfang der 1970er Jahre wurde am Mülheimer Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in der Gruppe von Wilke der erste Versuch unternommen die Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen asymmetrisch durchzuführen [19]. Basierend auf dem zuvor schon vorgestellten Nickel-System (Schema 1.6) wurde nun mit Menthyl-(*tert*-butyl)-methylphosphan ein optisch aktiver Ligand

SCHEMA 1.15: Cycloisomerisierung von **48** nach Livinghouse

SCHEMA 1.16: Asymmetrische Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat

in der Cyclisierung von 1,6-Heptadien und Diallylether eingesetzt. Man beobachtete jedoch insgesamt niedrige Enantioselektivitäten. Bei -30°C wurden optische Ausbeuten von bis 37% erzielt. Es muß jedoch erwähnt werden, daß der Ligand nur eine Diastereomerenreinheit von 83% hatte und das als Verunreinigung vorhandene Epimer (andere Konfiguration am Phosphor) zu einer deutlich schlechteren optischen Ausbeute führt.

Der zweite Bericht über eine erfolgreiche Dien-Cycloisomerisierung wurde 1998 von Heumann *et al.* publiziert [49, 50]. Hier wurden (–)-Sparteine (**51**) und (*R,R*)-4,4'-Bis-(benzyl)-bisoxazolin (**52**) als chirale Liganden in der Pd-katalysierten Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**) eingesetzt (Schema 1.16). Mit beiden Liganden wurden vielversprechende Enantiomerenüberschüsse von bis zu 60% für das *exo*-Methylencyclopentan **33** erzielt, die Regioselektivitäten waren jedoch mit maximal 38% recht niedrig.

Die starke Tendenz zur Doppelbindungsisomerisierung, welche zu einer großen Anzahl an

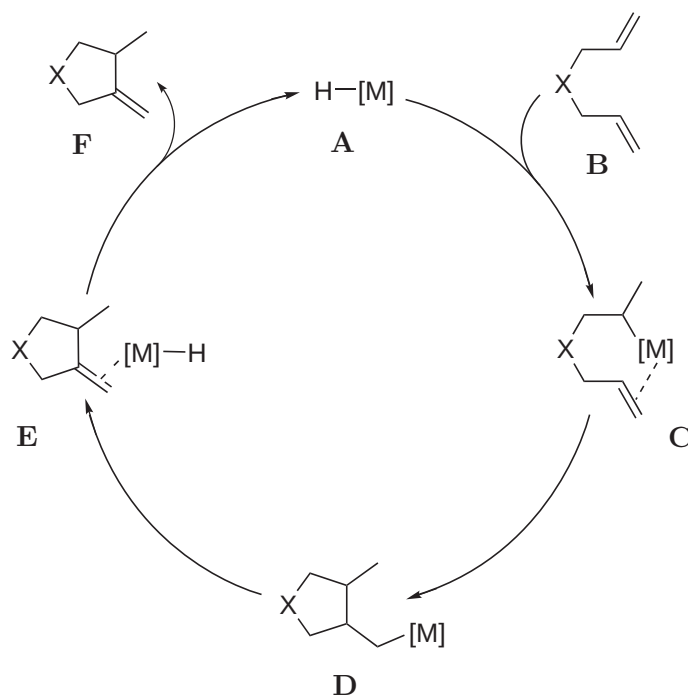
Produkten führt, und die problematische Bestimmung des Enantiomerenüberschusses bei nichtfunktionalisierten Olefinen erschwert die Entwicklung eines Katalysatorsystems für die enantioselektive Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen. Die Entwicklung eines robusten und effizienten Protokolls würde diesen Reaktionstyp für den Synthesechemiker zu einem hervorragenden Werkzeug für die Generierung von cyclischen Verbindungen machen.

Mechanistische Untersuchungen an verschiedenen palladiumbasierten Katalysatorsystemen wurden insbesondere in den Arbeitsgruppen von Grigg [47], Widenhoefer [55, 57, 84] und Lloyd-Jones [53] durchgeführt.

Man kam allgemein zum Schluß, daß die katalytisch aktive Spezies wohl ein – meist kationischer – Palladiumhydrid-Komplex (**A**) ist. Dieser addiert an eine Doppelbindung des Substrates **B** und bildet so die, eine Metall-Kohlenstoff-Bindung enthaltende, Spezies **C**. Im nächsten Schritt inseriert die verbliebene Doppelbindung in diese Metall-Kohlenstoff-Bindung und es kommt durch C-C-Bindungsknüpfung zum Ringschluß und Bildung von **D**. Bei der anschließenden β -Hydrideliminierung wird das Produkt **F** gebildet, welches zunächst wohl noch am Metall-Hydrid-Komplex koordiniert (**E**). Die Freisetzung des Produktes **F** führt im letzten Schritt zur Regenerierung der katalytisch aktiven Spezies **A** (Schema 1.17). Da Metall-Hydrid-Komplexe auch häufig Katalysatoren für die Doppelbindungsisomerisierung sind, kann sowohl das Substrat als auch das Produkt zu, sich in der Stellung der Doppelbindung unterscheidenden, Isomeren umgesetzt werden.

Es existieren bisher noch keine detaillierten mechanistischen Untersuchungen für die Nickelt-katalysierte Cycloisomerisierung. Aufgrund der mechanistischen Ähnlichkeit zur intermolekularen Olefindimerisierung, die Ni-Hydrid-katalysiert ist [28], wird jedoch davon ausgegangen, daß der Mechanismus dem der Pd-katalysierten Variante ähnlich ist.

Bei der von Itoh beschriebenen Rutheniumkatalysierten Dien-Cycloisomerisierung geht man aufgrund von nicht mit dem oben beschriebenen Mechanismus kompatiblen Regioselektivitäten von einem anderen Katalysezyklus aus [68, 85]. Auch hier könnte ein Metall-Hydrid-Komplex die katalytisch aktive Spezies sein, jedoch soll dieser mit dem Substrat eine oxidative Cyclisierung zur Bildung eines Ruthenacyclopentans eingehen. Reduktive Eliminierung zur Rutheniumalkylspezies und β -Hydrideliminierung unter Freisetzung des Produktes vervollständigen den Katalysezyklus. Ob dieser Mechanismus auch bei den anderen Ru-basierten Varianten vorliegt, konnte noch nicht geklärt werden.



SCHEMA 1.17: Mechanismus der Pd- bzw. Ni-katalysierten Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen

1.4. Problemstellung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines effizienten Katalysatorsystems für die asymmetrische Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen. Die charakteristischen Eigenschaften eines effizienten Katalysators sind eine hohe Aktivität, eine hohe Chemo- und Regioselektivität und in diesem Fall eine hohe Enantioselektivität [86]. Gleichzeitig sollte er auch robust und leicht zugänglich sein sowie eine hohe Anwendungsbreite besitzen. Zu Beginn unserer Arbeiten auf dem Gebiet der asymmetrischen Cycloisomerisierung von Dienen (Mai 2003) waren nur Katalysatorsysteme mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 60% bei niedrigen Regioselektivitäten bekannt [49].

Zur Entwicklung eines Katalysators, der den oben beschriebenen Anforderungen genügt, war geplant, zunächst Katalysatorvorläufer zu testen, die bereits erfolgreich ihr Potential in der mechanistisch verwandten Ni- bzw. Pd-katalysierten asymmetrischen Hydrovinylierung unter Beweis gestellt haben. Wilkes Azaphospholen *all*-(*R*)-**7** sowie monodentate Phosphoramidite schienen hier besonders vielversprechende Ligandensysteme zu sein.

Zu Beginn sollten diese Katalysatorsysteme für das Benchmark-Substrat Diethyldiallylmalonat (**32**) getestet werden. Nach Identifikation eines erfolgreichen Katalysators für dieses Substrat

sollten die Reaktionsbedingungen optimiert und die Anwendungsbreite untersucht werden. Dazu wurden zum einen weitere 1,6-Diene mit zwei terminalen Doppelbindungen (α,ω -Diene) getestet und zum anderen sollten 1,6-Diene eingesetzt werden, bei denen eine oder beide Doppelbindungen einen weiteren Substituenten tragen. Es sollte überprüft werden, ob auch unsymmetrische Diene mit hoher Selektivität cyclisiert werden können.

Abschließend sollte untersucht werden, ob die Cycloisomerisierungsprodukte diastereoselektiv transformiert werden können. Ist dies erfolgreich, sollte weiterhin untersucht werden, ob die Transformation auch in einer Eintopf-Sequenz in Kombination mit der Cycloisomerisierung ausgehend von den 1,6-Dienen möglich ist.

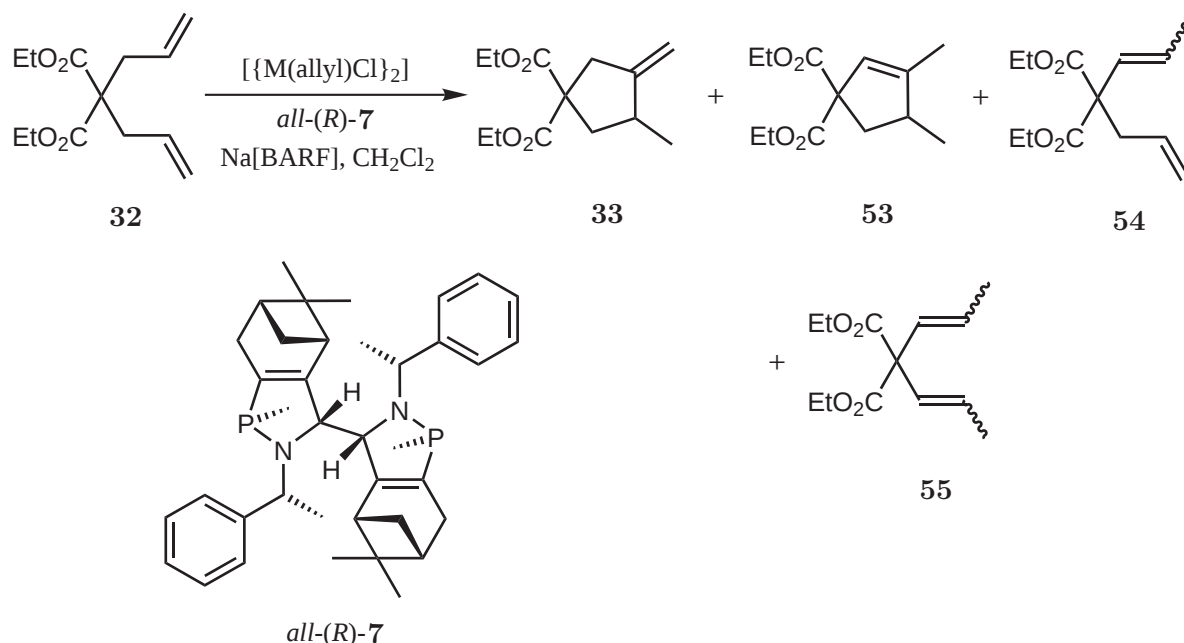
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Asymmetrische Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat

Als Benchmark-Substrat für die Cycloisomerisierung wurde Diethyldiallylmalonat (**32**) ausgewählt. In eigenen Vorarbeiten [87] konnte festgestellt werden, daß Wilkes Azaphospholen *all*-(*R*)-**7** in Kombination mit einem Ni- oder Pd-allyl-Komplex als Metallprecursor und Na[BARF] als Aktivierungsreagenz zu einem aktiven Katalysator in dieser Reaktion führt (Schema 2.1). Bei Verwendung von $\{[Pd(allyl)Cl]_2\}$ als Vorläufer war zwar die Aktivität zufriedenstellend, man erhielt 83% Umsatz in 16 h bei 5 mol% Katalysatorbeladung, die Selektivität zum gewünschten chiralen Produkt **33** war jedoch mit 43% zu gering (Tabelle 2.1, Nr. 1). Ein großer Anteil des Substrates wurde nicht cyclisiert, sondern zu **54** und **55** isomerisiert. Zu erheblich besseren Resultaten führte die Verwendung von $\{[Ni(allyl)Cl]_2\}$ unter sonst identischen Bedingungen. Bei 83% Umsatz wurde mit einer Regioselektivität von 91% das gewünschte Produkt **33** gebildet (Tabelle 2.1, Nr. 2). Als Nebenprodukt entstand nur **54**. Der Enantiomerenüberschuß betrug dabei 79% für das (+)-Enantiomer und war somit höher als der bis dahin höchste Literaturwert.¹ Bezüglich der Produktverteilung ist die entwickelte Methode komplementär zu den meisten literaturbekannten Pd-Protokollen, bei denen in der Regel **34** oder **53** die Hauptprodukte sind [39].

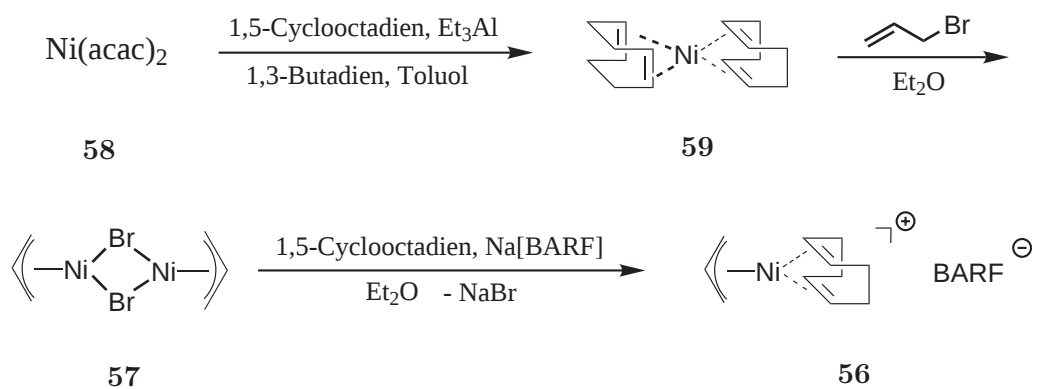
Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse mit dem Ni-basierten Katalysatorsystem wurde dieses näher untersucht und auf weitere Substrate angewendet. Da eine höhere Aktivität bei der Verwendung von AgSbF₆ anstelle von NaSbF₆ (*vide infra*) beobachtet wurde, kamen wir zu dem Schluß, daß der Dehalogenierungsschritt bei der Aktivierung des Katalysatorvorläufers einen großen Einfluß auf die Menge an gebildetem Katalysator hat. Um diesen Schritt zu vermeiden, sollte ein halogenidfreier Precursor vom Typ $[Ni(allyl)(cod)][Y]$ synthetisiert werden. Komplexe dieses Typs mit $[PF_6]^-$ und $[SbF_6]^-$ als Gegenionen wurden in der Literatur erstmals von Tkatchenko und Mitarbeitern erwähnt [88]. Der von uns favorisierte Komplex mit $[BARF]^-$ als Gegenion wurde von Brookhart *et al.* eingeführt [89]. Für die Synthese mußte jedoch zunächst die Ausgangssubstanz $\{[Ni(allyl)Br]_2\}$ (**57**) in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden. Dazu wurde im ersten Schritt Ni(acac)₂ (**58**) durch Reduktion mit Triethylaluminium

¹60% ee [49]

SCHEMA 2.1: Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat mit *all*-(*R*)-**7**

in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien und 1,3-Butadien zu Bis-(1,5-cyclooctadienyl)-nickel(0) (**59**) umgesetzt [90]. Oxidative Addition von Allylbromid an diesen Nickelolefinkomplex führte anschließend zur Bildung des zweikernigen $[Ni(allyl)Br]_2$ -Komplexes (**57**) [91]. Dieser wurde im eigentlichen Schlüsselschritt der Synthese in Diethylether als Lösungsmittel in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien mit 1.1 Äquivalenten Na[BARF] in Ausbeuten von 75% zu $[Ni(allyl)(cod)][BARF]$ umgesetzt (Schema 2.2). Aus Diethylether/*n*-Pentan konnte dieser Komplex zu roten Kristallen umkristallisiert werden. Die erhaltene Substanz ist wasserstabil, zersetzt sich jedoch an der Luft und muß bei Temperaturen unter $-20^\circ C$ gelagert werden.

Aus Diethylether/*n*-Pentan konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Der ORTEP der Kristallstruktur (Abbildung 2.1) zeigt im linken Teil das BARF-Anion und daneben das erheblich kleinere Kation mit Nickel im Zentrum. Das Allylfragment und einige der CF_3 -Gruppen sind fehlgeordnet, was zu einem erhöhten *R*₁-Wert (0.0714) führt. Interessant sind die Abstände zwischen dem Ni-Zentrum und den F-Atomen des Gegenions, da man so Aussagen über eventuelle Wechselwirkungen zwischen Nickel und dem Gegenion machen kann. Solche Wechselwirkungen würden vermutlich die Aktivität des Katalysators herabsetzen [28]. Der kleinste Abstand zwischen Nickel und Fluor in $[Ni(allyl)(cod)][BARF]$ beträgt 4.561 Å, was nicht für eine bindende Wechselwirkung spricht [28]. Das BARF-Anion scheint also nicht oder nur schwach am Kation zu koordinieren, was für die Katalysatoraktivität von Vorteil sein sollte.



SCHEMA 2.2: Darstellung von $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$

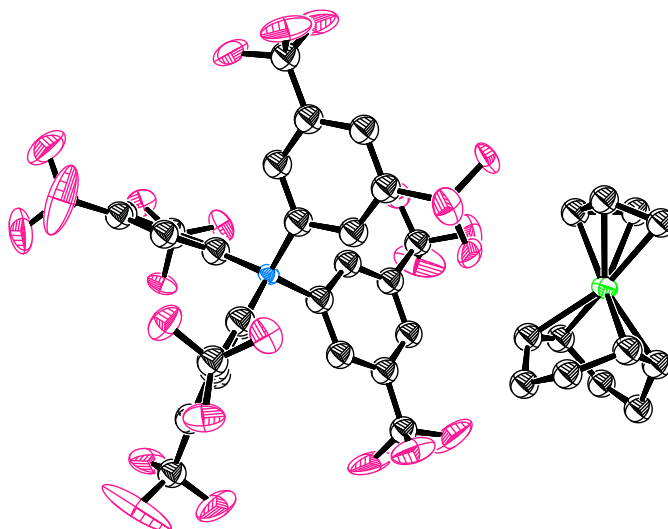


ABBILDUNG 2.1: ORTEP von $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$

TABELLE 2.1: Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**)^{a)}

Nr.	Precursor/Aktivator	<i>T</i> [°C]	LM	[32]/[M]	<i>t</i> [h]	Ums. [%]	Sel. ^{b)} [%]	<i>ee</i> [%]
1	[{Pd(allyl)Cl} ₂]/Na[BARF]	20	CH ₂ Cl ₂	20	16	83	43	n. b.
2	[{Ni(allyl)Cl} ₂]/Na[BARF]	20	CH ₂ Cl ₂	20	17	81	91	79 (+)
3	[Ni(allyl)(cod)][BARF]/–	20	CH ₂ Cl ₂	20	0.5	96	91	71 (+)
4	[Ni(allyl)(cod)][BARF]/–	20	CH ₂ Cl ₂	200	0.5	37	89	71 (+)
5	[Ni(allyl)(cod)][BARF]/–	20	CH ₂ Cl ₂	200	1	72	91	72 (+)
6	[Ni(allyl)(cod)][BARF]/–	50	DCE	100	0.5	61	84	59 (+)
7	[Ni(allyl)(cod)][BARF]/–	0	CH ₂ Cl ₂	20	24	33	97	80 (+)
8	[Ni(allyl)(cod)][BARF]/–	20	THF	20	24	6	83	n. b.
9	[Ni(allyl)(cod)][BARF]/–	20	Toluol	20	24	6	96	n. b.
10 ^{c)}	[Ni(allyl)(cod)][BARF]/–	20	CH ₂ Cl ₂	20	24	7	22	n. b.

^{a)} Ligand: *all*-(*R*)-**7**, [P(Ligand)]/[M] = 1.^{b)} Regioselektivität zu **33**.^{c)} ohne P-Ligand.

Die Katalysen mit 5 mol% [Ni(allyl)(cod)][BARF] führten tatsächlich zu einer erheblich höheren Aktivität als mit der Kombination aus [{Ni(allyl)Br}₂] und Na[BARF]. In nur 30 Min. wurde Diethyldiallylmalonat (**32**) zu 96% umgesetzt (Tabelle 2.1, Nr. 3). Die Selektivität zu **33** war mit 91% sogar etwas höher, während die Enantioselektivität mit 71% *ee* etwas geringer war. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Aktivierung des Precursors [{Ni(allyl)Br}₂] durch Abstraktion des Halogenids mit Na[BARF] vermutlich unvollständig ist.

Um die Aktivität des Systems zu testen wurde in einem weiteren Experiment die Katalysatorbeladung von 5 mol% auf 0.5 mol% verringert (Tabelle 2.1, Nr. 4). Unter diesen Bedingungen konnte ein Umsatz von 37% nach 30 Min. festgestellt werden. Eine Verringerung der Regio- und Enantioselektivität wurde trotz der niedrigeren Katalysatorbeladung nicht festgestellt. Nach 60 min. Reaktionszeit stieg der Umsatz auf 72%, was einer mittleren TOF von 144 h^{–1} entspricht (Tabelle 2.1, Nr. 5). Auch jetzt konnte kein Verlust an Regio- und Enantioselektivität festgestellt werden. Das führt zu der Vermutung, daß bei diesem System keine kinetische Racematspaltung, die zu höheren *ee*-Werten auf Kosten der Regioselektivität führen würde, abläuft. Dieser Effekt wird in einigen Fällen bei der Hydrovinylierung beobachtet [92].

Eine Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 50 °C (in 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel) führte zu einer Verringerung der Regioselektivität und des Enantiomerenüberschusses, jedoch

nicht zu einer signifikanten Steigerung der TOF (Tabelle 2.1, Nr. 6). Dies und die Beobachtung, daß metallisches Nickel während der Reaktion auftrat, können als Indizien für eine teilweise Zersetzung des Katalysators bei dieser Temperatur gewertet werden. Auf der anderen Seite führte eine Verringerung der Temperatur auf 0 °C zu einer weiteren Verbesserung von Regioselektivität und *ee*, jedoch auf Kosten der Katalysatoraktivität (Tabelle 2.1, Nr. 7). 80% *ee* wurden bei fast perfekter Regioselektivität (97%) erzielt. Der Umsatz betrug jedoch nur 33% nach 24 h Reaktionszeit bei einer Katalysatorbeladung von 5 mol%.

Die Verwendung von THF und Toluol als Lösungsmittel führte nicht zu befriedigenden Aktivitäten (Tabelle 2.1, Nr. 8 + 9). Vermutlich ist die Koordinationsfähigkeit von THF am Nickel-Katalysator zu hoch, so daß das Substrat das Lösungsmittel nicht verdrängen kann.

Der Metallprecursor zeigte ohne Zugabe eines P-Liganden nur eine geringe Aktivität und Selektivität. In 24 h wurden nur 7% des Substrates mit einer Regioselektivität von nur 22% umgesetzt (Tabelle 2.1, Nr. 10).

TABELLE 2.2: Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**) – Einfluß des Ligand-Metall-Verhältnisses^{a)}

Nr.	[P(Ligand)]/[Ni]	Ums. [h ⁻¹]	TOF [%]	Sel. ^{b)} [%]	<i>ee</i> [%]
1	1	72	144	91	72 (+)
2	2	56	112	>99	74 (+)
3	3	48	96	>99	76 (+)
4	4	25	50	>99	75 (+)

^{a)} Metallprecursor: [Ni(allyl)(cod)][BARF], Ligand: *all*-(*R*)-**7**, [Substrat]/[Ni] = 200, *t* = 1 h, CH₂Cl₂, *T* = 20 °C.

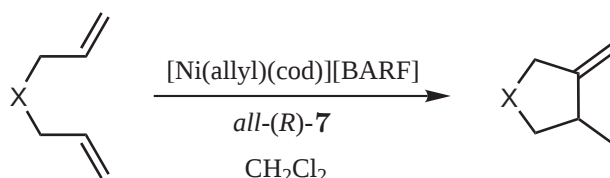
^{b)} Regioselektivität zu **33**.

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluß des Ligand-Metall-Verhältnisses (Tabelle 2.2). Wilkes Azahpospholen *all*-(*R*)-**7** besitzt zwei zur Koordination befähigte Phosphoratome, diese sind jedoch so angeordnet, daß sie nicht zu einer bidentaten Koordination an einem Metallzentrum befähigt sind. Stattdessen bildet *all*-(*R*)-**7** einen Komplex mit zwei Metallatomen [27]. Bei einem Phosphor/Nickel-Verhältnis von 1, d. h. also einem Nickel/Ligand-Verhältnis von 2/1, zeigt der Katalysator die größte Aktivität. Erhöht man das Phosphor/Nickel-Verhältnis auf einen Wert von 2, 3 bis zu 4, beobachtet man eine sukzessive Abnahme der katalytischen Aktivität. Bei P/Ni = 4 beträgt die TOF nur noch 50 h⁻¹, während sie bei P/Ni = 1 einen Wert von 144 h⁻¹ hat. Bei der Regio- und der Enantioselektivität verzeichnet man bei einem Überschuß an Ligand, also einem größeren P/Ni-Verhältnis, einen leichten Anstieg. Die Regioselektivität steigt auf >99% und der *ee* steigt von 72% auf bis zu 76%.

Die Abnahme der Aktivität bei einem Überschuß an Ligand ist mit dem größeren Anteil an Ni-allyl-Komplexen mit zwei anstatt einem P-Liganden zu erklären, da diese nicht mehr zum katalytisch aktiven Nickelhydrid aktiviert werden können. Die gleichzeitig leicht höhere Selektivität könnte auf eine kleinere Konzentration an Nickelhydrid-Spezies ohne P-Ligand in der Reaktionsmischung zurückzuführen sein, da diese zu einer geringen Regioselektivität und einer racemischen Probe führt.

2.2. Asymmetrische Cycloisomerisierung von symmetrischen 1,6-Dienen

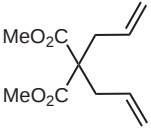
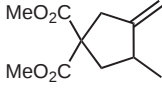
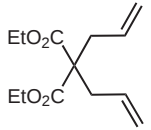
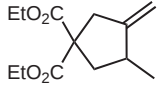
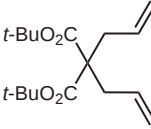
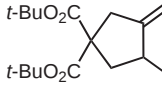
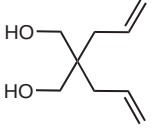
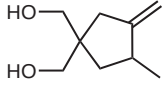
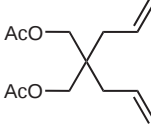
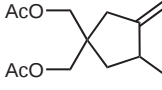
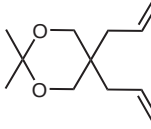
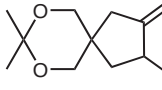
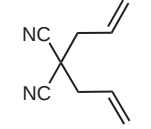
Um die Substratbreite des oben beschriebenen Katalysatorsystems aus $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$ und *all*-(*R*)-**7** auszutesten, wurden weitere 1,6-Diene dargestellt und in der Cycloisomerisierung eingesetzt werden. Die Synthesen der symmetrischen 1,6-Diene sind literaturbekannt und werden im Experimentellen Teil (Kapitel 4) beschrieben.



SCHEMA 2.3: Cycloisomerisierung von symmetrischen 1,6-Dienen

Die Cycloisomerisierung von Dimethyldiallylmalonat (**25**) lief mit einer hohen Katalysatoraktivität ab. Die TOF war mit einem Wert von 182 h^{-1} höher als bei der Reaktion mit Diethyldiallylmalonat (**32**) unter ansonsten gleichen Bedingungen ($\text{TOF} = 144 \text{ h}^{-1}$, Tabelle 2.3, Nr. 1 vs 2). Bei der Enantioselektivität ging der Trend in die entgegengesetzte Richtung. Das methylsubstituierte Derivat zeigte einen *ee* von 67%, während die Ethylverbindung mit 72% einen etwas höheren Wert ergab. Der Trend, daß ein sterisch anspruchsvollerer Substituent an der Esterfunktion zu einem enantioselektiveren aber weniger reaktiven System führt, setzte sich auch bei Di-*tert*-butyldiallylmalonat (**60**) fort. Hier wurde eine TOF von 77 h^{-1} und ein Enantiomerenüberschuß von 88% erzielt (Tabelle 2.3, Nr. 3). Bei allen drei Diallylmalonat-Substraten wurde eine hohe Regioselektivität zum gewünschten chiralen *exo*-Methylen cyclopentan **27**, **33** bzw. **61** beobachtet.

TABELLE 2.3: Cycloisomerisierung von symmetrischen 1,6-Dienen^{a)}

Nr.	Substrat	Produkt	Ums.	TOF	Sel. ^{b)}	ee
			[%]	[h ⁻¹]	[%]	[%]
1 ^{c)}	 25	 27	91	182	97	67 (+)
2 ^{c)}	 32	 33	72	144	91	72 (+)
3 ^{d)}	 60	 61	55	77	89	88 (+)
4	 62	 63	39	8	>99	91 (+)
5	 64	 65	>99	≥20	83	71 (+)
6	 48	 49	>99	≥20	87	86 (+)
7	 66	—	0	0	—	—

^{a)} Metallprecursor: [Ni(allyl)(cod)][BARF], Ligand: *all*-(*R*)-**7**, [P(Ligand)]/[M] = 1, [Substrat]/[Ni] = 20, *t* = 1 h, CH₂Cl₂, *T* = 20 °C.

^{b)} Regioselektivität zum *exo*-Methylen-cyclopentan.

^{c)} [Substrat]/[Ni] = 200. ^{d)} [Substrat]/[Ni] = 140.

Ein besonders hoher Enantiomerenüberschuß wurde mit 4,4-Bis-(hydroxymethyl)-1,6-heptadien (**62**) beobachtet. Es wurde hier ein *ee* von 91% bei einer, im Vergleich zu den Malonatsubstraten **25**, **32** und **60**, geringeren Aktivität (TOF = 8 h⁻¹) gemessen (Tabelle 2.3, Nr. 4). Eventuell begünstigt bei diesem Substrat die Koordination eines der Alkoholsauerstoffatome an das Ni-Zentrum entweder die Destabilisierung oder – wahrscheinlicher – die Bildung eines bestimmten diastereomeren Übergangszustandes, so daß es bevorzugt zur Bildung eines der Enantiomere kommt. Wurde die OH-Funktionen mit Acetylgruppen (Substrat **64**) geschützt, so sank der Enantiomerenüberschuß auf 71%. Dies ist etwa der gleiche *ee*-Wert wie bei der Reaktion mit Diethyldiallylmalonat (**32**). Die Katalysatoraktivität stieg währenddessen wieder an. Nach 1 h wurde mit 5 mol% Katalysator ein Umsatz von >99% erreicht, was einer TOF von $\geq 20 \text{ h}^{-1}$ entspricht (Tabelle 2.3, Nr. 5). Schützte man die OH-Gruppen von **62** mit einer Dimethylacetal-Schutzgruppe (Substrat **48**), so sank der Enantiomerenüberschuß weniger stark. Es wurde ein *ee* von 86% ebenfalls bei einem Umsatz von >99% gemessen. Da die beiden geschützten 4,4-Bis-(hydroxymehtyl)-1,6-heptadien-Derivate **64** und **48** bei einem Umsatz von >99% eine geringere Regioselektivität zum *exo*-Methylen cyclopentan zeigen, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß hier Isomerisierungsreaktionen auftreten, die den *ee* verringern.

Mit Diallylmalonitril (**66**) als Substrat konnte keine Aktivität mit unserem Katalysatorsystem festgestellt werden. Eventuell koordinieren die Nitrilgruppen zu stark am Nickel, so daß sie nicht von der Substrat-Doppelbindung, deren Koordination für die Katalyse notwendig ist, verdrängt werden können.

Um neben den oben beschriebenen Carbo- auch N-Heterocyclen darstellen zu können wurden Diallylamin (**67**) und verschiedene Derivate in der Cycloisomerisierung getestet. Es zeigte sich hierbei, daß Diallylamin (**67**) selbst und sein benzylgeschütztes Derivat **68** nicht mit unserem Katalysatorsystem cyclisiert werden können. Vermutlich ist in beiden Fällen die Koordinationsfähigkeit des Aminstickstoffes zu groß und das aktive Zentrum wird blockiert. Aus diesem Grund wurden mit *tert*-Butyldiallylcarbammat (**111**) und *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) zwei Diallylaminderivate dargestellt, die weniger nukleophile Stickstoffatome haben. Mit **111** konnte jedoch ebenfalls kein aktives System erhalten werden. Auch beim Wechsel von Nickel auf Palladium als katalytisch aktives Metall mit der Kombination aus [{Pd(allyl)Cl}₂], *all*-(*R*)-**7** und Na[BARF] konnte keine Aktivität festgestellt werden. **111** konnte jedoch mit [{Pd(allyl)Cl}₂] und Na[BARF] in Kombination mit dem achiralen Liganden PPh₃ erfolgreich zum entsprechenden *exo*-Methylen cyclopentan umgesetzt werden. PPh₃ ist ein besserer σ -Donor als *all*-(*R*)-**7** und verringert dadurch die Elektrophilie des Pd-Kations, was zu einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber der Basizität des Substrates führen könnte. Eventuell spielen jedoch auch sterische Faktoren eine Rolle.

N,N-Diallyltosylamid (**29**) hingegen ließ sich mit dem Nickelsystem [Ni(allyl)(cod)][BARF]/*all*-(*R*)-**7** in einer hervorragenden Regioselektivität von 95% zum gewünschten *exo*-Methylenpyrrolidin **30** umsetzen. Die TOF betrug dabei 128 h⁻¹ und zeigt damit die

höchste bisher in der Literatur beschriebene Aktivität für diese Substratklasse. Der Enantio-
merenüberschuß betrug 33% und indiziert die erste asymmetrische Cycloisomerisierung von
Diallylaminderivaten.

TABELLE 2.4: Cycloisomerisierung von symmetrischen Diallylaminderivaten^{a)}

Nr.	Substrat	Produkt	Ums. [%]	TOF [h ⁻¹]	Sel. ^{b)} [%]	ee [%]
1		—	0	0	—	—
2		—	0	0	—	—
3		—	0	0	—	—
4 ^{c)}			64	128	95	33 (+)

^{a)} Metallprecursor: [Ni(allyl)(cod)][BARF], Ligand: *all*-(*R*)-**7**, [P(Ligand)]/[M] = 1, [Substrat]/[Ni] = 20, *t* = 24 h, CH₂Cl₂, *T* = 20 °C.

^{b)} Regioselektivität zum *exo*-Methylenpyrrolidin.

^{c)} [Substrat]/[Ni] = 200, *t* = 1 h.

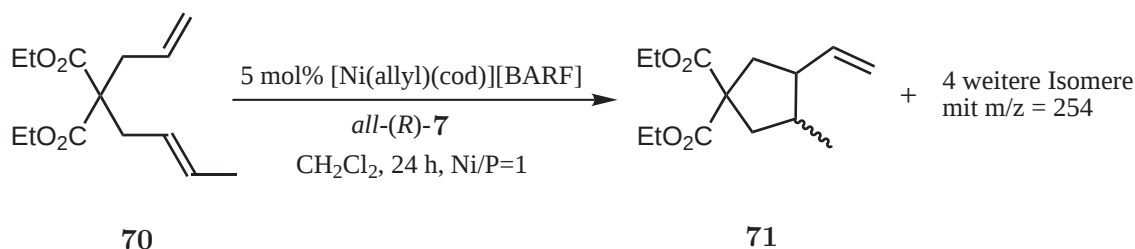
In eigenen Vorarbeiten [87] konnte bereits gezeigt werden, daß Diallylether und 1,6-Heptadien mit dem hier beschriebenen Katalysatorsystem nicht erfolgreich cyclisiert werden können. Es wurde fast ausschließlich Doppelbondsisomerisierung zu acyclischen Isomeren beobachtet. Der Grund für diese Beobachtung könnte im Thorpe-Ingold-Effekt [1] liegen. Dieser besagt, daß zwei Substituenten im Rückgrat der zu cyclisierenden Kette einen für die Cyclisierung günstigeren Bindungswinkel bewirken.

Im Vergleich zu den bisher in der Literatur bekannten Ni- und Pd-Systemen zeigt das System [Ni(allyl)(cod)][BARF] und *all*-(*R*)-**7** eine hohe Substratbreite, da sowohl ausschließlich koh-

lenstoffhaltige aber auch stickstoffhaltige 1,6-Diene umgesetzt werden können. Diallylmalonitril (**66**) und die elektronenreicheren Amine können ausschließlich mit rutheniumbasierten Katalysatoren in der Cycloisomerisierung eingesetzt werden. Das von Itoh beschriebene Ru-System zeichnet sich insgesamt durch eine noch höhere Substratbreite aus, ist jedoch weniger aktiv als die meisten Ni- oder Pd-Katalysatoren. Bezüglich der Katalysatoraktivität und Regioselektivität kann unser Ni-Protokoll bei den 1,6-Heptadien-Derivaten mit den erfolgreichsten achiralen Katalysatorsystemen mithalten. Bei den Diallylaminderivaten ist es bei fast perfekter Regioselektivität aktiver als alle bisher in der Literatur vorgestellten. Bezüglich der Enantioselektivität ist es allen bisher beschriebenen Systemen weit überlegen. Für die asymmetrische Cycloisomerisierung von stickstoffhaltigen Substraten ist bisher kein Beispiel in der Literatur vorhanden.

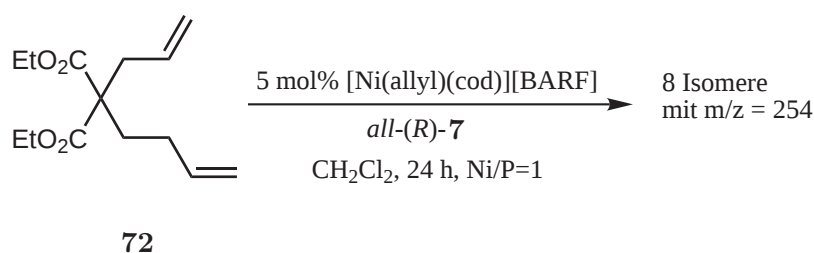
2.3. Cycloisomerisierung von unsymmetrischen 1,6-Dienen und 1,7-Dienen

Neben den oben beschriebenen symmetrischen 1,6-Dienen wurden auch unsymmetrische Diene getestet, da so höher funktionalisierte Produkte erhalten und über die Regioselektivitäten Aussagen über das mechanistische Verhalten des Katalysators getroffen werden können. Die Cycloisomerisierung von *trans*-Diethylallylcrotylmalonat (**70**) konnte mit einem Umsatz von >99% nach 24 h Reaktionszeit und einer Katalysatorbeladung von 5 mol% durchgeführt werden. Die Regioselektivität war jedoch gering. Es entstanden fünf isomere Produkte, die im Massenspektrum ein M^+ -Signal von $m/z = 254$ aufwiesen. Anhand charakteristischer Signale im ^1H -NMR-Spektrum [93] sowie mit Hilfe von COSY-Experimenten konnte 3-Methyl-4-vinylcyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (**71**) als ein Produkt zugeordnet werden (Schema 2.4). Es entstand mit einer GC-Ausbeute von 32%. Im Gegensatz dazu wird das Substrat **70** mit $\{[\text{RuCl}_2(\text{cod})]\}_n$ in *i*-PrOH bei 90 °C selektiv zu 3-Ethyl-4-methylen-1,1-dicarbonsäurediethylester cyclisiert, was hier erste Hinweise auf das Vorhandensein eines Mechanismus mit oxidativer Cyclisierung gab [68]. Aufgrund der vollständig anderen Regioselektivität scheint im Fall von $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]/\text{all-}(R)\text{-7}$ dieser Mechanismus nicht vorzuliegen.



SCHEMA 2.4: Cycloisomerisierung von *trans*-Diethylallylcrotylmalonat

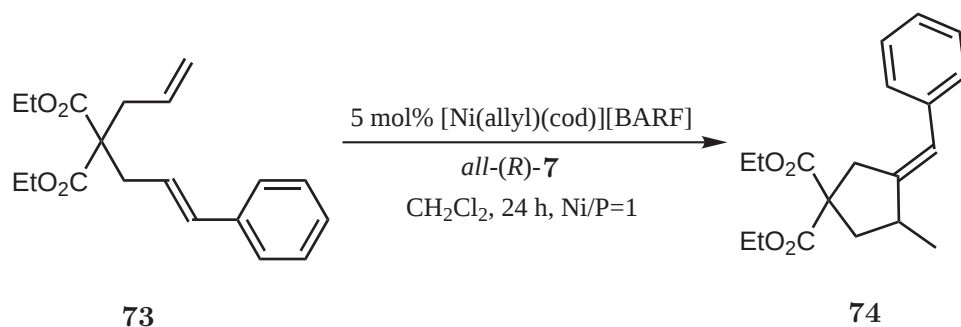
Diethylallyl-(but-3-enyl)-malonat (**72**) wurde ebenfalls mit dem Katalysatorvorläufer $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]/\text{all-}(R)\text{-7}$ getestet und konnte nach 24 h Reaktionszeit bei einer Katalysatorbeladung von 5 mol% mit >99% umgesetzt werden. Auch in diesem Fall fand jedoch keine selektive Cyclisierung zu einem Produkt statt. Es entstanden acht Isomere mit $m/z = 254$ (Schema 2.5). Interessanterweise wurden dabei keine Produkte gebildet, die auch bei der Reaktion mit *trans*-Diethylallylcrotylmalonat (**70**) entstanden sind. Im Fall des $\{[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n\}$ -Systems von Itoh wurde beobachtet, daß zunächst **72** zu **70** isomerisiert und dieses dann cyclisiert wird [68]. Das ist bei unserem Ni-Katalysator nicht der Fall, obwohl Nickelhydrid-Komplexe für ihre Aktivität in der Doppelbindungsisomerisierung bekannt sind [94].



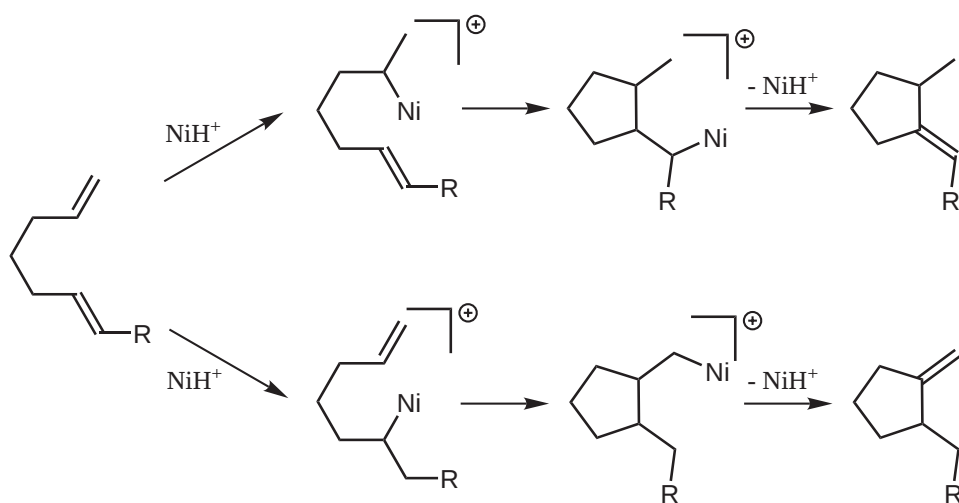
SCHEMA 2.5: Cycloisomerisierung von Diethylallyl-(but-3-enyl)-malonat

Das phenylsubstituierten 1,6-Dien *trans*-Diethylallylcinnamylmalonat (**73**) konnte, wie schon **70** und **72**, mit 5 mol% $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]/\text{all-}(R)\text{-7}$ in 24 h zu >99% umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den beiden zuvor beschriebenen unsymmetrischen Substraten zeigte sich hier jedoch eine hohe Regioselektivität. Es wurde mit einer Selektivität von 95% 3-Benzyliden-4-methylcyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (**74**) gebildet. Neben der hohen Regio- wurde auch eine sehr hohe *E/Z*-Selektivität von >95% zum (*E*)-Produkt beobachtet. Der Enantiomerenüberschuß dieser Verbindung konnte nicht bestimmt werden, da sie instabil ist. Eine Möglichkeit, die Zersetzung zu verhindern könnte die Zugabe eines Radikalinhibitors sein. Erste Versuche mit 2,4,6-Tris-(*tert*-butyl)-phenol scheiterten jedoch. Mit dem $\{[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_n\}$ -System, das sich ansonsten durch eine besonders hohe Substratbreite auszeichnet, zeigte **73** keine Aktivität [68]. Eine achirale Cycloisomerisierung von *trans*-Diethylallylcinnamylmalonat (**73**) mit hohen Regio- und Diastereoselektivitäten kann mit $[\text{Pd}(\text{cod})\text{MeCl}]$, welches aus $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ und SnMe_4 hergestellt wird, in Kombination mit AgBF_4 durchgeführt werden [95].

Betrachtet man die Regioselektivität bei der Cycloisomerisierung des phenylsubstituierten Di-allylmalonats **73**, so zeigt sich, daß die Addition des katalytisch aktiven Nickelhydrids im ersten Schritt des angenommenen Katalysezyklus (Schema 1.17) selektiv an der unsubstituierten Doppelbindung stattfinden muß (Schema 2.7). Die Addition des Nickelhydrids an die arylierte Doppelbindung wird vermutlich ebenfalls auftreten. Hier wird, in Analogie zur Hydrovinylierung von Styrol, das Nickel wahrscheinlich die benzyliche Position einnehmen, da es so zu

SCHEMA 2.6: Cycloisomerisierung von *trans*-Diethylallylcinnamylmalonat

einer η^3 -Konjugation mit dem Phenylring kommen kann. Aus diesem Resting State findet eine Cyclisierung aber wohl nicht statt, da die daraus folgende 6-Ringbildung nicht favorisiert ist. Desweiteren ist die β -Hydrideliminierung im letzten Schritt des Katalysezyklus ebenfalls hochselektiv. Sie erfolgt ausschließlich so, daß das (*E*)-Produkt gebildet wird.

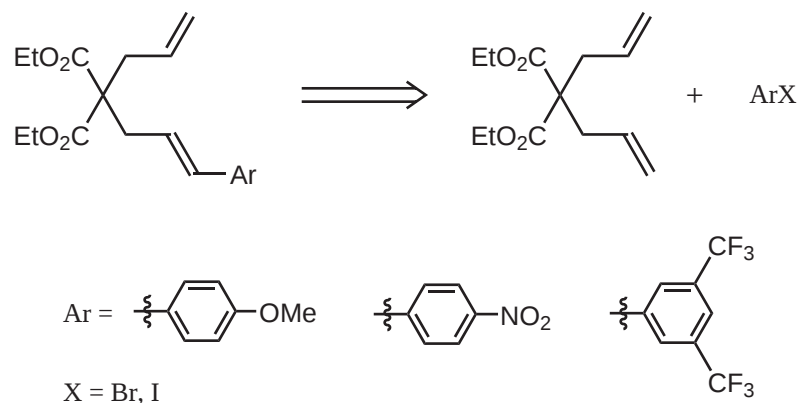


SCHEMA 2.7: Postulierter Mechanismus der Cycloisomerisierung von unsymmetrischen 1,6-Dienen

Um diese Reaktion detaillierter zu untersuchen, wurden weitere zu *trans*-Diethylallylcinnamylmalonat analoge Substrate mit verschiedenen Arylsubstituenten synthetisiert und in der Cycloisomerisierung mit [Ni(allyl)(cod)][BARF]/*all*-(*R*)-**7** eingesetzt.

Synthese von 1-arylierten Diallylmalonaten

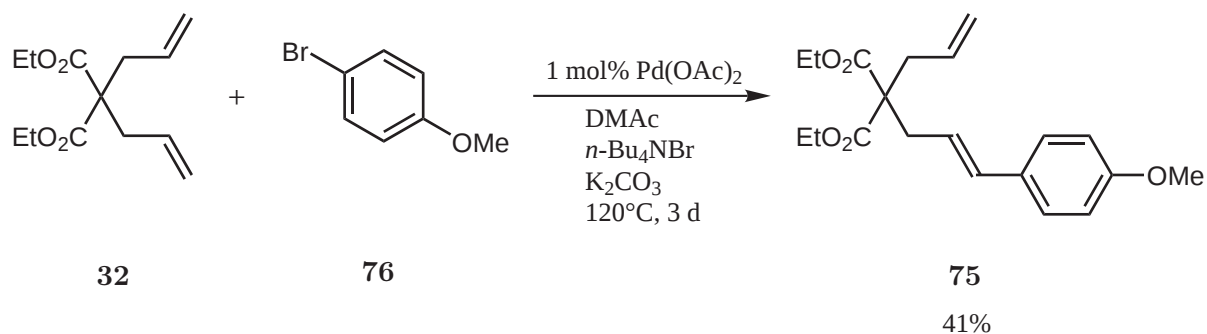
Die Synthese der 1-arylierten Diallylmalonate erfolgte mittels Heck-Reaktion [96, 97] zwischen Diethyldiallylmalonat (**32**) und verschiedenen Arylbromiden und -iodiden (Schema 2.8). Da **32** für die Heck-Reaktion ein relativ inaktives Substrat darstellt und da nur eine der beiden Doppelbindungen aryliert werden sollte, war es notwendig, verschiedene Katalysatorsysteme und Reaktionsbedingungen für die Heck-Reaktion zu testen.



SCHEMA 2.8: Syntheseroute der 1-arylierten Diallylmalonate

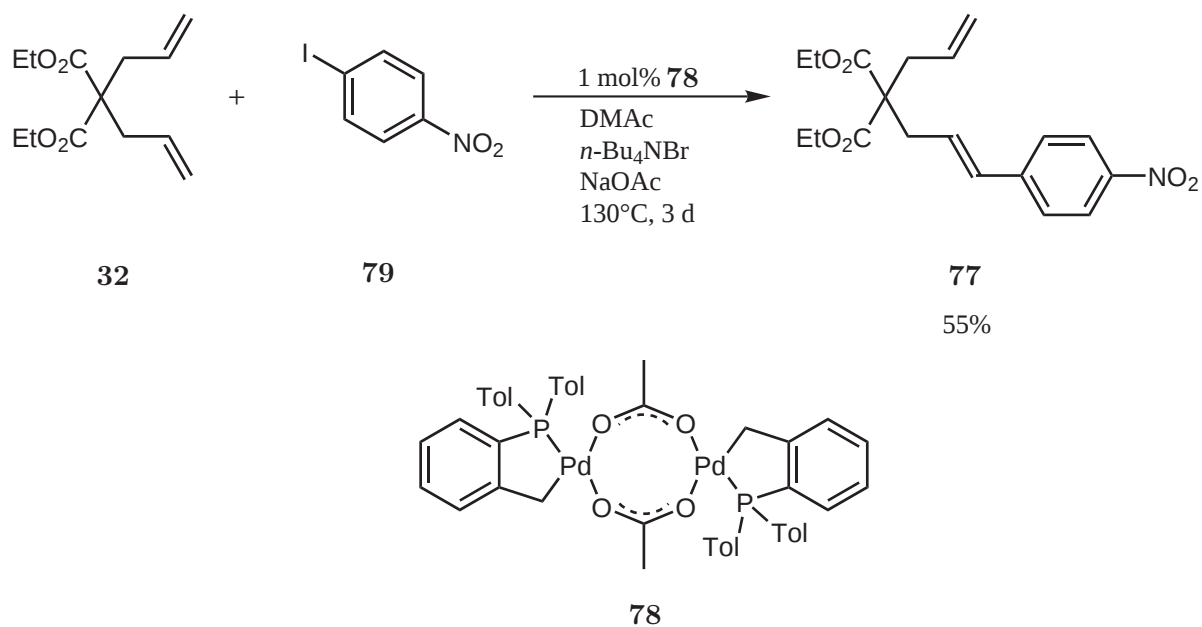
Um den elektronischen Einfluß des Arylsubstituenten in der Cycloisomerisierung untersuchen zu können, wurden Derivate mit elektronenreichen (4-MeOC₆H₄) und elektronenarmen Aromaten (4-NO₂C₆H₄, 3,5-(CF₃)₂C₆H₃) synthetisiert. *trans*-Diethyl-2-(4-methoxycinnamyl)-2-allylmalonat (**75**) konnte aus Diethyldiallylmalonat (**32**) und 4-Bromanisol (**76**) mit einem phosphanfreien Katalysatorsystem bestehend aus Pd(OAc)₂, Kaliumcarbonat als Base, *N,N*-Dimethylacetamid als Lösungsmittel sowie Tetra-*n*-butylammoniumbromid dargestellt werden (Schema 2.9). Aufgrund der geringen Reaktivität des olefinischen Reaktionspartners, wurde die Reaktion bei 130 °C und mit einer Reaktionszeit von 3 d durchgeführt. Das gewünschte Produkt konnte säulenchromatographisch gereinigt und in einer Ausbeute von 41% isoliert werden.

Die Darstellung von *trans*-Diethyl-2-(4-nitrocinnamyl)-2-allylmalonat (**77**) gelang mit der oben beschriebenen Methode nicht. Auch ein Wechsel des Elektrophils vom Arylbromid zum entsprechenden Iodid, ein Screening verschiedener Basen (NaOAc, K₃PO₄ und *i*-Pr₂NEt) und eine Verringerung der Pd-Beladung [98] führte nicht zum Erfolg. Erst die Verwendung des von Hermann und Beller beschriebenen Palladacyclus **78**, der aus Palladium(II)-acetat und Tris-(2-tolyl)-phosphan dargestellt wird [99, 100], führte zu einer erfolgreichen Synthese von **77** (Schema 2.10). **77** konnte säulenchromatographisch gereinigt und mit einer Ausbeute von 55% gewonnen werden. Bemerkenswert ist, daß die Reaktion mit einem Iodid als Elektrophil durchgeführt wurde, obwohl palladacyclische Katalysatorvorläufer bekannt dafür sind, daß sie



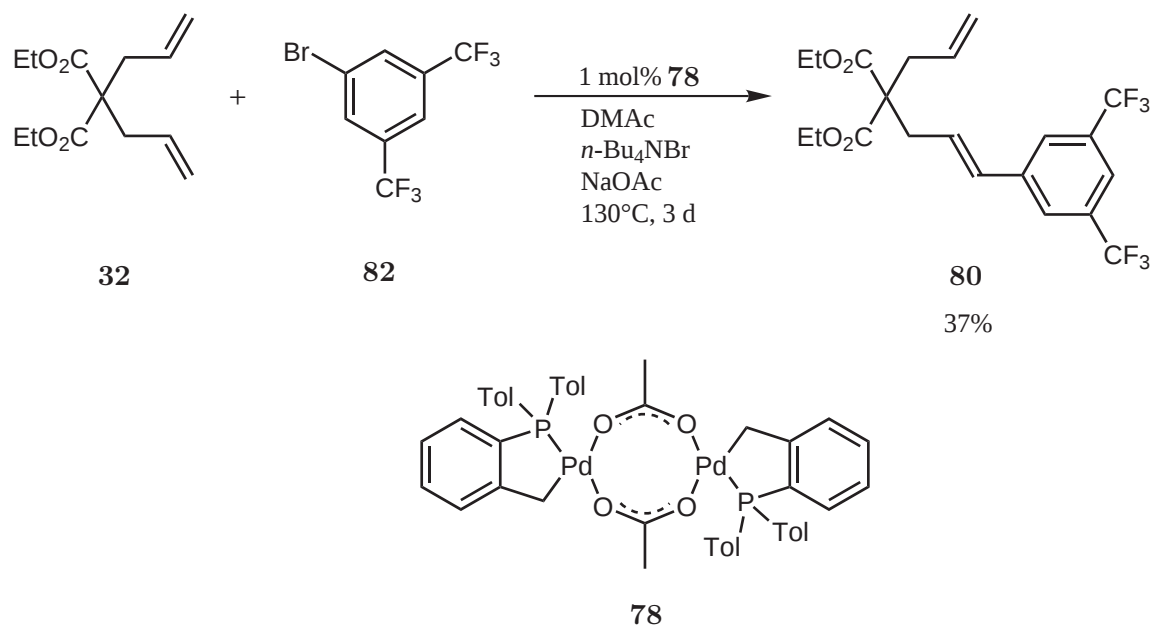
SCHEMA 2.9: Synthese von *trans*-Diethyl-2-(4-methoxycinnamyl)-2-allylmalonat

mit Iodidsubstraten wenig aktiv sind [96].



SCHEMA 2.10: Synthese von *trans*-Diethyl-2-(4-nitrocinnamyl)-2-allylmalonat

trans-Diethyl-2-[3,5-bis-(trifluormethyl)-cinnamyl]-2-allylmalonat (**80**) konnte ebenfalls unter Verwendung von **78** als Katalysatorvorläufer dargestellt werden (Schema 2.11). Hier war die Ausbeute jedoch etwas geringer, da neben dem monosubstituierten Produkt auch das disubstituierte **81** gebildet wurde (Abbildung 2.2). Durch Säulenchromatographie konnten beide getrennt und isoliert werden.



SCHEMA 2.11: Synthese von *trans*-Diethyl-2-[3,5-bis-(trifluormethyl)-cinnamyl]-2-allylmalonat

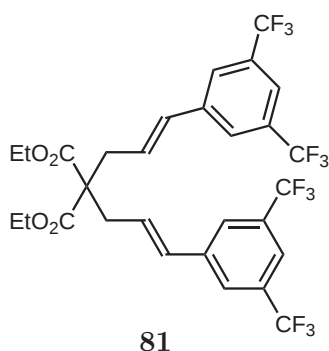


ABBILDUNG 2.2: 1,7-bisaryliertes Diethyldiallylmalonat

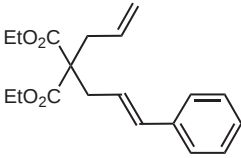
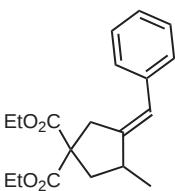
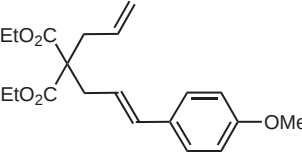
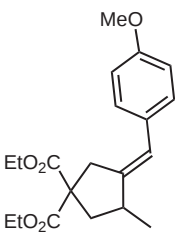
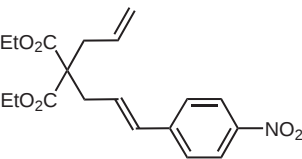
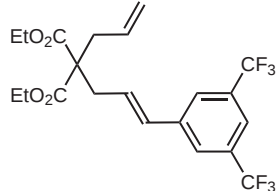
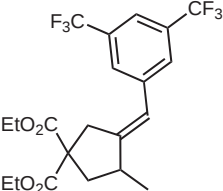
Cycloisomerisierung von 1-arylierten Diallylmalonaten

Wie oben beschrieben, konnte *trans*-Diethylallylcinnamylmalonat (**73**) mit 5 mol% [Ni(allyl)(cod)][BARF] in Kombination mit 2.5 mol% *all*-(*R*)-**7** in 24 h mit einem Umsatz von >99% und einer Regioselektivität von 95% zum *exo*-Benzylidencyclopentan **74** cyclisiert werden (Tabelle 2.5, Nr. 1). Im ¹H-NMR-Spektrum konnten desweiteren nur Signale des (*E*)-Produktes festgestellt werden. Es wird daher eine *E*/*Z*-Selektivität von >95% angenommen.

Auch das entsprechende Methoxy-Derivat **75** wurde unter diesen Bedingungen vollständig und mit einer Diastereoselektivität von >95% umgesetzt (Tabelle 2.5, Nr. 2). Die Regioselektivität betrug jedoch mit diesem Substrat nur 65%. Es waren neben dem Hauptprodukt **83** zwei weitere nicht identifizierte Isomere mit einem prozentualen Anteil von <20% entstanden. *trans*-Diethyl-2-(4-nitrocinnamyl)-2-allylmalonat (**77**) hingegen konnte nicht erfolgreich mit unserem Katalysatorsystem umgesetzt werden (Tabelle 2.5, Nr. 3). Es wurde ausschließlich das Substrat zurückgewonnen. Vermutlich koordiniert die Nitrogruppe des Substrates zu stark am Ni-Zentrum, so daß sie nicht von der terminalen Doppelbindung verdrängt werden kann.

trans-Diethyl-2-[3,5-bis-(trifluormethyl)-cinnamyl]-2-allylmalonat (**80**) konnte währenddessen erfolgreich cyclisiert werden, wenn auch der Umsatz mit 61% geringer war als bei **73** und **75** (Tabelle 2.5, Nr. 4). Die Regioselektivität betrug 91% und war damit ähnlich hoch wie beim Phenylderivat **73** und höher als beim elektronenreicheren **75**. Das zweifach arylierte **81** konnte nicht umgesetzt werden. Es wurde ausschließlich das Substrat zurückgewonnen. Vermutlich fand keine Addition des Nickelhydrids an eine Doppelbindung des Substrates statt, da neben der Cyclisierung auch keine Doppelbindungsisomerisierung zu sehen war. Die hier gemachten Beobachtungen unterstützen die oben aufgestellte Vermutung, daß die Addition des Nickelhydrids im ersten Schritt des Katalysezyklus bei 1-arylierten Substraten ausschließlich an der weniger substituierten Doppelbindung stattfindet (Schema 2.7).

TABELLE 2.5: Cycloisomerisierung von 1-arylierten Diallylmalonaten^{a)}

Nr.	Substrat	Produkt	Ums. [%]	Sel. ^{b)} [%]	<i>E/Z</i> -Sel. ^{c)} [%]
1	 73	 74	>99	95	>95%
2	 75	 83	>99	65	>95%
3	 77	—	0	—	—
4	 80	 84	61	91	>95%

^{a)} Metallprecursor: [Ni(allyl)(cod)][BARF], Ligand: *all*-(*R*)-**7**, [P(Ligand)]/[M] = 1, [Substrat]/[Ni] = 20, *t* = 24 h, CH₂Cl₂, *T* = 20 °C.

^{b)} Regioselektivität zum *exo*-Benzylidencyclopentan.

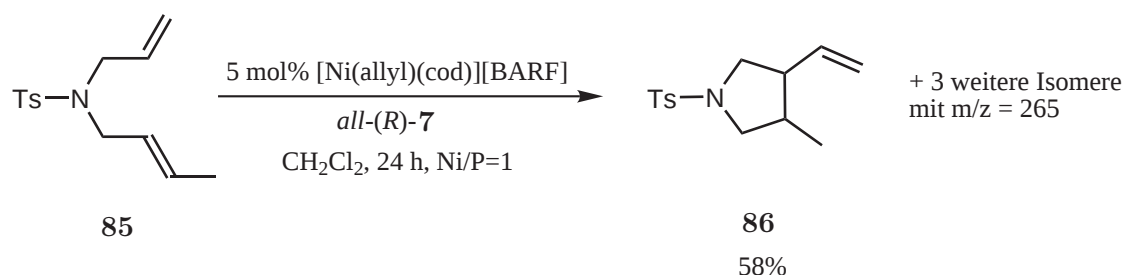
^{c)} Diastereoselektivität zum (*E*)-Produkt.

Cycloisomerisierung von unsymmetrischen *N,N*-Diallyltosylamid-Derivaten

Neben den oben beschriebenen unsymmetrischen Diallylmalonaten wurden auch die unsymmetrischen *N,N*-Diallyltosylamid-Derivate *trans*-*N*-Allyl-*N*-crotyltosylamid (**85**) und *trans*-*N*-Allyl-*N*-cinnamyltosylamid (**87**) synthetisiert und in der Cycloisomerisierung mit [Ni(allyl)(cod)][BARF]/*all*-(*R*)-**7** getestet. Die Synthese der Substrate erfolgte ausgehend von Diallylamin, welches mit Tosylchlorid zu *N*-Allyltosylamid umgesetzt wurde. Dieses

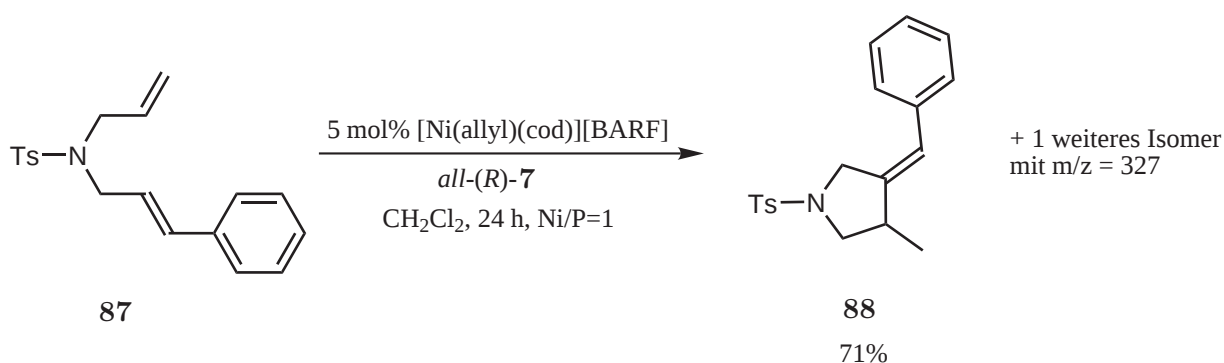
wurde anschließend mit *trans*-Crotylchlorid bzw. *trans*-Cinnamylbromid zu *trans*-*N*-Allyl-*N*-crotyltosylamid (**85**) bzw. *trans*-*N*-Allyl-*N*-cinnamyltosylamid (**87**) in Ausbeuten von 52% bzw. 69% umgesetzt.

Die Cycloisomerisierung von *trans*-*N*-Allyl-*N*-crotyltosylamid (**85**) mit 5 mol% [Ni(allyl)(cod)][BARF] und 2.5 mol% *all*-(*R*)-**7** zeigte nach 24 h vollständigen Umsatz und führte zu **86** als Hauptprodukt (Schema 2.12). Es entstand in einer GC-Ausbeute von 58%. Daneben bildeten sich drei weitere Isomere mit $m/z = 265$ in Anteilen von 8%, 11% bzw. 18%, die jedoch nicht weiter identifiziert wurden.



SCHEMA 2.12: Cycloisomerisierung von *trans*-*N*-Allyl-*N*-crotyltosylamid

Die Cyclisierung von *trans*-*N*-Allyl-*N*-cinnamyltosylamid (**87**) verlief unter diesen Bedingungen ebenfalls mit vollständigem Umsatz. Die Selektivität war höher als bei dem entsprechenden Methylderivat **85**, jedoch nicht so hoch wie beim analogen phenylsubstituierten *trans*-Diethylallylcinnamylmalonat (**73**). Es entstand zwar auch hier ein *exo*-Benzyliden-Fünfring (**88**) als Hauptprodukt, daneben jedoch auch ein zweites Produkt mit $m/z = 327$ (Schema 2.13). Dieses konnte jedoch nicht näher charakterisiert werden.



SCHEMA 2.13: Cycloisomerisierung von *trans*-*N*-Allyl-*N*-cinnamyltosylamid

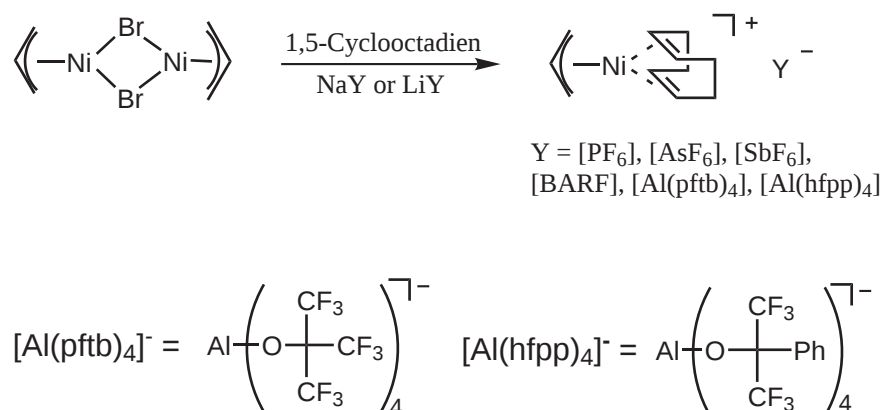
2.4. Der Einfluß des Gegenions

2.4.1. Einleitung

Da viele Katalysatoren und ihre Vorläufer kationischer Natur sind, haben die Struktur und die damit verbundenen Eigenschaften des Gegenions häufig einen großen Einfluß auf die Aktivität und Selektivität der katalysierten Reaktion [101]. Dieser Einfluß wurde in vielen Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen, wie zum Beispiel der Olefinpolymerisation [102], der Diels-Alder-Reaktion [103] und der Ir-katalysierten Hydrierung von C-C-Doppelbindungen [104], beobachtet. Auch Olefindimerisierungsreaktionen sind bekannt für ihre Empfindlichkeit gegenüber der Natur des Gegenions. So fanden Wilke und Mitarbeiter für die Hydrovinylierung von Cyclopentadien mit $\{[\text{Ni}(\text{allyl})\text{Cl}]_2\}/\text{all-}(R)\text{-7}/\text{Aktivator}$, daß in Systemen mit niedrigen molaren Leitfähigkeiten der *ee* höher ist [25]. Das heißt, Komplexe, bei denen eine stärkere Wechselwirkung zwischen Anion und Kation stattfindet führen zu einer höheren Enantioselektivität. Die höchsten *ee*-Werte wurden mit $[\text{Et}_2\text{AlCl}_2]^-$ und $[\text{OTf}]^-$ als Gegenionen erzielt. In der Gruppe von RajanBabu wurde beobachtet, daß bei der Verwendung von rein monodentaten Phosphoranliganden in der nickelkatalysierten Hydrovinylierung von Styrol mit $[\text{OTf}]^-$ und $[\text{ClO}_4]^-$ als Gegenionen eine gute Aktivität, mit den erheblich schwächer koordinierenden $[\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{BARF}]^-$ keine Aktivität festzustellen war. Der Wechsel zu Liganden mit einem zweiten hemilabilen Donor kehrte diese Beobachtung um. Jetzt war mit $[\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{BARF}]^-$ die Aktivität gut und mit $[\text{OTf}]^-$ sowie $[\text{ClO}_4]^-$ nicht vorhanden [105]. Wegner und Leitner zeigten, daß mit $\{[\text{Ni}(\text{allyl})\text{Cl}]_2\}/\text{all-}(R)\text{-7}/\text{Aktivator}$ in überkritischem Kohlendioxid bei der Hydrovinylierung von Styrol mit dem besonders schwach koordinierenden BARF-Anion die besten Ergebnisse erzielt werden [106]. Neben diesem Borat wurde hier auch erstmals das schwach koordinierende Aluminat $[\text{Al}(\text{hfpp})_4]^-$ in der Olefindimerisierung eingesetzt. Ähnliche Beobachtungen wurden von den Gruppen um Leitner und Wasserscheid mit der gleichen Reaktion und dem gleichen Katalysatorvorläufer in einem kontinuierlichen System mit einer ionischen Flüssigkeit als stationäre Phase und Aktivator sowie verdichtetem Kohlendioxid als mobile Phase gemacht [107]. Sie verwendeten ionische Flüssigkeiten mit verschiedenen Anionen und erzielten mit $[\text{BARF}]^-$ sowie $[\text{Al}(\text{hfpp})_4]^-$ sowohl die höchsten Aktivitäten als auch die höchsten Enantioselektivitäten. Auch in der Cycloisomerisierung von Dienen ist ein Einfluß des Gegenions kationischer Katalysatorkomplexe beobachtet worden. Wilke und Mitarbeiter beschrieben den Einfluß des Gegenions auf das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von Cycloisomerisierung und Doppelbindungsisomerisierung in einem Ni-System (Schema 1.6) [19] und Dixneuf zeigte bei einem rutheniumbasierten Katalysator, daß man durch die Wahl des Anions zwischen Cycloisomerisierung und Ringschlußmetathese hin- und herschalten kann (Schema 1.13) [71].

2.4.2. Der Einfluß des Gegenions bei der Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen

Aufgrund des bekannt hohen Einflusses des Gegenions bei der nickelkatalysierten Hydrovinnylierung mit *all*-(*R*)-**7** als Ligand, wurde dies auch in unserem Cycloisomerisierungssystem untersucht. Zunächst wurde wieder Diethyldiallylmalonat (**32**) als Benchmark-Substrat eingesetzt. Als erstes wurde die Kombination aus $[\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2]$ und *all*-(*R*)-**7** mit Silbersalzen der im Verhältnis zum bisher verwendeten $[\text{BARF}]^-$ etwas nukleophileren Anionen $[\text{OTf}]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ getestet. Hierbei zeigte sich, daß mit dem Triflat-Anion keine Aktivität und mit dem etwas schwächer koordinierenden Tetrafluoroborat eine geringe Aktivität vorhanden war (Tabelle 2.6, Nr. 1 + 2). Zum Vergleich, mit $\text{Na}[\text{BARF}]$ als Aktivator unter sonst gleichen Bedingungen wurde ein Umsatz von 81% erzielt (Tabelle 2.6, Nr. 3). Daraus geht hervor, daß es in diesem Katalysatorsystem notwendig ist, ein besonders schwach koordinierendes Anion einzusetzen. Da sich weiterhin gezeigt hatte, daß bereits halogenfreie Katalysatorvorläufer vom Typ $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Y}]$ bezüglich der Aktivität große Vorteile gegenüber der Kombination aus $[\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2]$ und einem Aktivator haben, wurden solche Komplexe mit verschiedenen Anionen synthetisiert (Schema 2.14). Da eine besonders geringe Nukleophilie des Gegenions zu besonders hohen Katalysatoraktivitäten führt, wurden neben den klassischen komplexen Anionen wie z. B. $[\text{SbF}_6]^-$, auch die als besonders schwach koordinierend geltenden Aluminate $[\text{Al}(\text{hfpp})_4]^-$ und $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ synthetisiert und eingesetzt [108]. Sie können einfach aus der Umsetzung des korrespondierenden Alkohols mit LiAlH_4 bzw. NaAlEt_4 gewonnen werden [109, 110].

SCHEMA 2.14: Synthese von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Y}]$

In den Katalyseergebnissen zeigte sich, daß $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{PF}_6]$ zu einem aktiven Katalysator führt. Es wurde mit 5 mol% in 0.5 h ein Umsatz von 57% erreicht (Tabelle 2.6, Nr. 4). Das entspricht einer TOF von 23 h^{-1} . Die Regio- und Enantioselektivität betrug 84% bzw. 74% und

ist somit auf etwa dem gleichen Niveau wie mit $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$ (Tabelle 2.6, Nr. 7). Mit dem etwas größeren und damit vermutlich weniger nukleophilen Anion $[\text{AsF}_6]^-$ steigt die Aktivität. Es wurde ein Umsatz von 88% und eine TOF von 35 h^{-1} unter gleichen Bedingungen beobachtet (Tabelle 2.6, Nr. 5). Mit $[\text{SbF}_6]^-$ wurde eine weitere leichte Aktivitätserhöhung festgestellt (Tabelle 2.6, Nr. 6). Der entsprechende BARF-Komplex $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$ war noch aktiver. Da mit 5 mol% $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Y}]$ mit $\text{Y} = \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$ und BARF der Umsatz nach 0.5 h jeweils fast vollständig war, waren die beobachteten Aktivitätsunterschiede nur sehr gering. Die Tendenz bezüglich der Aktivität war jedoch mit $[\text{PF}_6]^- < [\text{AsF}_6]^- < [\text{SbF}_6]^- < [\text{BARF}]^-$ zu erkennen. Dieser Trend bestätigt die Vermutung, daß eine geringere Nukleophilie des Anions zu einer höheren Aktivität führt. Im Gegensatz dazu scheint sowohl die Regio- als auch die Enantioselektivität kaum vom Anion beeinflusst zu werden.

TABELLE 2.6: Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**) – Einfluß des Gegenions^{a)}

Nr.	Precursor/Aktivator	32 /[Ni]	<i>t</i> [h]	Ums. [%]	TOF [h ⁻¹]	Sel. ^{b)} [%]	<i>ee</i> [%]
1	$\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2/\text{Ag}[\text{OTf}]$	20	16	0	0	–	–
2	$\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2/\text{Ag}[\text{BF}_4]$	20	16	4	<1	>99	n. b.
3	$\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Cl}\}_2/\text{Na}[\text{BARF}]$	20	17	81	1	91	79 (+)
4	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{PF}_6]/-$	20	0.5	57	23	84	74 (+)
5	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{AsF}_6]/-$	20	0.5	88	35	94	74 (+)
6	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{SbF}_6]/-$	20	0.5	92	37	91	72 (+)
7	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]/-$	20	0.5	96	38	91	71 (+)
8	$\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2/\text{Li}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$	200	1	0	0	–	–
9	$\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2/\text{Ag}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$	200	1	62	124	89	74 (+)
10	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Al}(\text{pftb})_4]/-$	200	1	79	158	97	73 (+)
11	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Al}(\text{hfpp})_4]/-$	200	1	55	110	91	73 (+)
12	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]/-$	200	1	72	144	91	72 (+)

^{a)} Ligand: *alk*-(*R*)-**7**, $[\text{P}(\text{Ligand})]/[\text{M}] = 1$, CH_2Cl_2 , $T = 20^\circ\text{C}$.

^{b)} Regioselektivität zu **33**.

Um die Aktivitäten der besonders schwach koordinierenden Anionen $[\text{BARF}]^-$, $[\text{Al}(\text{hfpp})_4]^-$ und $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ vergleichen zu können, wurde die Katalysatorbeladung von 5 mol% auf 0.5 mol% herabgesetzt. Mit der Kombination $\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2$ und $\text{Li}[\text{Al}(\text{pftb})_4]$ wurde kein Umsatz festgestellt. Verwendete man dagegen das entsprechende Silbersalz, so wurde ein Umsatz

von 62% nach 1 h Reaktionszeit beobachtet. Das entspricht einer TOF von 124 h^{-1} , was einen hervorragenden Wert darstellt. Eventuell ist LiBr, welches als Koppelprodukt bei der Katalysatoraktivierung mit Lithiumsalzen entsteht, zu gut in Dichlormethan löslich, so daß die Aktivierung nicht abläuft. Der kationische Precursor $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Al}(\text{pftb})_4]$ zeigte eine noch höhere Aktivität. Mit ihm wurde eine TOF von 158 h^{-1} erzielt. Das zweite Aluminat $[\text{Al}(\text{hfpp})_4]^-$ führte zu einer etwas geringeren Reaktivität. Mit $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Al}(\text{hfpp})_4]$ wurde eine TOF von 110 h^{-1} erreicht. Zum Vergleich, $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$ führte unter diesen Reaktionsbedingungen zu einer TOF von 144 h^{-1} . Daraus ergibt sich folgender Trend für die Katalysatoraktivität: $[\text{Al}(\text{hfpp})_4]^- < [\text{BARF}]^- < [\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$. Dieser Trend entspricht vermutlich dem Verlauf der Nukleophilie in dieser Reihe. Regio- und Enantioselektivität wurden wiederum kaum vom Gegenion beeinflusst.

TABELLE 2.7: Cycloisomerisierung von *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) – Einfluß des Gegenions^{a)}

Nr.	Precursor/Aktivator	[29]/[Ni]	<i>t</i>	Ums.	TOF	Sel. ^{b)}	<i>ee</i>
			[h]	[%]	[h ⁻¹]	[%]	[%]
1	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{SbF}_6]/-$	20	0.5	74	30	92	46 (+)
2	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]/-$	200	1	64	128	95	33 (+)
3	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Al}(\text{pftb})_4]/-$	200	1	11	22	99	54 (+)
4	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Al}(\text{hfpp})_4]/-$	200	1	34	68	99	48 (+)
5	$[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Al}(\text{hfpp})_4]/-$	90	0.5	>99	90	91	47 (+)

^{a)} Ligand: *all*-(*R*)-**7**, $[\text{P}(\text{Ligand})]/[\text{M}] = 1$, CH_2Cl_2 , $T = 20^\circ\text{C}$.

^{b)} Regioselektivität zu **30**.

Neben Diethyldiallylmalonat (**32**) wurde auch bei *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) als Substrat der Einfluß des Gegenions untersucht. Mit $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{SbF}_6]$, einer Katalysatorbeladung von 5 mol% und einer Reaktionsdauer von 0.5 h konnte ein Umsatz von 74% erzielt werden. Die Regioselektivität zu **30** betrug 92% und der *ee* 46%. Verwendete man den analogen BARF-Komplex bei einer Katalysatorbeladung von 0.5 mol% und einer Reaktionszeit von 1 h, so beobachtete man einen Umsatz von 64%, was einer TOF von 128 h^{-1} entspricht. Die Regioselektivität betrug hierbei 95%, der *ee* war mit 33% etwas geringer. Überraschenderweise zeigte der, mit **32** als Substrat aktivste Vorläufer, $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Al}(\text{pftb})_4]$, bei der Cycloisomerisierung von *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) nur einen Umsatz von 11% nach 1 h bei 5 mol% Nickel. Die Selektivität war jetzt jedoch höher. Es wurden 54% *ee* und eine Regioselektivität von 99% beobachtet. $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Al}(\text{hfpp})_4]$ führte wiederum zu einem etwas aktiveren System. Mit 0.5 mol% wurde ein Umsatz von 34% bei vollständiger Regioselektivität zum *exo*-Methylenpyrrolidin **30** erreicht. Um die Reaktion vollständig umzusetzen, reichte es aus, die Katalysatorbeladung auf

0.9 mol% zu erhöhen. Nach 0.5 h war ein Umsatz von >99% bei einer Regioselektivität von 91% und einem *ee* von 47% erreicht. Bei **29** als Substrat hat, im Gegensatz zur Reaktion mit **32**, das Gegenion nicht nur einen Einfluß auf die Aktivität, sondern auch auf Regio- und Enantio-selektivität.

2.5. Alternative Ligandensysteme für die Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen

2.5.1. Monodentate Phosphoramidit-Liganden

Da Wilkes Azaphospholen *all*-(*R*)-**7** nur über eine komplizierte Synthese mit einer Ausbeute von maximal 30% zugänglich und seine Struktur nichtmodular ist, wurde nach alternativen Ligandensystemen für die asymmetrische Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen gesucht. Da monodentate Phosphoramidite in der mechanistisch verwandten Hydrovinylierung inzwischen die bei weitem erfolgreichste Ligandenklasse darstellen, wurde auch in unseren Arbeiten ein besonderer Focus auf diesen Typ gelegt.

Monodentate Phosphoramidite sind in den letzten Jahren zu einer der wichtigsten Ligandenklassen insbesondere für die asymmetrische Hydrierung [111] und die asymmetrische 1,4-Addition an α,β -ungesättigten Ketonen [112], aber auch für die asymmetrische Hydrovinylierung [31] geworden. Ihre Synthese ist modular und relativ unkompliziert, darüber hinaus sind die Ausgangsmaterialien zumeist verhältnismäßig kostengünstig und leicht zugänglich. Das große Potential dieser Ligandenklasse wird besonders durch die von der Firma DSM aufgebaute Phosphoramidit-Liganden-Datenbank verdeutlicht [113, 114].

2.5.2. Synthese der Binaphosquin-Liganden

Die Phosphoramidit-Liganden vom Binaphosquin-Typ wurden 1999 von Franciò *et al.* eingeführt [32]. Man synthetisierte Derivate mit einer *n*-Butyl-Gruppe in 2- und mit Chlor- sowie Methoxy-Substitution in 8-Position.

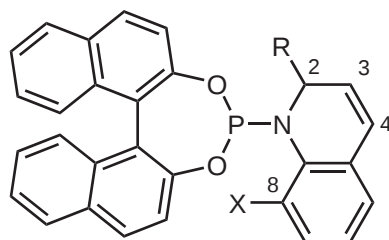


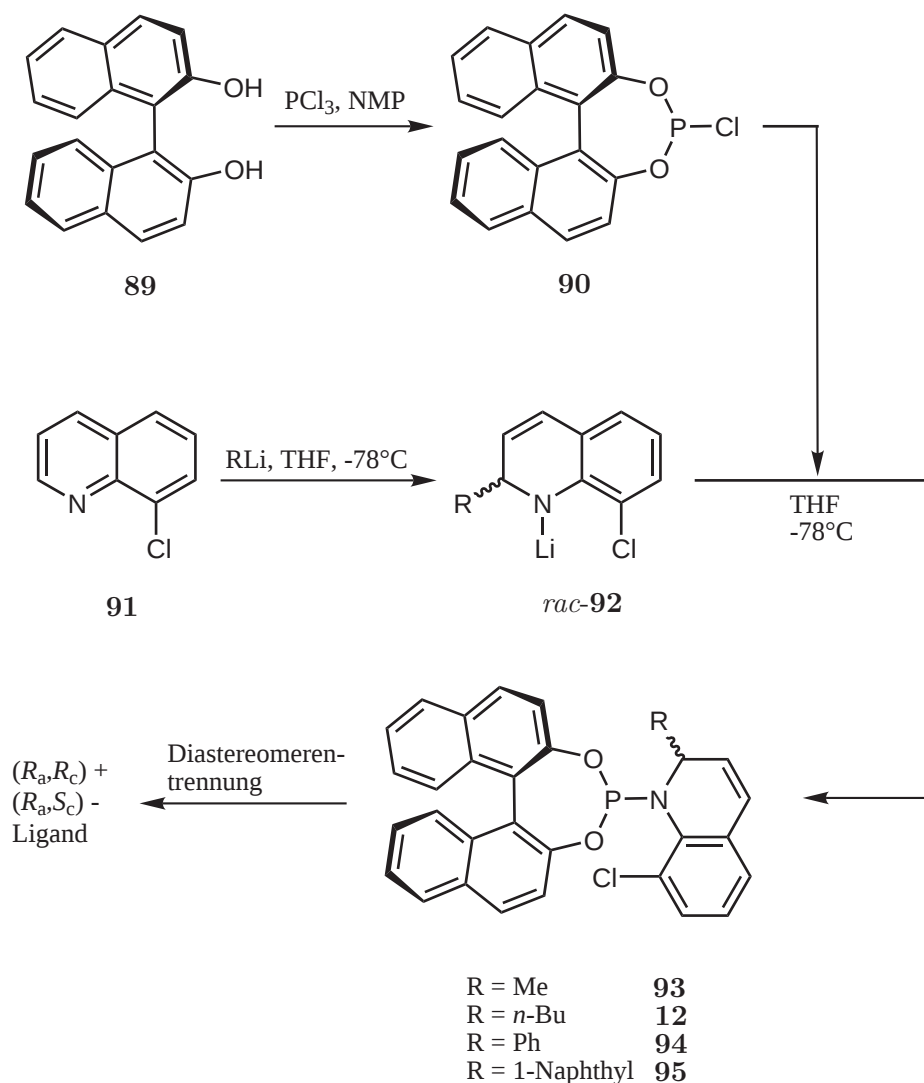
ABBILDUNG 2.3: Die Grundstruktur der Binaphosquin-Liganden

Die Liganden basieren auf dem starren 1,2-Dihydrochinolin-Rückgrat und besitzen in 2-Position eine Alkyl- oder Aryl-Substituenten. Das Stickstoff-Atom ist, wie das axial chirale Binol-Gerüst, Bestandteil des Phosphoramidit-Motives. In der 8-Position befindet sich ein weiterer Substituent X. Das kann entweder eine schwach bzw. hemilabil koordinierende Gruppe (Cl, OMe) oder ein zweiter Donor sein (PPh₂) (Abbildung 2.3). Aufgrund der chiralen Information im Binol-Rückgrat und des chiralen Zentrums in 2-Position beobachtet man häufig kooperative Effekte in katalytischen Reaktionen. Während das bidentate Derivat (X = PPh₂, R = *n*-Bu)² hervorragende Ergebnisse in der asymmetrischen Hydrierung [115, 116] und Hydroformylierung [115] zeigt, ist insbesondere das Chlor-substituierte Binaphosquin für die asymmetrische Olefindimerisierung prädestiniert [31].

Die Synthese der chlosubstituierten Liganden erfolgte ausgehend von (*R*)-Binol (**89**) und 8-Chlorchinolin (**91**). Zunächst wurde (*R*)-Binol (**89**) mit Phosphortrichlorid in einer lösungsmittelfreien, durch *N*-Methylpyrrolidinon katalysierten Reaktion zu **90** umgesetzt. In einem zweiten Ansatz wurde mit einer 1,2-Addition eines lithiumorganischen Reagenzes an die C-N-Doppelbindung 8-Chlorchinolin zu **92** umgesetzt. Das Elektrophil **90** wurde anschließend bei -78 °C zu **92** getropft, wobei der gewünschte Binaphosquin-Ligand in einer 1:1-Mischung der beiden Diastereomere mit (*R_a*,*R_c*)- und (*R_a*,*S_c*)-Konfiguration entstand (Schema 2.15). Im Rahmen dieser Arbeit wurden so zwei Binaphosquin-Derivate mit einer Phenyl- und einer *tert*-Butyl-Gruppe in 2-Position synthetisiert.³ Im Anschluß an die Synthese müssen die Diastereomere getrennt werden. Dies ist der eigentliche Schlüsselschritt der Synthese, da die Darstellung der Diastereomerenmischung unproblematisch und gut reproduzierbar ist. Die Trennung des Phenyl-Binaphosquins **94** wurde säulenchromatographisch durchgeführt, da Kristallisationsexperimente zu keiner Diastereomerenanreicherung führten. Als 1. Fraktion verließ das (*R_a*,*R_c*)-Diastereomer die Säule und konnte mit einer Ausbeute von 27% als farbloser Feststoff isoliert werden. Das (*R_a*,*S_c*)-Diastereomer war ebenfalls ein farbloser Feststoff und wurde in einer Ausbeute von 21% gewonnen. Das Auftreten einer großen Mischfraktion und vermutlich Zersetzung am Säulenmaterial führten zu dem starken Ausbeuteverlust. Die beiden Diastereomere des *tert*-Butyl-Derivates konnten weder durch Kristallisation noch durch Säulenchromatographie getrennt werden.

²Das bidentate Derivat wird als Quinaphos bezeichnet.

³Von Diez-Holz wurden noch das Methyl- und 1-Naphthyl-Derivat dargestellt [117].



SCHEMA 2.15: Darstellung von Binaphosquin-Liganden

Da die Diastereomeren-trennung durch Kristallisation und Säulenchromatographie häufig zu starkem Ausbeuteverlust führte, bestand der Bedarf an alternativen Möglichkeiten zur Darstellung der einzelnen Diastereomeren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, durch eine kinetische Racematspaltung zu einer angereicherten Diastereomerenmischung zu kommen. Bei der Synthese des Ph-Binaphosquins **94** wurden nur 0.5 Äquivalente von **90** zu *rac*-**92** getropft. Die Synthese führte so zu einer 2:1-Mischung aus (R_a, R_c) - und (R_a, S_c) -**94**. Das (R_a, R_c) -Derivat bildete sich also schneller. Die Zugabe des Elektrophils erfolgte bei -78°C und nach 2 h Reaktionszeit wurde das Kältebad entfernt. Eventuell könnte man anhand einer Temperaturoptimierung zu noch stärkeren Anreicherungen kommen und so die Trennung der Diastereomeren noch

weiter vereinfachen.

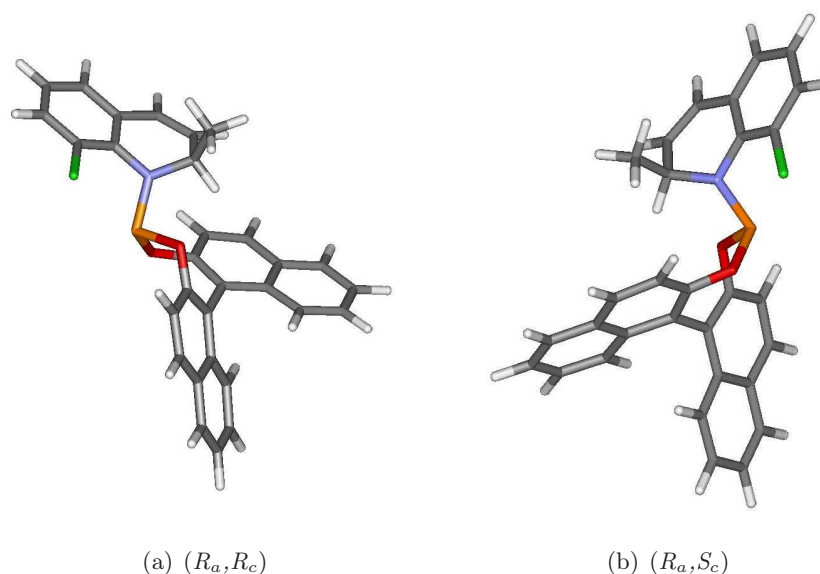
Die Zuordnung der absoluten Konfiguration der Liganden erfolgte anhand des Vergleichs der chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum mit denen des *n*-Bu-Derivates **12**, welches durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie analysiert werden konnte [32].

TABELLE 2.8: Vergleich der chemischen Verschiebungen in ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von Binaphosquin-Liganden

Nr.	Verb.	Subst. C-2	Konfig.	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H}, \text{C-2})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H}, \text{C-3})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H}, \text{C-4})$ [ppm]
1	12	<i>n</i> -Bu	(R_a, R_c)	137.6	4.35	5.74	6.52
2	12	<i>n</i> -Bu	(R_a, S_c)	145.1	3.72	5.92	6.36
3	93	Me	(R_a, R_c)	136.7	3.94	5.75	6.54
4	93	Me	(R_a, S_c)	144.6	3.94	5.85	6.35
5	94	Ph	$(R_a, R_c)^{a)}$	143.2	5.23	6.23	6.46
6	94	Ph	$(R_a, S_c)^{a)}$	133.9	5.01	6.08	6.81
5	95	1-Naph	$(R_a, R_c)^{a)}$	143.8	6.08	6.16	6.50
6	95	1-Naph	$(R_a, S_c)^{a)}$	139.1	5.82	5.94	6.53

^{a)} Bei den aromatischen Derivaten hat der Substituent R eine höhere Priorität als der Vinylsubstituent, was zu einer Umkehr des Stereodeskriptors führt.

Da die Zuordnung der Konfiguration anhand der chemischen Verschiebungen natürlich fehlerhaft sein kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die Konfigurationsbestimmung mit Hilfe von NOESY-Experimenten zu stützen. Aufgrund des einfacheren Spektrums wurde hierzu das Methylderivat **93** als Modellsubstanz verwendet. Zunächst mußte eine Konformationsanalyse durchgeführt werden. Dazu wurden als erstes die Geometrien der beiden Diastereomere auf PM3-Niveau optimiert und anschließend mittels Monte-Carlo-Rechnungen auf PM3-Niveau verschiedene Konformationsminima bestimmt. Diese wurden mit DFT-Rechnungen mit dem Basissatz B3LYP/6-31G(d) geometrieoptimiert und die dabei erhaltenen Energien verglichen. Die beiden Strukturen mit den niedrigsten Energien wurde für die weitere Konfigurationsanalyse verwendet (Abbildung 2.4).

ABBILDUNG 2.4: Berechnete Strukturen von **93**

Anschließend wurden bei den berechneten Strukturen die Abstände zwischen den Protonen in 3- sowie 4-Position des Binol-Gerüsts zu den Protonen der Methylgruppe sowie zu denen der Doppelbindung bestimmt. Dabei zeigte sich, daß bei (R_a, R_c)-**93** der Abstand zwischen den vinyllischen Protonen und den besagten Binol-Protonen unter 4 Å ist, was einen NOE zur Folge haben sollte. Die Methylgruppe ist dafür zu weit entfernt. Bei (R_a, S_c)-**93** ist die Methylgruppe unter und die Vinylprotonen über 4 Å entfernt. Demzufolge sollte man bei (R_a, R_c)-**93** einen NOE zwischen den Binol-Protonen und den vinyllischen Protonen, bei (R_a, S_c)-**93** zwischen den Binol-Protonen und der Methylgruppe sehen. In den NOESY-Spektren zeigt sich genau dieses Bild. Abbildung 2.5 zeigt das NOESY-Spektrum von (R_a, R_c)-**93**. Auf der y-Achse ist das Signal des vinyllischen Protons an C-3 des Chinolin-Restes zu sehen. Die Kreuzpeaks weisen darauf hin, daß es einen NOE zum vinyllischen Proton an C-4 (Signal rechts), zum Binol-Proton an C-3 des Binol-Gerüsts (Signal Mitte) und zum Proton an C-4 des Binol-Gerüsts gibt. Im NOESY-Spektrum von (R_a, S_c)-**93** (Abbildung 2.6) gibt es dagegen NOE-Kopplungen zwischen der Methylgruppe (Duplett auf x-Achse) und den beiden vinyllischen Protonen des Chinolin-Gerüsts (zwei Signale rechts) sowie den Protonen an C-3 und C-4 der Binol-Struktur (zwei Signale links). So war es möglich, anhand von NOESY-Experimenten die durch Vergleich der chemischen Verschiebungen gemachte Zuordnung der absoluten Konfiguration zu validieren. Desweiteren konnten so die berechneten Strukturen mit Hilfe von experimentellen Daten gestützt werden.

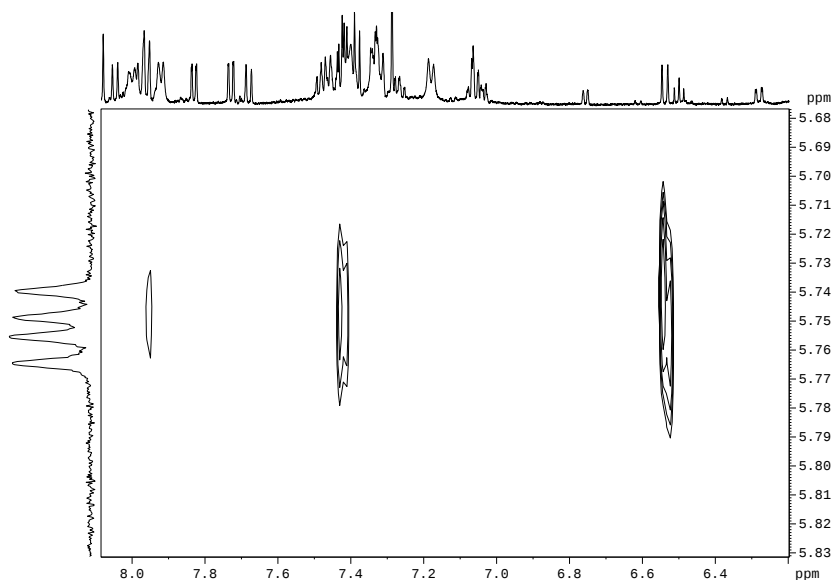


ABBILDUNG 2.5: NOESY von (R_a, R_c) -**93**

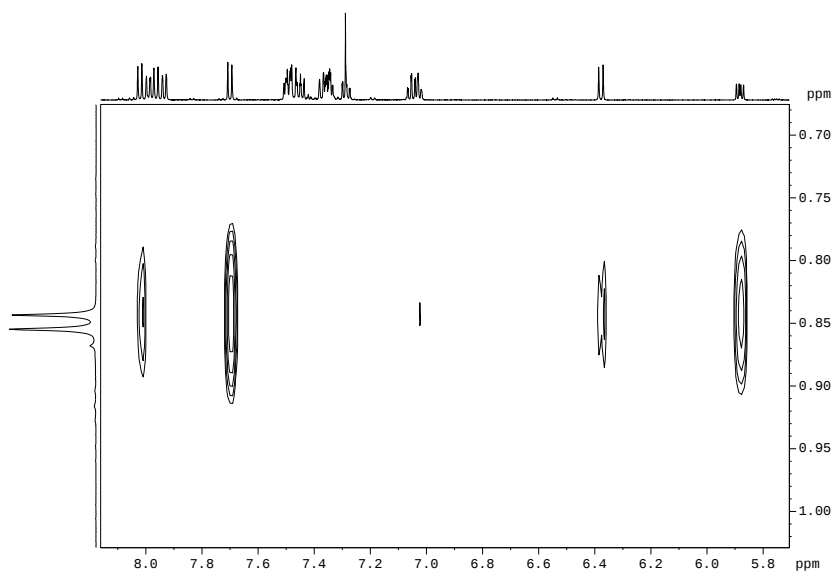


ABBILDUNG 2.6: NOESY von (R_a, S_c) -**93**

2.5.3. Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen mit monodentaten Phosphoramiditen

Da monodentate Phosphoramidite ihr hohes Potential in der mechanistisch mit der Cycloisomerisierung verwandten Hydrovinylierung bewiesen haben [31], wurde eine Anzahl von Vertretern dieser Ligandenklasse in der Ni-katalysierten Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen

getestet. Als Benchmark-Substrat diene wieder Diethyldiallylmalonat (**32**).

Zunächst wurden Monophos (**96**) sowie verschiedene Monophos-Derivate getestet. Monophos (**96**) wird aus Binol (**89**), PCl_3 sowie Dimethylamin dargestellt, trägt ausschließlich im Diol-Rückgrat chirale Information und hat einen sterisch wenig anspruchsvollen Aminsubstituenten. In Kombination mit $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$ führte **96** zu einem aktiven Katalysator in der Cycloisomerisierung von **32**. Mit 5 mol% Katalysatorbeladung und einer Reaktionszeit von 1 h wurde ein Umsatz von 76% erreicht, was einer TOF von 15 h^{-1} entspricht. Die Regioselektivität war mit 83% geringer als mit dem Referenzliganden *all*-(*R*)-**7** und eine chirale Induktion war nicht zu beobachten (Tabelle 2.9, Nr. 1). Das Produkt wurde in racemischer Form gebildet. Zu ähnlichen Ergebnisse führte das teilweise hydrierte Monophos-Derivat **97**. Umsatz und TOF waren mit 87% bzw. 17 h^{-1} etwas höher, die Regioselektivität mit 80% etwas geringer und es war ebenfalls keine Enantiomerenanreicherung festzustellen (Tabelle 2.9, Nr. 2). Diese Ergebnisse sind nachvollziehbar, da **97** sowohl bezüglich der sterischen als auch der elektronischen Eigenschaften **96** ähnelt.

Zu verbesserten Eigenschaften in der Katalyse führte die Einführung von Substituenten in 3- und 3'-Position des Binol-Rückgrats. Das Monophos-Derivat **98** mit Methylgruppen in diesen Positionen ergab einen sowohl aktiveren als auch selektiveren Katalysator als der Urtyp **96**. Nach 1 h Reaktionsdauer wurde mit 5 mol% Katalysatorbeladung fast vollständiger Umsatz bei einer Regioselektivität von 94% zu **33** beobachtet (Tabelle 2.9, Nr. 3). Im Gegensatz zu den in 3- und 3'-Position unsubstituierten Monophos-Derivaten **96** und **97** konnte hier eine chirale Induktion erzielt werden, der *ee* war mit 13% jedoch recht gering. Eine Vergrößerung des Aminsubstituenten von einem Dimethylamin- zu einem Piperidin-Substituenten ergab ähnliche Ergebnisse. Mit **99** wurde ebenfalls fast vollständiger Umsatz und eine Regioselektivität von 94% gemessen (Tabelle 2.9, Nr. 4). Der *ee* war mit 18% geringfügig höher.

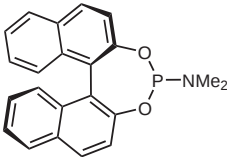
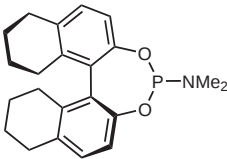
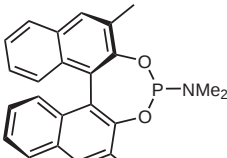
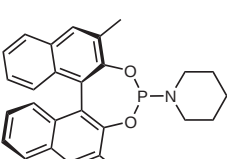
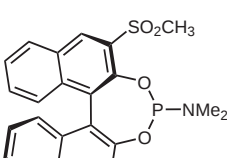
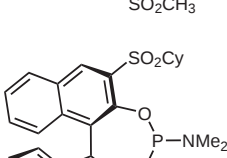
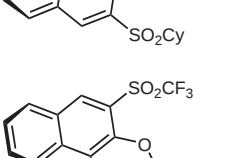
Neben der Variation im Aminteil wurde auch eine Variation der Substituenten in 3- und 3'-Position des Binol-Teils durchgeführt. Lloyd-Jones und Mitarbeiter haben SO_2R -Gruppen mit $\text{R} = \text{Me}$, Cy und CF_3 in Liganden auf Basis des Monophos-Urtyps **96** eingeführt [118]. Diese Liganden wurden von uns in der Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**) in Kombination mit $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$ getestet. **100**, mit $\text{R} = \text{Me}$, führte zu einem mäßig aktiven System. Es wurde eine TOF von 6 h^{-1} bei einer hervorragenden Regioselektivität von >99% zu **33** erzielt (Tabelle 2.9, Nr. 5). Der Enantiomerenüberschuß blieb im Verhältnis zur Katalyse mit dem methylsubstituierten Monophos **98** in etwa gleich. Bei **101**, der mit $\text{R} = \text{Cy}$ einen noch größerem Substituenten im Binol-Rückgrat trägt, sank die Aktivität noch weiter. Nach 1 h war ein Umsatz von 6% festzustellen, was etwa einem Turnover entspricht (Tabelle 2.9, Nr. 6). Die Regioselektivität war mit >99% aber hervorragend. Der *ee* konnte bei diesem geringen Umsatz nicht korrekt bestimmt werden. Auch mit dem Liganden **102**, der SO_2CF_3 -Substituenten trägt, konnte kein konkurrenzfähiges Katalysatorsystem erzeugt werden. Hier wurde ein Umsatz von 41%, eine Regioselektivität von 76% und ein *ee* von 14%

festgestellt werden (Tabelle 2.9, Nr. 7).

Insgesamt kommt man zu dem Schluß, daß Monophos und seine getesteten Derivate zu aktiven Katalysatoren in der nickelkatalysierte Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**) führen, Regio- und Enantioselektivität sind jedoch gering bzw. nicht vorhanden. Die Einführung von Substituenten in 3- und 3'-Position des Binol-Rückgrates führt zu einer Verbesserung der Katalysatorperformance. Die besten Werte wurden mit Methylsubstituenten erreicht. Insbesondere bei Aktivität und Regioselektivität werden jetzt gute Ergebnisse erzielt. Statt racemischer Proben wurde eine optische Induktion beobachtet, die *ee*-Werte waren jedoch mit 11% bis 18% gering.

Besonders gute Ergebnisse in der nickelkatalysierten Hydrovinylierung von Styrol wurden mit dem von Feringa eingeführten Liganden (R_a, S_c, S_c)-**14** erzielt [31]. In der Cycloisomerisierung führte er jedoch zu recht geringen Aktivitäten und Selektivitäten. In Kombination mit $[\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2]$ und Na[BARF] wurde nach 24 h ein Umsatz von 75% festgestellt (Tabelle 2.10, Nr. 1). Die Regioselektivität war mit 65% ebenfalls gering, während der *ee* mit 39% zwar höher als bei den Monophos-Derivaten war, aber an *all*-(*R*)-**7** nicht heranreicht. Da der Feringa-Ligand **14** neben der chiralen Achse noch zwei Stereozentren besitzt, können bei ihm, abhängig von der Konfiguration, Unterschiede in der Katalysatoreffizienz auftreten. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die zu (R_a, S_c, S_c)-**14** diastereomere Form (R_a, R_c, R_c)-**14** getestet. Mit diesem Liganden wurde jedoch keine Aktivität festgestellt (Tabelle 2.10, Nr. 2). Der Ligand (R_a, R_c)-**103** mit einem sterisch weniger anspruchsvollen Aminteil führte ebenfalls nicht zu einem konkurrenzfähigen Katalysatorsystem. In Kombination mit $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$ wurde ein Umsatz von 77% nach 1 h und eine Regioselektivität von 75% bei einer nahezu racemischen Probe beobachtet (Tabelle 2.10, Nr. 3). Die Aktivität scheint auf den ersten Blick höher zu sein als mit (R_a, S_c, S_c)-**14**, man muß jedoch berücksichtigen, daß (R_a, S_c, S_c)-**14** nicht mit dem bereits halogenfreien Precursor getestet wurde. Woodward und Mitarbeiter synthetisierten den Ligand (R_a, R_p)-**104** und wollten mit ihm eine zu (R_a, S_c, S_c)-**14** [28] und *all*-(*R*)-**7** [27] analoge Situation mit einer hemilabilen Donorwirkung der Phenyl-Gruppe erzeugen [119]. In der Cycloisomerisierung war dieser Ligand jedoch nicht besonders erfolgreich. Es wurden ein Umsatz von 63%, eine Regioselektivität von 70% und ein *ee* von 28% erzielt (Tabelle 2.10, Nr. 4).

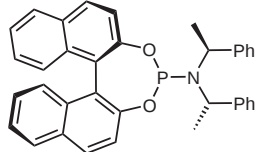
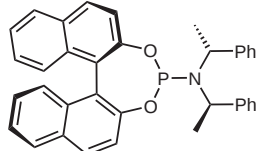
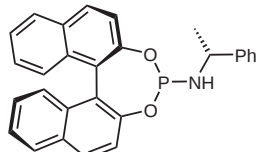
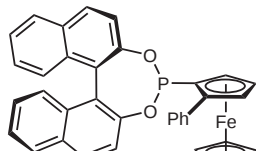
TABELLE 2.9: Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**) mit Monophos-Derivaten^{a)}

Nr.	Ligand		t	Ums.	TOF	Sel. ^{b)}	ee
			[h]	[%]	[h ⁻¹]	[%]	[%]
1		(<i>R</i>)- 96	1	76	15	83	<i>rac.</i>
2		(<i>R</i>)- 97	1	87	17	80	<i>rac.</i>
3		(<i>R</i>)- 98	1	96	19	94	13 (–)
4		(<i>R</i>)- 99	1	96	19	94	18 (–)
5		(<i>R</i>)- 100	1	33	6	>99	11 (–)
6		(<i>R</i>)- 101	1	6	1	>99	n. b.
7		(<i>R</i>)- 102	1	41	8	76	14 (–)

^{a)} Metallprecursor: [Ni(allyl)(cod)][BARF], [P(Ligand)]/[M] = 1, [Substrat]/[Ni] = 20, CH₂Cl₂, $T = 20^\circ\text{C}$.^{b)} Regioselektivität zu **33**.

Die Liganden vom Feringa-Typ führten insgesamt zu höheren *ee*-Werten als die Monophos-Derivate. Die Aktivität und Regioselektivität entsprechen denen der Monophos-Vertreter ohne Substituenten in 3- und 3'-Position des Binol-Restes. Eventuell würde die Einführung von Methylgruppen in diesen Positionen bei (*R_a*,*S_c*,*S_c*)-**14** zu einer deutlichen Verbesserung der Katalysatoreffizienz führen.

TABELLE 2.10: Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**)^{a)}

Nr.	Ligand		<i>t</i> [h]	Ums. [%]	TOF [h ⁻¹]	Sel. ^{b)} [%]	<i>ee</i> [%]
1 ^{c)}		(<i>R_a</i> , <i>S_c</i> , <i>S_c</i>)- 14	24	75	0.63	65	39 (–)
2		(<i>R_a</i> , <i>R_c</i> , <i>R_c</i>)- 14	24	0	0	–	–
3		(<i>R_a</i> , <i>R_c</i>)- 103	1	77	15	75	4 (–)
4		(<i>R_a</i> , <i>R_p</i>)- 104	1	63	13	70	28 (–)

^{a)} Metallprecursor: [Ni(allyl)(cod)][BARF], [P(Ligand)]/[M] = 1, [Substrat]/[Ni] = 20, CH₂Cl₂, *T* = 20 °C.

^{b)} Regioselektivität zu **33**.

^{c)} Metallprecursor: [{Ni(allyl)Br}₂], Aktivator: Na[BARF].

Neben dem Feringa-Phosphoramidit (*R_a*,*S_c*,*S_c*)-**14** führte auch der Binaphosquin-Ligand (*R_a*,*R_c*)-**12** zu einem effektiven Katalysator in der Hydrovinylierung [31]. Trotz des geringen Erfolgs mit (*R_a*,*S_c*,*S_c*)-**14** in der Dien-Cycloisomerisierung wurden auch die chloresubstituierten Binaphosquin-Liganden in dieser Reaktion getestet. Da bei diesen Liganden neben der chiralen Achse noch ein chirales Zentrum vorliegt, mußten beide diastereomere Formen synthetisiert und in der Katalyse eingesetzt werden.

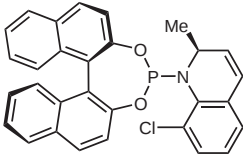
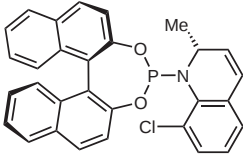
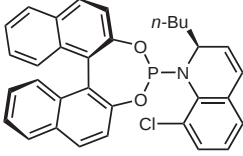
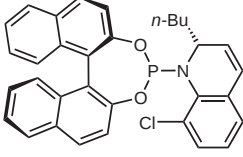
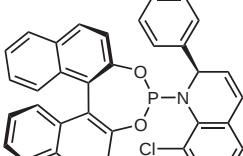
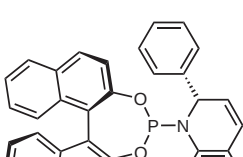
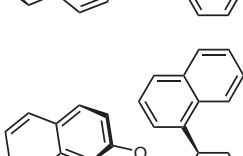
Der Ligand (*R_a*,*S_c*)-**93** mit einer Methylgruppe in 2-Position führte in Kombination mit

[Ni(allyl)(cod)][SbF₆] zu einem hochaktiven Katalysator in der Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**). Nach 0.5 h Reaktionszeit und einer Katalysatorbeladung von 5 mol% wurde das Substrat vollständig umgesetzt, was einer TOF von $\geq 40 \text{ h}^{-1}$ entspricht (Tabelle 2.11, Nr. 1). Die Regioselektivität war mit 92% ebenfalls hoch. Der Enantiomerenüberschuß zeigte mit 43% einen noch zu niedrigen, aber vielversprechenden Wert. Das entsprechende (*R_a*,*R_c*)-Derivat zeigte keinerlei Aktivität (Tabelle 2.11, Nr. 2). Der *n*-Butyl-Ligand (*R_a*,*S_c*)-**12** führte ebenfalls zu einem hochaktiven und selektiven Katalysator. Es wurde ein Umsatz von 94%, eine Regioselektivität von 97% und ein *ee* von 46% erreicht (Tabelle 2.11, Nr. 3). Ähnlich wie bei **93** war bei diesem Phosphoramidit das (*R_a*,*R_c*)-Diastereomer fast inaktiv (Tabelle 2.11, Nr. 4). Das Phenyl-Binaphosquin-Derivat schien uns besonders vielversprechend, da es, wie *all*-(*R*)-**7**, ein P–N–CHR–Ph-Strukturmotiv aufweist. Die Katalyseergebnisse mit (*R_a*,*R_c*)-**94**⁴ waren jedoch nicht besser als mit (*R_a*,*S_c*)-**93** und (*R_a*,*S_c*)-**12**. Es wurden unter sonst identischen Bedingungen 90% Umsatz, 93% Regioselektivität und ein *ee* von 40% gemessen (Tabelle 2.11, Nr. 5). Auch hier ist das zweite Diastereomer fast inaktiv (Tabelle 2.11, Nr. 6). Mit (*R_a*,*R_c*)-**95**, welches einen 1-Naphtyl-Substituenten in 2-Position besitzt, ist die Aktivität etwas geringer. Hier wurde ein Umsatz von 78% nach 1 h Reaktionsdauer beobachtet. Die Regio- und Enantioselektivität bewegen sich jedoch in einem ähnlichen Rahmen wie bei den anderen getesteten Binaphosquin-Derivaten (*R_a*,*S_c*)-**93**, (*R_a*,*S_c*)-**12** und (*R_a*,*R_c*)-**94** (Tabelle 2.11, Nr. 7).

Aus den Ergebnissen kann man schließen, daß die Größe und elektronischen Eigenschaften des Substituenten in 2-Position bei diesem Ligandentyp nur einen geringen Einfluß auf die Katalysatoreffektivität in der Dien-Cycloisomerisierung hat. Seine Existenz scheint aber wichtig zu sein, da ansonsten die kooperativen Effekte nicht so groß wären. Die berechnete und mittels NMR verifizierte Struktur von (*R_a*,*S_c*)-**93** (Abbildung 2.4) zeigt, daß der Substituent in 2-Position weit von der voraussichtlichen Position des Metalls entfernt ist. Vermutlich ist er wichtig für die Konformation des Liganden, übt aber keinen direkten Einfluß auf das katalytisch aktive Zentrum aus. Der Substituent in 8-Position scheint jedoch sehr nahe am Metallzentrum zu liegen, so daß eine Variation in dieser Position vielversprechend wäre.

⁴Man beachte, daß sich bei einem Arylsubstituenten in 2-Position die Prioritätenreihenfolge der Substituenten am stereogenen Zentrum ändert.

TABELLE 2.11: Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**) mit Binaphosquin-Liganden^{a)}

Nr.	Ligand		<i>t</i> [h]	Ums. [%]	TOF [h ⁻¹]	Sel. ^{b)} [%]	<i>ee</i> [%]
1		(<i>R_a</i> , <i>S_c</i>)- 93	0.5	>99	≥40	92	43 (–)
2		(<i>R_a</i> , <i>R_c</i>)- 93	0.5	0	0	–	–
3		(<i>R_a</i> , <i>S_c</i>)- 12	0.5	94	37	97	46 (–)
4 ^{c)}		(<i>R_a</i> , <i>R_c</i>)- 12	3	3	8	50	n. b.
5		(<i>R_a</i> , <i>R_c</i>)- 94	0.5	90	36	93	40 (–)
6 ^{c)}		(<i>R_a</i> , <i>S_c</i>)- 94	3	14	–	57	n. b.
7		(<i>R_a</i> , <i>R_c</i>)- 95	1	78	15	97	39 (–)

^{a)} Metallprecursor: [Ni(allyl)(cod)][SbF₆], [P(Ligand)]/[M] = 1, [Substrat]/[Ni] = 20, CH₂Cl₂, *T* = 20 °C.^{b)} Regioselektivität zu **33**.^{c)} Metallprecursor: [{Ni(allyl)Br}₂], Aktivator: Na[BARF].

Der Einfluß des Gegenions und Cycloisomerisierung von *N,N*-Diallyltosylamid mit Binaphosquin-Liganden

Mit dem *n*-Butyl-Liganden (R_a, S_c)-**12** wurde zusätzlich der Einfluß des Gegenions und der Katalysatoraktivierung in der Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat (**32**) untersucht. Außerdem wurden Experimente zur Cyclisierung mit *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) gemacht. Zunächst wurde die Kombination $[\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2]$, (R_a, S_c)-**12** und EtAlCl_2 getestet. EtAlCl_2 ist ein typischer Aktivator, wie er bei den ersten erfolgreichen Hydrovinylierungen von Wilke verwendet wurde. Es handelt sich um eine Lewis-Säure, die das Halogenid des Precursors abfangen kann, und um einen Überträger von $[\text{Et}]^-$. Wurde $[\text{Et}]^-$ an das Nickelatom übertragen, so kann durch β -Hydrideliminierung das katalytisch aktive Nickelhydrid gebildet werden. In unserem System führte dieser Aktivator jedoch nicht zu einem aktiven System (Tabelle 2.12, Nr. 1). Vermutlich ist das aus dem Aktivator gebildete Gegenion zu nukleophil. Auch mit Silbertriflat wurde kein aktiver Katalysator gebildet (Tabelle 2.12, Nr. 2). Auch hier ist vermutlich das Gegenion $[\text{OTf}]^-$ zu nukleophil. Mit Silbertetrafluoroborat war eine sehr geringe Aktivität zu beobachten. Es kam auch nach 16 h nur zu einem Umsatz von 3% (Tabelle 2.12, Nr. 3). Das Gegenion ist schon schwächer koordinierend als $[\text{OTf}]^-$ und $[\text{EtAlCl}_2\text{Br}]^-$, aber wohl noch nicht schwach genug für unser System.

Natriumhexafluoroantimonat führte ebenfalls zu einem sehr geringen Umsatz von 3% (Tabelle 2.12, Nr. 4). Hier scheint aber die Nukleophilie des Anions nicht das Problem zu sein, da mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ ein recht aktives System gebildet wurde. Damit wurde nach 1 h Reaktionszeit ein Umsatz von 52%, eine Regioselektivität von >99% und ein *ee* von 46% beobachtet (Tabelle 2.12, Nr. 5). Beim Natriumsalz scheint die Katalysatoraktivierung nicht ausreichend abzulaufen, was mit der geringen Löslichkeit von $\text{Na}[\text{SbF}_6]$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur zusammenhängen könnte. Die Kombination $[\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2]$, (R_a, S_c)-**12** und $\text{Na}[\text{BARF}]$ führt zu einem aktiven System. Nach 19 h erreichte man vollständigen Umsatz bei 87% Regioselektivität und 48% *ee* (Tabelle 2.12, Nr. 6). $\text{Na}[\text{BARF}]$ ist besser in CH_2Cl_2 löslich als $\text{Na}[\text{SbF}_6]$, wenngleich auch dieses Natriumsalz nicht besonders gut löslich ist, da bei der Synthese von $\text{Na}[\text{BARF}]$ das feste Produkt mit kaltem CH_2Cl_2 gewaschen werden kann.

Die höchste Aktivität wurde mit den bereits halogenfreien ionischen Komplexen vom Typ $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Y}]$ erzielt. Unter diesen Bedingungen konnte der Einfluß des Gegenions untersucht werden, ohne daß unterschiedliche Löslichkeiten beachtet werden mussten, da alle Komplexe hervorragend in CH_2Cl_2 löslich sind. Für die Aktivität ergab sich dabei der folgende Trend $[\text{BARF}]^- > [\text{SbF}_6]^- > [\text{AsF}_6]$ (Tabelle 2.12, Nr. 7 + 8 + 9). Ähnlich wie beim Protokoll mit *all*-(*R*)-**7** scheint das Gegenion kaum Einfluß auf Regio- und Enantioselektivität zu haben. Es ist ein schwacher, zur Aktivität gegenläufiger, Trend vorhanden.

Desweiteren wurde *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) als Substrat mit dem Katalysatorvorläufer $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{SbF}_6]$ in Kombination mit den Binaphosquin-Liganden (R_a, S_c)-**12** und

(R_a, R_c)-**94** getestet. Mit dem *n*-Butyl-Derivat (R_a, S_c)-**12** wurde hierbei das selektivere aber auch weniger aktive System gebildet. Man erhielt mit 5 mol% Katalysatorbeladung nach 0.5 h einen Umsatz von 42% bei einer sehr guten Regioselektivität von 95% zu **30**. Der *ee* betrug 50%. Mit dem Phenyl-Derivat (R_a, R_c)-**94** wurde dagegen ein Umsatz von 89% erzielt. Regioselektivität und *ee* waren jedoch mit 88% bzw. 40% etwas geringer.

TABELLE 2.12: Cycloisomerisierung mit Binaphosquin-Liganden^{a)}

Nr.	Precursor/Aktivator	Substrat	<i>t</i> [h]	Ums. [%]	TOF [h ⁻¹]	Sel. ^{b)} [%]	<i>ee</i> [%]
1	[{Ni(allyl)Br} ₂]/EtAlCl ₂	32	16	0	0	–	–
2	[{Ni(allyl)Br} ₂]/Ag[OTf]	32	16	0	0	–	–
3	[{Ni(allyl)Br} ₂]/Ag[BF ₄]	32	16	3	<1	>99	n. b.
4	[{Ni(allyl)Br} ₂]/Na[SbF ₆]	32	16	3	<1	34	n. b.
5	[{Ni(allyl)Br} ₂]/Ag[SbF ₆]	32	1	52	10	>99	46 (–)
6	[{Ni(allyl)Br} ₂]/Na[BARF]	32	19	>99	1	87	48 (–)
7	[Ni(allyl)(cod)][AsF ₆]/–	32	0.5	50	20	98	50 (–)
8	[Ni(allyl)(cod)][SbF ₆]/–	32	0.5	63	25	97	49 (–)
9	[Ni(allyl)(cod)][BARF]/–	32	0.5	98	39	93	46 (–)
10	[Ni(allyl)(cod)][SbF ₆]/–	29	0.5	42	17	95	50 (–)
11 ^{c)}	[Ni(allyl)(cod)][SbF ₆]/–	29	0.5	89	36	88	40 (–)

^{a)} Ligand: (R_a, S_c)-**12**, [P(Ligand)]/[M] = 1, [**32**]/[Ni] = 20, CH₂Cl₂, *T* = 20 °C.

^{b)} Regioselektivität zu **33** bzw. **30**

^{c)} Ligand: (R_a, R_c)-**94**.

Die monodentaten Phosphoramidit-Liganden vom Binaphosquin-Typ sind vielversprechende Alternativen für den schwierig herzustellenden und unmodularen Azaphospholen-Liganden *all*-(*R*)-**7**. Bisher ist ihre Katalysatorperformance noch geringer, eine Variation des Substituenten in 8-Position des Chinolin-Rückgrates sowie die Einführung von Substituenten in 3- und 3'-Position am Binol-Gerüst könnten die Effizienz der mit ihnen gebildeten Katalysatoren jedoch erheblich verbessern.

2.6. Bestimmung des Enantiomerenüberschusses

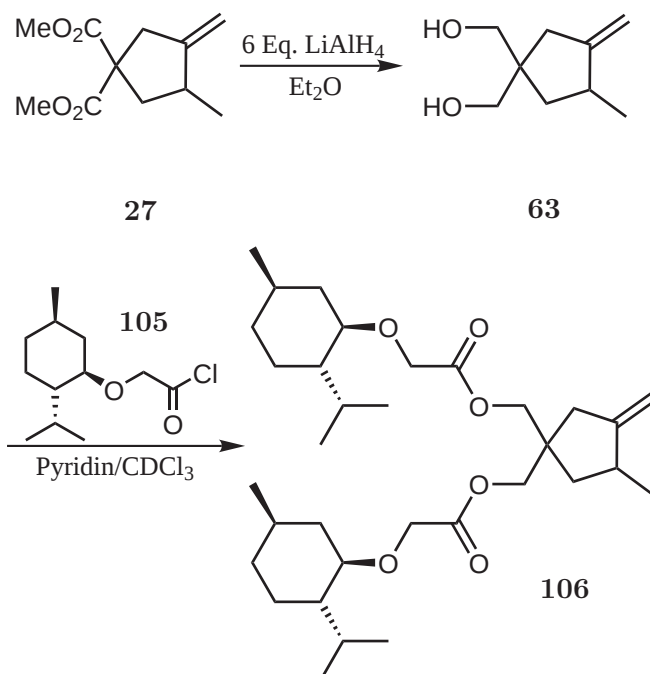
Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses der Dien-Cycloisomerisierungs-Produkte ist problematisch, da die gängigen Methoden über chirale GC vollkommen und über chirale HPLC in den meisten Fällen scheiterten. Für die Produkte konnten, mit Ausnahme von 3-Methyl-4-methylencyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (**33**) und 3-Methyl-4-methylen-1-(*p*-tolylsufonyl)-pyrrolidin (**30**), keine Trennbedingungen für die chirale HPLC gefunden werden. Um eine breite Palette von Substraten untersuchen zu können, mußte jedoch eine zuverlässige und flexibel anwendbare Methode zur *ee*-Bestimmung entwickelt werden.

Im Allgemeinen wird die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von nichtfunktionalisierten Alkenen dadurch erschwert, daß die Wechselwirkungen mit chiralen stationären Phasen bei der Chromatographie oder chiralen Shift-Reagenzien häufig schwach sind [120]. Es existieren jedoch Ansätze zur *ee*-Bestimmung mittels NMR-Spektroskopie. Offermann und Mannschreck beschrieben 1981 die Bestimmung der Enantiomerenreinheit von nichtfunktionalisierten Olefinen mit der Kombination aus einem achiralen Silberkomplex und optisch reinen Lanthanid-Shift-Reagenzien [121]. Der Silberkomplex koordiniert hierbei an der Doppelbindung und führt über Interaktion mit dem Shift-Reagenz zur Aufspaltung der nun diastereomeren Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Im Falle unserer Produkte bewirken die Ester- oder Etherfunktionen jedoch, daß der Silberkomplex wahrscheinlich nicht an der Doppelbindung, sondern an den Sauerstoffatomen dieser funktionellen Gruppen koordinieren würde. Diese Methode wurde daher zunächst nicht in Betracht gezogen.

Eine andere Methode auf Basis von optisch reinen Platinkomplexen wurde von Parker und Taylor entwickelt [122]. Sie setzten η^2 -Ethen(-)-Diop-platin mit verschiedenen chiralen Olefinen um und ermittelten den Enantiomerenüberschuß über ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Hierbei wird der Ethen-Ligand durch das chirale Olefin verdrängt, welches so in eine chirale Umgebung gelangt. Limitierend bei dieser Methode ist, daß nur elektronenarme oder gespannte Olefine besser am Platin koordinieren als Ethen und es dadurch verdrängen können. Die von uns erzeugten Cycloisomerisierungs-Produkte konnten dies auch in siedendem C_6D_6 nicht. Eine direkte Synthese des Olefin-Pt-Komplexes mit 3-Methyl-4-methylencyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (**33**) scheiterte ebenfalls.

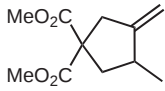
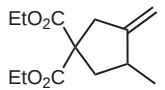
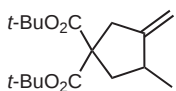
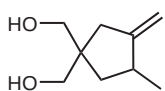
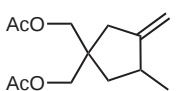
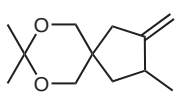
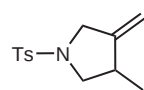
Alternativ zu den oben beschriebenen Methoden mit chiralen Hilfsreagenzien kann das Katalyseprodukt auch mit einem optisch reinen Reagenz derivatisiert werden. Diese Methode wurde von uns erfolgreich angewendet. Das Verfahren wird anhand von 3-Methyl-4-methylencyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**27**) als Beispiel verdeutlicht. Zunächst wurde dazu **27** mit LiAlH_4 zu **63** reduziert. Dieses Diol wurde anschließend im NMR-Röhrchen in Gegenwart von Pyridin in CDCl_3 mit (-)-Menthoxyacetylchlorid (**105**) zu **106** umgesetzt. Anschließend wurde ein ^{13}C -dept45-NMR-Spektrum aufgenommen. Um die Intensitäten der Methylgruppen (18.4 ppm) der beiden diastereomeren Formen von **106** quantifizieren zu können, wurde das

Experiment mit einer hohen D1-Zeit von 10 s durchgeführt, wodurch gewährleistet ist, daß die ^{13}C -Kerne vor dem nächsten NMR-Puls vollständig relaxieren konnten. Die Abhängigkeit des Polarisationstransfers zwischen ^1H - und ^{13}C -Kernen von der Kopplungskonstante J mußte nicht berücksichtigt werden, da zwei Methylgruppen verglichen wurden, die zudem eine fast identische chemische Umgebung aufweisen [123]. Um die Auflösung zusätzlich zu vergrößern, wurde die Breite des Messbereiches auf 20 ppm verkleinert, ein digitaler Aufnehmer verwendet und der FID mit einer Lorentz-Gauß-Funktion, die einen hohen Gauß-Anteil hatte ($lb = -0.8$, $gb = 0.11$), in die Frequenz-Domäne transferiert. Um diese Methode der *ee*-Bestimmung zu verifizieren, wurde eine racemische Probe sowie mehrere Proben mit bekanntem Enantiomenüberschuß gemessen. Es ergab sich eine Genauigkeit von $\pm 3\%$.



SCHEMA 2.16: *ee*-Bestimmung mittels Funktionalisierung mit (-)-Menthoxyacetylchlorid

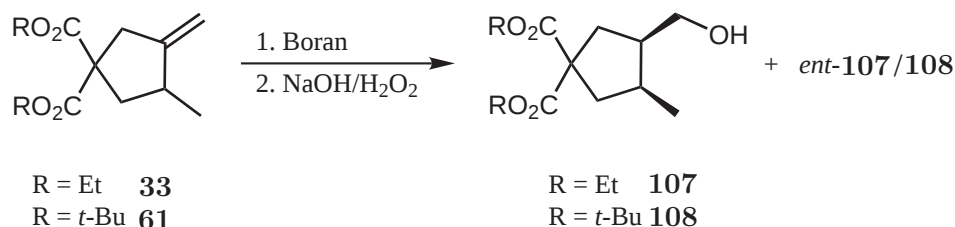
TABELLE 2.13: Übersicht zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses

Nr.	Substrat	angewendete Methode
1	 27	Derivatisierung + ^{13}C -dept45-NMR
2	 33	HPLC (Säule: Chiracel OJ-H)
3	 61	Derivatisierung + ^{13}C -dept45-NMR
4	 63	Derivatisierung + ^{13}C -dept45-NMR
5	 65	Derivatisierung + ^{13}C -dept45-NMR
6	 49	Derivatisierung + ^{13}C -dept45-NMR
7	 30	HPLC (Säule: Chiracel AD-H)

2.7. Diastereoselektive Funktionalisierung von Cycloisomerisierungs-Produkten

Da sich bei den Cycloisomerisierungs-Produkten das stereogene Zentrum in α -Position zur Doppelbindung befindet, ist eine diastereoselektive Funktionalisierung an dieser Stelle erfolgversprechend. Als Beispielreaktionen wurden die Hydroborierung [124] und die Hydrierung gewählt. Die Hydroborierung von 3-Methyl-4-methylcyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (**33**) mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ und anschließender oxidative Aufarbeitung mit $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ergab den Alkohol **107** mit einem Umsatz von 83% (Tabelle 2.14, Nr. 1). Es wurde überwiegend das *cis*-Diastereomer gebildet, da das Boran von der sterisch weniger gehinderten Seite an die Doppelbindung angreift. Die relative Stereokonfiguration konnte mittels NOESY-Messungen und einem Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit Literaturdaten zugeordnet werden [125]. Das *cis/trans*-

Verhältnis betrug bei einer Temperatur von 20 °C 69/31. Eine Absenkung der Temperatur auf –15 °C brachte keine weitere Verbesserung der Diastereoselektivität. Das *cis/trans*-Verhältnis blieb etwa gleich (Tabelle 2.14, Nr. 2). Die Hydroborierung vom *tert*-Butyl-Substrat **61** führte zu vollem Umsatz nach 1 h und zu einem *cis/trans*-Verhältnis von 79/21 (Tabelle 2.14, Nr. 3). Der höhere sterische Anspruch der *tert*-Butyl-Gruppen im Verhältnis zu den Ethylgruppen bedingt eine höhere Diastereoselektivität. Um die Diastereoselektivität noch weiter zu erhöhen, wurde das sterisch anspruchsvolle Thexylboran synthetisiert und in der Hydroborierung von **33** eingesetzt. Der Umsatz war mit 37% geringer als mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, das *cis/trans*-Verhältnis war jedoch mit 77/23 etwas besser (Tabelle 2.14, Nr. 4). Ein sterisch sehr anspruchsvolles Boran ist 9-BBN, welches ebenfalls synthetisiert und in der Hydroborierung von **33** getestet wurde. Erstaunlicherweise konnte mit diesem Boran zwar vollständiger Umsatz, jedoch nur ein *cis/trans*-Verhältnis von 57/43 erreicht werden. Die Rh-katalysierte Variante der Hydroborierung mit Catecholboran schlug fehl.



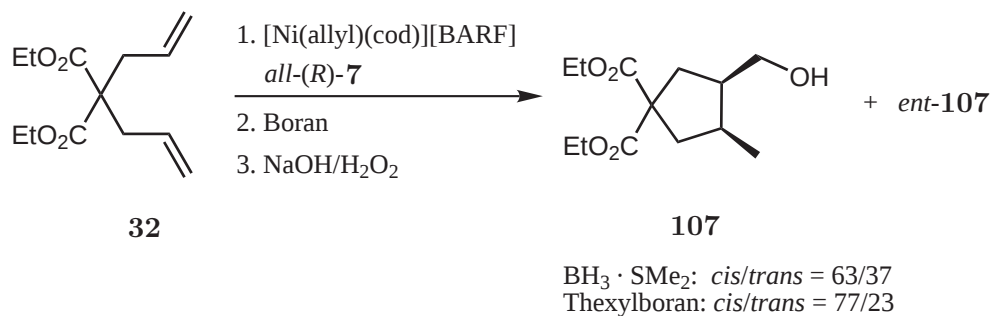
SCHEMA 2.17: Diastereoselektive Hydroborierung von *exo*-Methylen-cyclopentanen.

TABELLE 2.14: Diastereoselektive Hydroborierung von *exo*-Methylen-cyclopentanen

Nr.	Boran	Substrat	<i>T</i>	<i>t</i>	Ums.	<i>cis/trans</i>
			[°C]	[h]	[%]	
1	BH ₃ · SMe ₂	33	20	1	83	69/31
2	BH ₃ · SMe ₂	33	−15	16	>99	68/32
3	BH ₃ · SMe ₂	61	20	1	>99	79/21
4	Thexylboran	33	20	1	37	77/23
5	9-BBN	33	20	1	>99	57/43

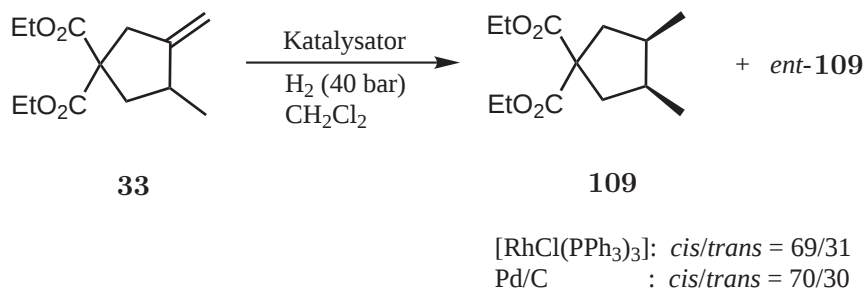
Ein besonders eleganter Weg zur Darstellung von **107** wäre es, in einer Eintopf-Reaktion zunächst die Cycloisomerisierung und anschließend die Hydroborierung sowie oxidative Aufarbeitung durchzuführen. Hierzu wurde Diethyldiallylmalonat (**32**) zunächst mit dem Katalysatorsy-

stem $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]/\text{all-}(R)\text{-7}$ cycloisomerisiert und nach 2 h Reaktionsdauer wurde ein Überschuß an THF und Boran zugegeben. Nach 16 h wurde die Reaktion mit einem Überschuß an $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ versetzt, aufgearbeitet und analysiert. Mit $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ wurde dabei vollständiger Umsatz erzielt, das *cis/trans*-Verhältnis war jedoch mit 63/37 etwas geringer als bei der Hydroborierung des isolierten Cyclopentans. Wurde Thexylboran verwendet, wurde das gleiche *cis/trans*-Verhältnis von 77/23 erzielt, der Umsatz lag aber nur bei 23%.



SCHEMA 2.18: Eintopf-Cycloisomerisierung-Hydroborierung von Diethyldiallylmalonat

Neben der Hydroborierung wurde auch die Hydrierung der diastereotopen Doppelbindung von 3-Methyl-4-methylen-1,1-dicarbonsäurediethylester (**33**) untersucht. Es stellte sich dabei heraus, daß mit 5 mol% des Wilkinson-Komplexes $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und einem Wasserstoffdruck von 40 bar in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel das Edukt nach 1 h vollständig umgesetzt wurde. Wie bei der Hydroborierung wurde hier bevorzugt das *cis*-Produkt gebildet. Die relative Stereokonfiguration konnte mittels NOESY-Messungen und einem Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit Literaturdaten zugeordnet werden [126]. Das *cis/trans*-Verhältnis betrug 69/31. Mit 10 mol% Palladium auf Aktivkohle konnte **33** unter sonst gleichen Bedingungen ebenfalls vollständig umgesetzt werden. Das *cis/trans*-Verhältnis betrug hier 70/30.



SCHEMA 2.19: Diastereoselektive Hydrierung von *exo*-Methylen-1,1-dicarbonsäurediethylestern

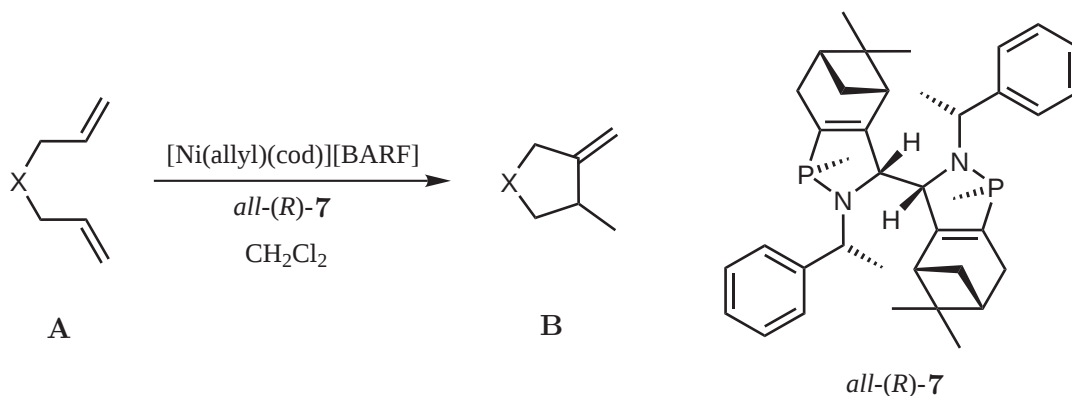
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich **33** und **61** mit den getesteten Methoden, Hydrobo-

rierung und Hydrierung, diastereoselektiv transformieren lassen. Bei der Hydroborierung wurden die höchsten Diastereoselektivitäten mit **61** erzielt. Hier wurde das *cis*-Produkt **108** mit einer Diastereoselektivität von 79% bei vollem Umsatz gebildet. Mit dem sterisch anspruchsvolleren Thexylboran wäre die Diastereoselektivität vermutlich noch höher, die Reaktion jedoch langsamer. Es war ebenfalls möglich *cis*-**107** anhand einer Eintopf-Sequenz aus Cycloisomerisierung und Hydroborierung darzustellen.

Die Hydrierung von **33** konnte sowohl mit dem Wilkinson-Komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ als auch mit Palladium auf Aktivkohle in Diastereoselektivitäten von etwa 70% durchgeführt werden.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein hochselektives und aktives Katalysatorsystem für die Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen (**A**) zu *exo*-Methylen cyclopentanen (**B**) entwickelt werden. Die Kombination aus $[\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2]$, *all*-(*R*)-**7** und Na[BARF] führte zu einem Katalysator, der Diethyldiallylmalonat (**32**) mit einer hohen Regioselektivität von 91% zu 3-Methyl-4-methylen cyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (**33**) cyclisieren konnte. Der *ee* betrug 79% und war damit der bis dahin höchste Wert für diese Transformation. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Verwendung von halogenfreien Nickelprecursoren vom Typ $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Y}]$ mit schwach koordinierenden Anionen Y zu einer drastischen Aktivitätssteigerung gegenüber der Kombination aus $[\{\text{Ni}(\text{allyl})\text{Br}\}_2]/\text{Na}[\text{BARF}]$ bei identischer Regioselektivität und nur geringem Enantioselektivitätsverlust führte. Mit dem Vorläufer $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$ wurden bei der Cyclisierung des Benchmark-Substrats **32** Turnover Frequencies von bis zu 144 h^{-1} bei einem *ee* von 71% erzielt. Hinsichtlich der Aktivität zeigt unser Katalysatorsystem somit ähnlich hohe Werte wie die besten achiralen Katalysatoren. Durch Absenken der Temperatur von 20 °C auf 0 °C konnte die Regioselektivität auf 97% und der *ee* auf 80% gesteigert werden.



SCHEMA 3.1: Asymmetrische Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen ($\text{X} = \text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OR})_2$, N-Ts)

Neben Diethyldiallylmalonat (**32**) konnten weitere 1,6-Diene (**A**) hochselektiv zum gewünschten chiralen *exo*-Methylen cyclopentane **B** umgesetzt werden. Die höchste Aktivität wurde dabei mit Dimethyldiallylmalonat (**25**) erzielt. Die TOF betrug mit diesem Substrat 182 h^{-1} , während der

ee mit 67% im Vergleich zu **32** etwas geringer war. Generell zeigte sich bei den Diallylmalonat-substraten der Trend, daß sterisch anspruchsvolle Substituenten an der Estergruppe zu höheren Enantioselektivitäten, aber zu geringeren Aktivitäten führten ($R = \text{tert-Bu}$, *ee* = 88%, TOF = 77 h^{-1}). Der höchste Enantiomerenüberschuß wurde mit 4,4-Bis-(hydroxymehtyl)-1,6-heptadien (**62**) als Substrat erreicht. Er betrug 91% und ist damit der bis heute höchste bekannte Wert für eine asymmetrische Dien-Cycloisomerisierung.

Neben den bereits beschriebenen Substraten, die zu Carbocyclen führen, konnte auch *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) zum entsprechenden *exo*-Methylenpyrrolidin **30** cycloisomerisiert werden. Hier wurden bei perfekter Regioselektivität (bis >99%) Turnover Frequencies von bis zu 128 h^{-1} und *ee*-Werte von bis zu 54% erzielt. Damit ist unser Katalysator der bisher aktivste für diese Substratklasse und das erste Beispiel für eine asymmetrische Cycloisomerisierung von Diallylaminderivaten.

Desweiteren konnte auch das unsymmetrische 1,6-Dien *trans*-Diethyl-2-cinnamyl-2-allylmalonat (**73**) erfolgreich mit $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]/\text{all-}(R)\text{-7}$ cycloisomerisiert werden. Hierbei entstand mit hoher Selektivität das (*E*)-*exo*-Benzylidencyclopentan **74**, was bedeutet, daß die Addition des katalytisch aktiven Nickelhydrids selektiv an der terminalen Doppelbindung stattfindet und daß die β -Hydrideliminierung im letzten Schritt des Katalysezyklus selektiv das (*E*)-Produkt liefert. Das analoge methylosubstituierte Substrat führte zu einer weit weniger selektiven Reaktion.

Um den Einfluß des Arylsubstituenten untersuchen zu können, wurden mittels Heck-Reaktion verschiedene 1-arylierte Diallylmalonate synthetisiert. Es zeigte sich, daß die Diastereoselektivität, mit Ausnahme von $\text{Ar} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, bei dem kein Umsatz festzustellen war, in allen Fällen mit >95% zum (*E*)-Produkt sehr hoch war. Bei der Aktivität waren die Substrate mit $\text{Ar} = \text{Ph}$ und $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ mit jeweils vollständigem Umsatz nach 24 h die besten, während $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$ mit 61% Umsatz etwas schlechter war. Bei der Regioselektivität hingegen zeigten die 1-arylierten 1,6-Diene mit $\text{Ar} = \text{Ph}$ und $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$ mit 95% bzw. 91% hohe Werte, während beim Methoxyaryl-Derivat mit 65% ein niedrigerer Wert festzustellen war.

Da das Gegenion bei nickelkatalysierten Olefindimerisierungen häufig einen großen Einfluß auf Aktivität und Selektivität hat, wurde dieser Einfluß auch bei unserem Katalysatorsystem untersucht. Dazu wurden weitere Nickelkomplexe vom Typ $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{Y}]$ mit den Anionen $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{Al}(\text{hfpp})_4]^-$ und $[\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$ synthetisiert. Dabei zeigte sich, daß mit Diethyldiallylmalonat (**32**) das Gegenion einen großen Einfluß auf die Aktivität, aber nur einen kleinen Einfluß auf Regio- und Enantioselektivität hat. Für die Aktivität ergab sich folgender Trend $[\text{PF}_6]^- < [\text{AsF}_6]^- < [\text{SbF}_6]^- < [\text{Al}(\text{hfpp})_4]^- < [\text{BARF}] < [\text{Al}(\text{pftb})_4]^-$. Mit *N,N*-Diallyltosylamid (**29**) als Substrat hatte das Gegenion sowohl einen großen Einfluß auf die Aktivität als auch auf die Regio- und die Enantioselektivität.

Neben dem Azaphospholen *all-}(R)\text{-7}* wurde auch eine Reihe monodentater Phosphoramidit-Liganden in der Dien-Cycloisomerisierung getestet. Dabei zeigte sich, daß die sterisch wenig

anspruchsvollen Monophos-Derivate **96** und **97** zwar gute Aktivitäten und akzeptable Regioselektivitäten, aber dabei nur racemische Proben lieferten. Die Einführung von Methylgruppen in 3- und 3'-Position des Binol-Rückgrates verbesserte die Eigenschaften in der Katalyse. Sowohl Aktivität als auch Regioselektivität waren jetzt gut. Die *ee*-Werte waren mit bis zu 18% jedoch nicht zufriedenstellend. Sterisch anspruchsvoller sind die Phosphormidite **14**, **103** und **104** vom Feringa-Typ. Mit ihnen konnten schon Enantiomerenüberschüsse von bis zu 39% erzielt werden, was jedoch noch immer nicht zufriedenstellend war. Die besten Ergebnisse wurden mit den Liganden vom Binaphosquin-Typ erzielt (Abbildung 3.1). Mit diesem Ligandentyp wurden Turnover Frequencies von bis zu $\geq 40 \text{ h}^{-1}$, Regioselektivitäten von bis zu 97% und *ee*-Werte von bis zu 46% erreicht. Es wurde eine Variation des Substituenten in 2-Position bei diesem Ligandentyp durchgeführt. Dabei zeigte sich jedoch, daß dieser Substituent nur einen sehr kleinen Einfluß auf die Performance des Katalysators hat.

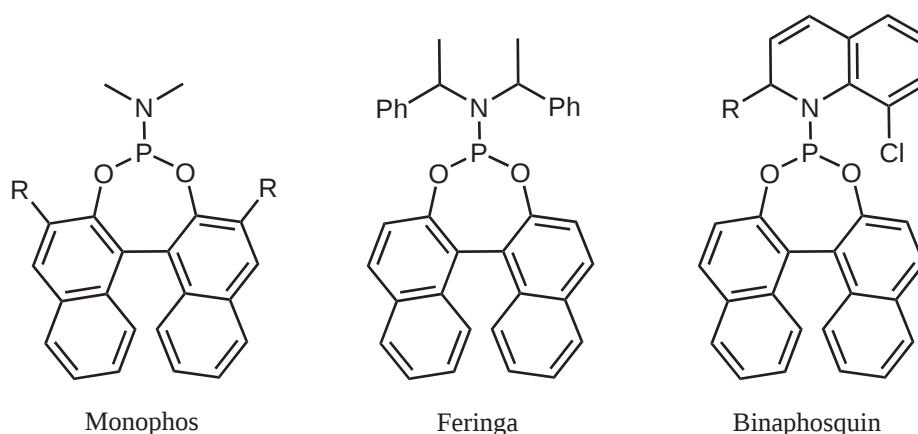


ABBILDUNG 3.1: Getestete Monodentate Phosphoramidit-Liganden

Die mittels Computermethoden errechneten und mittels NOE-Experimenten validierten Strukturen des methylysubstituierten Binaphosquin-Liganden **93** führen zu der Vermutung, daß der Substituent in 8-Position des Chinolin-Gerüsts einen großen Einfluß auf die Katalysatoreigenschaften haben sollte. Eine Variation dieser Gruppe könnte vielversprechend für die Weiterentwicklung unseres Katalysatorsystems sein. Außerdem hat sich bei den Monophos-Derivaten schon gezeigt, daß Substituenten in 3- und 3'-Position des Binol-Rückgrates zu verbesserten Katalyseergebnissen führen. Dies könnte bei den Binaphosquin-Liganden auf einem höheren Niveau ebenfalls der Fall sein.

Desweiteren konnte gezeigt werden, daß die Cycloisomerisierungsprodukte diastereoselektiv transformiert werden können. Die im Produkt verbleibende Doppelbindung konnte mit einer Diastereoselektivität von bis zu 79% zum primären Alkohol hydrieren und mit einer Diastereoselektivität von bis zu 70% hydriert werden. Für die Hydroborierung konnte zusätzlich

gezeigt werden, daß die Transformation in einer Cycloisomerisierungs-Hydroborierungs-Eintopf-Sequenz ausgehend vom 1,6-Dien durchgeführt werden kann. Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse könnten weitere Doppelbindungstransformationen wie die Hydrosilylierung, Bishydroxylierung oder Epoxidierung mit der Cycloisomerisierung kombiniert werden.

Um insgesamt die Anwendbarkeit des Systems weiter zu verbessern wäre die Verwendung eines leichter zugänglichen Liganden vorteilhaft. Die breite Palette der bidentaten Liganden kann mit dem bisher verwendeten Allyl-Nickel-Katalysatorvorläufer nicht verwendet werden, da mit ihnen eine Aktivierung zum Nickelhydrid nicht möglich ist. Mit einer Kombination aus $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und der Brønsted-Säure eines schwach koordinierenden Anions könnten jedoch auch diese gescreent werden. Eine vielversprechende neue Substratklasse für die Dien-Cycloisomerisierung ist die Klasse der Allylacrylate, da bei diesen 1,6-Dienen die interessante Gruppe der chiralen γ -Lactone entstehen würde.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

4.1.1. Bemerkungen zur Arbeit unter Schutzgasbedingungen

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht gesondert angegeben, in Schlenkgefäßen unter einer Inertgasatmosphäre nach Schlenk-Technik durchgeführt [127].

Das als Inertgas verwendete Argon 4.6 wurde mit Hilfe des BASF-Katalysators R 3-11 von Sauerstoffspuren befreit und durch Molsieb Linde 4 Å getrocknet.

4.1.2. Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit den Geräten DPX-300 und AV-600 der Firma Bruker aufgenommen. Die Substanzen wurden dabei in deuterierten Lösungsmitteln gelöst und die chemischen Verschiebungen über das Restprotonensignal bzw. das ^{13}C -Signal des Lösungsmittels gegen Tetramethylsilan als externe Referenz bestimmt. Im Falle der ^{31}P -NMR-Spektren diente 85%ige Phosphorsäure und im Falle der ^{19}F -NMR-Spektren diente Bortrifluorid-diethylether-Komplex als externe Referenz [128]. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm und die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Die Multiplizitäten wurden nach 1. Ordnung ausgewertet [129].

Gaschromatographie

Gaschromatographische Trennungen wurden mit den folgenden Einstellungen durchgeführt:

Säule	HP-5MS (5% Phenylmethylsiloxan, 30 m x 320 μm x 0.25 μm)
Trägergas	Helium
Flow	2 ml/min
Verdampfertemperatur	250 °C
Split-Verhältnis	30/1

Detektor	Flammenionisationsdetektor
----------	----------------------------

GC-MS-Messungen

GC-MS-Messungen wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie die GC-Messungen. Die massenspektrometrische Analyse erfolgte mit dem Quadropol-Spektrometer 5973 der Firma Hewlett-Packard (EI, 70 eV). Es werden signifikante Signale mit einer relativen Intensität von $\geq 5\%$ und $m/z \geq 50$ angegeben.

Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden POLYGRAM SIL G/UV₂₅₄ Fertigfolien der Firma Macherey und Nagel mit einer Kieselgel-Schicht von 0.2 mm verwendet.

4.2. Synthese- und Arbeitsvorschriften

4.2.1. Reinigung und Trocknung von Lösungsmitteln und Reagenzien [130]

Diethylether	Erhitzen zum Rückfluss über Natrium/Benzophenon-Ketylradikal und Destillation unter Argon.
Tetrahydrofuran	Erhitzen zum Rückfluss über Natrium/Benzophenon-Ketylradikal und Destillation unter Argon.
<i>n</i> -Pentan	Erhitzen zum Rückfluss über Calciumhydrid und Destillation unter Argon.
Toluol	Erhitzen zum Rückfluss über Natrium/Benzophenon-Ketylradikal und Destillation unter Argon.
Dichlormethan	Erhitzen zum Rückfluss über Calciumhydrid und Destillation unter Argon.
1,2-Dichlorethan	Erhitzen zum Rückfluss über Calciumhydrid und Destillation unter Argon.
Acetonitril	Erhitzen zum Rückfluss über Calciumhydrid und Destillation unter Argon.
Allylbromid	Erhitzen zum Rückfluss über Calciumhydrid und Destillation unter Argon.

4.2.2. Präparative Säulenchromatographie [131]

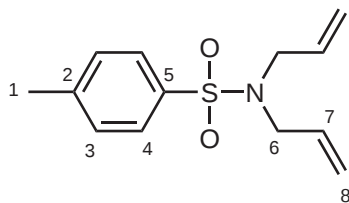
Für die Präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck mit einer Korngröße von 0.040-0.063 nm verwendet. Für die chromatographische Aufreinigung von Liganden wurde das Kieselgel unter vermindertem Druck mittels einer Öldiffusionspumpe für mindestens 3 d getrocknet.

4.2.3. Nach Literaturangaben hergestellte Verbindungen

Dichloro-(η^4 -1,5-cyclooctadienyl)-palladium	Referenz [132]
(η^4 -1,5-Cyclooctadienyl)-chloromethylpalladium	Referenz [133]
η^2 -Ethen-(–)-Diop-platin	Referenz [134]
Nickel-(η^3 -allyl)-(η^4 -1,5-cyclooctadienyl)-hexafluorophosphat	Referenz [88]
Nickel-(η^3 -allyl)-(η^4 -1,5-cyclooctadienyl)-hexafluoroarsenat	Referenz [88]
<i>trans</i> -Bis-(μ -acetato)-bis-[<i>o</i> -(bis- <i>o</i> -tolylphosphino)-benzyl]-dipalladium(II) (78)	Referenz [99]
Thexylboran	Referenz [124]
9-BBN	Referenz [124]

4.2.4. Synthese der Substrate

Darstellung von *N,N*-Diallyltosylamid (**29**)



1.94 g Diallylamin (20 mmol) werden in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 2.77 ml Triethylamin (20 mmol) versetzt. Die Lösung wird mit einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und es werden 3.81 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (20 mmol) zugegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach 20-minütigem Rühren bei 0 °C wird das Eisbad entfernt. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel mit Hilfe einer Drehschieberpumpe unter vermindertem Druck entfernt. Der weiße Rückstand wird mit 100 ml Dichlormethan versetzt und die resultierende Lösung mit 2 x 75 ml ges. wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie 2 x 50 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten

wässrigen Phasen werden mit 100 ml Dichlormethan reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt. Das Produkt bleibt als gelbe Flüssigkeit zurück und wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

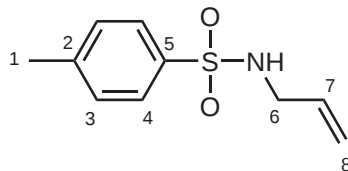
Ausbeute: 4.64 g (18.5 mmol, 92%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.42 (s, 3H, H-1), 3.81 (d, 3J = 6.4 Hz, 4H, H-6), 5.15 (dm, 3J = 13.2 Hz, 4H, H-8 + H-8'), 5.62 (ddt, 3J = 9.8 Hz, 3J = 17.3 Hz, 3J = 6.4 Hz, 2H, H-7), 7.31 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H, H-3), 7.72 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.5 (C-1), 49.3 (C-6), 119.0 (C-8), 127.1 (C-3), 129.7 (C-4), 132.6 (C-7), 137.4 (C-2), 143.3 (C-5) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 251 (M^+ , 18%), 224 (13%), 222 (16%), 207 (16%), 155 (23%), 149 (13%), 139 (13%), 108 (13%), 96 (52%), 95 (19%), 94 (25%), 92 (24%), 91 (100%), 89 (14%), 82 (19%), 81 (12%), 73 (27%), 71 (11%), 69 (33%), 68 (22%), 67 (30%), 65 (28%), 63 (12%), 57 (13%), 56 (11%), 55 (21%).

Darstellung von *N*-Allyltosylamid



10.0 g Allylamin (0.175 mol, 13.1 ml) werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 17.7 g Triethylamin (0.175 mol, 24.3 ml) versetzt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und es werden 33.4 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (0.175 mol) hinzugegeben. Es wird 20 h gerührt, anschließend 100 ml Wasser hinzugegeben und die Mischung mit 3 x 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt. Das Produkt bleibt als gelbe Flüssigkeit zurück und wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Ausbeute: 33.1 g (156 mmol, 89%)

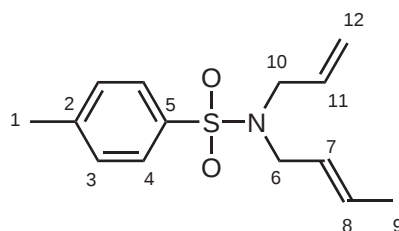
^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.36 (s, 3H, H-1), 3.52 (tt, 3J = 6.0 Hz,

$^4J = 1.5$ Hz, 2H, H-6), 4.44 (bs, 1H, NH), 5.03 (dq, $^3J = 10.2$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, H-8_(E)), 5.10 (dq, $^3J = 17.0$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H, H-8_(Z)), 5.65 (ddt, $^3J = 10.2$ Hz, $^3J = 17.0$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, 2H, H-7), 7.25 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, H-3), 7.69 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.5$ (C-1), 45.8 (C-6), 117.7 (C-8), 127.2 (C-3), 129.7 (C-4), 133.0 (C-7), 136.9 (C-2), 143.5 (C-5) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 211 (M^+ , 2%), 155 (23%), 147 (10%), 146 (9%), 92 (23%), 91 (100%), 65 (28%), 56 (41%).

Darstellung von *trans*-*N*-Allyl-*N*-crotyltosylamid (85)



2.00 g *N*-Allyltosylamid (9.47 mmol) werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und zu einer Suspension von 0.499 g Natriumhydrid (20.8 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 15 Min. werden 0.857 g *trans*-Crotylchlorid (9.47 mmol, 0.92 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden 20 ml Wasser hinzugegeben und die Mischung mit 3 x 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (*n*-Pentan/Ethylacetat : 16/1) gereinigt.

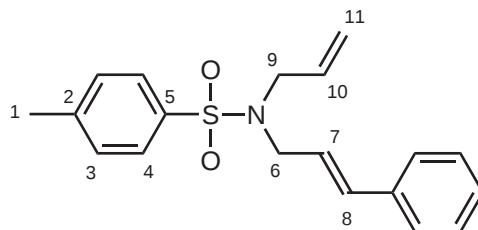
Ausbeute: 2.1 g (7.9 mmol, 84%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.65$ (dq, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 3H, H-9), 2.45 (s, 3H, H-1), 3.76 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, H-6), 3.81 (d, $^3J = 6.3$ Hz, 2H, H-10), 5.11-5.19 (kb, 2H, H-12 + H-12'), 5.19-5.31 (kb, 1H, H-7), 5.50-5.75 (kb, 2H, H-8 + H-11), 7.31 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, H-3), 7.72 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.6$ (C-9), 21.5 (C-1), 48.7 (C-6), 49.0 (C-10), 118.6 (C-12), 125.2 (C-7), 127.2 (C-4), 129.6 (C-3), 130.6 (C-8), 132.9 (C-11), 137.6 (C-2), 143.1 (C-5) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 265 (M^+ , 5%), 250 (9%), 222 (12%), 210 (11%), 184 (11%), 155 (50%), 110 (60%), 94 (38%), 91 (100%), 68 (21%), 65 (25%), 55 (32%).

Darstellung von *trans*-*N*-Allyl-*N*-cinnamyltosylamid (87)



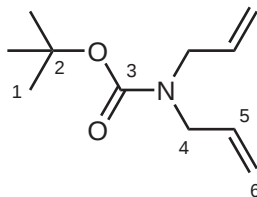
2.00 g *N*-Allyltosylamid (9.47 mmol) werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und zu einer Suspension von 0.499 g Natriumhydrid (20.8 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 15 Min. werden 2.24 g Cinnamylbromid (11.4 mmol, 1.68 ml) zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 h gerührt. Anschließend werden 20 ml Wasser hinzugegeben und die Mischung mit 3 x 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (*n*-Pentan/Ethylacetat : 10/1) gereinigt.

Ausbeute: 2.13 g (6.53 mmol, 69%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.46 (s, 3H, H-1), 3.88 (d, 3J = 6.4 Hz, 2H, H-9), 3.99 (d, 3J = 6.7 Hz, 2H, H-6), 5.14-5.25 (kb, 2H, H-11 + H-11'), 5.69 (ddt, 3J = 6.4 Hz, 3J = 9.8 Hz (*cis*), 3J = 17.3 Hz (*trans*), 1H, H-10), 5.96 (dt, 3J = 6.7 Hz, 3J = 15.8 Hz, 1H, H-7), 6.44 (d, 3J = 15.8 Hz, 1H, H-8), 7.24-7.35 (kb, 5H, H-3 + H_{Ph}), 7.76 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 21.5 (C-1), 48.9 (C-6), 49.5 (C-9), 119.0 (C-11), 123.8 (C-7), 126.4 (C_{Ph}), 127.3 (C-4), 127.9 ($C_{Ph,p}$), 128.6 (C_{Ph}), 129.7 (C-3), 132.8 (C-10), 134.0 (C-8), 136.3 ($C_{Ph,ipso}$), 137.5 (C-2), 143.3 (C-5) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 327 (M^+ , 4%), 222 (11%), 173 (14%), 172 (93%), 171 (34%), 170 (100%), 155 (13%), 130 (34%), 129 (19%), 117 (65%), 115 (59%), 91 (98%), 68 (25%), 65 (21%).

Darstellung von *tert*-Butyldiallylcarbamat (111)

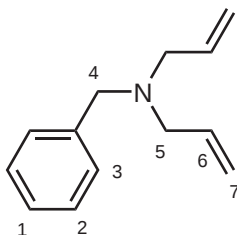
10.0 g Diallylamin (0.103 mol, 12.7 ml) werden in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit 20.8 g Triethylamin (0.206 mol, 28.5 ml) und 1.26 g Dimethylaminopyridin (0.0103 mol) versetzt. Danach wird 27.1 g Di-(*tert*-butyl)-dicarbonat (0.124 mol), gelöst in 80 ml Dichlormethan, zuge tropft. Es ist Gasentwicklung und eine leichte Erwärmung festzustellen. Nach 20 h rühren werden 50 ml 0.01 M wässrige Chlorwasserstofflösung hinzugegeben. Anschließend wird mit 50 ml ges. wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und die organische Phase mit 3 x 50 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingeeengt. Das gelbliche Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation gereinigt und fällt als farblose klare Flüssigkeit an.

Ausbeute: 18.7 g (94.8 mmol, 92%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.39 (s, 9H, H-1), 3.74 (bs, 4H, H-4), 5.04 (m, 4H, H-6 + H-6'), 5.69 (m, 2H, H-5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 28.4 (C-1), 48.7 (C-4), 79.6 (C-2), 134.0 (C-6), 155.4 (C-5), 178.3 (C-3) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 197 (M^+ , 1%), 141 (37%), 126 (14%), 124 (12%), 96 (7%), 82 (20%), 70 (11%), 68 (17%), 57 (100%), 56 (15%).

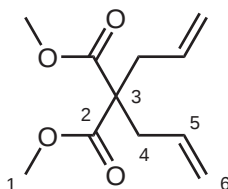
Darstellung von *N,N,N*-Diallylbenzylamin (68)

1.94 g Diallylamin (20 mmol, 4.47 ml) werden in 40 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und mit 3.42 g Benzylchlorid (20 mmol, 2.38 ml) sowie 3.47 ml Triethylamin (25 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 50 ml Dichlormethan versetzt. Die Lösung wird mit 3 x 50 ml ges. wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 3 x 50 ml Wasser extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 100 ml Dichlormethan reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt bleibt als gelbe Flüssigkeit zurück und wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Ausbeute: 3.30 g (17.6 mmol, 88%)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.00 (d, 3J = 6.3 Hz, 4H, H-5), 3.49 (s, 2H, H-4), 5.10 (dm, 3J = 13.7 Hz, 4H, H-7 + H-7'), 5.79 (ddt, 3J = 9.9 Hz, 3J = 17.4 Hz, 3J = 6.4 Hz, 2H, H-6), 7.13 - 7.35 (kb, 5H, H_{Ph}) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 187 (M^+ , 18%), 186 (8%), 160 (28%), 146 (8%), 110 (14%), 96 (13%), 92 (11%), 91 (100%), 65 (18%).

Darstellung von Dimethyldiallylmalonat (25)

3.00 g Dimethyldiallylmalonat (17.4 mmol, 2.80 ml) werden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und zu einer Suspension von 835 mg Natriumhydrid (34.8 mmol) in 10 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend werden 2.42 g Allylbromid (20 mmol, 1.70 ml), gelöst in 5 ml Tetrahydrofuran,

tropfenweise hinzugeben und die Reaktionsmischung für 14 h unter Rückfluß gekocht. Darauf folgend werden 10 ml Wasser zugegeben, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit 3 x 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml Wasser reextrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Produkt bleibt als leicht gelbliche klare Flüssigkeit zurück und wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

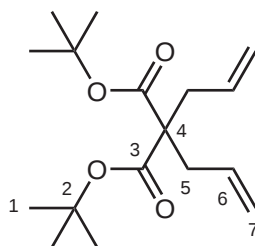
Ausbeute: 3.04 g (14.3 mmol, 80%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.57 (dt, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.1 Hz, 4H, H-4), 3.65 (s, 6H, H-1), 4.99 - 5.08 (kb, 4H, H-6 + H-6'), 5.58 (ddt, 3J = 7.4 Hz, 3J = 9.7 Hz (*cis*), 3J = 17.1 Hz (*trans*), 2H, H-5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 36.9 (C-4), 52.4 (C-1), 57.6 (C-3), 119.5 (C-6), 132.5 (C-5), 171.2 (C-3) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 181 (3%), 171 (17%), 153 (11%), 152 (25%), 139 (100%), 121 (18%), 93 (73%), 92 (19%), 91 (40%), 80 (28%), 79 (25%), 77 (30%), 71 (21%), 59 (34%).

Darstellung von Di-*tert*-butyldiallylmalonat (60)



5.00 g Malonsäure-di-*tert*-butylester (23.1 mmol, 5.18 ml) und 5.80 g Allylbromid (47.9 mmol, 4.14 ml) werden in 60 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C mit 25 ml *n*-Butyllithium (2 M in Cyclohexan, 50 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 14 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird eine Probe entnommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert. Zeigt das Spektrum noch Edukt oder monosubstituiertes Produkt, so wird ein zweites Mal deprotoniert und unter Rückfluß gekocht. Zeigt das Spektrum überwiegend das gewünschte Produkt, so wird die gesamte Lösung mit 60 ml Wasser versetzt, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit 2 x 20 ml Diethylether

extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml Wasser reextrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt. Der feste Rückstand wird bei -20°C aus Methanol umkristallisiert, wobei das Produkt als weißer kristalliner Feststoff anfällt.

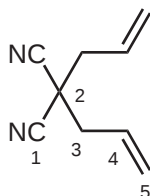
Ausbeute: 2.94 g (9.93 mmol, 43%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.38 (s, 9H, H-1), 2.49 (dt, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.1 Hz, 4H, H-5), 4.99 - 5.09 (kb, 4H, H-7 + H-7'), 5.58 (ddt, 3J = 7.5 Hz, 3J = 10.2 Hz (*cis*), 3J = 17.0 Hz (*trans*), 2H, H-6) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.9 (C-1), 36.5 (C-5), 57.6 (C-4), 81.2 (C-2), 118.8 (C-7), 132.6 (C-6), 170.0 (C-3) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 240 (3%), 223 (14%), 185 (16%), 184 (80%), 167 (35%), 166 (46%), 149 (32%), 143 (51%), 142 (26%), 140 (32%), 138 (34%), 125 (48%), 123 (25%), 95 (19%), 93 (93%), 91 (10%), 80 (46%), 79 (30%), 67 (10%), 57 (100%).

Darstellung von Diallylmalonitril (66)



2.88 g Malonitril (43.6 mmol) und 10.9 g Allylbromid (90.1 mmol, 7.79 ml) werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei 0°C zu einer Suspension von 2.40 g Natriumhydrid (100 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran getropft. Es wird 1 h bei 0°C gerührt und dann für 14 h refluxiert. Die Reaktionsmischung wird zunächst mit 40 ml Wasser und dann mit 50 ml Dichlormethan versetzt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird mit 2 x 20 ml Wasser extrahiert und die vereinigten wässrigen Phasen mit 2 x 20 ml Dichlormethan reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mittels Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt. Das Produkt wird bei -20°C aus Methanol umkristallisiert.

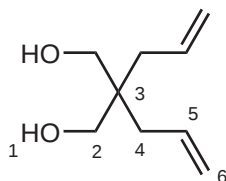
Ausbeute: 3.51 g (24.0 mmol, 55%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.61 (dt, 3J = 7.2 Hz, 4J = 1.1 Hz, 4H, H-3), 5.29 - 5.41 (kb, 4H, H-5 + H-5'), 5.82 (ddt, 3J = 7.2 Hz, 3J = 10.2 Hz (*cis*), 3J = 17.3 Hz (*trans*), 2H, H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 37.3 (C-2), 40.8 (C-3), 114.9 (C-1), 123.3 (C-5), 128.5 (C-4) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 146 (M^+ , 9%), 145 (41%), 131 (15%), 119 (64%), 118 (40%), 106 (24%), 105 (100%), 104 (30%), 93 (16%), 91 (29%), 80 (12%), 79 (46%), 78 (39%), 77 (34%), 76 (29%), 75 (18%), 68 (92%), 67 (40%), 66 (15%), 65 (24%), 64 (24%), 63 (20%), 55 (24%), 53 (27%), 52 (76%), 51 (71%), 50 (32%).

Darstellung von 4,4-Bis-(hydroxymethyl)-1,6-heptadien (62)



2.77 g Lithiumaluminiumhydrid (73.0 mmol) werden in 30 ml Diethylether suspendiert und bei 0 °C tropfenweise mit 2.92 g Diethyldiallylmalonat (12.1 mmol, 2.94 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 12 h gerührt, wobei man die Temperatur auf Raumtemperatur ansteigen läßt. Anschließend werden langsam 20 ml Wasser hinzugegeben, die Mischung mit 5 ml 4 M Salzsäure angesäuert und filtriert. Der Filterkuchen wird mit 30 ml Diethylether ausgekocht und die wässrige Phase wird mit 3 x 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organische Phasen mit 10 ml Wasser reextrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mittels Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt. Das Produkt bleibt als viskose klare Flüssigkeit zurück und wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Ausbeute: 1.40 g (8.96 mmol, 74%)

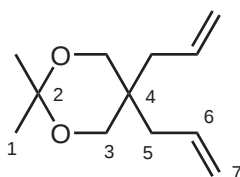
^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.02 (dt, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.3 Hz, 4H, H-4), 2.08 (bs, 2H, H-1), 3.52 (s, 4H, H-2), 5.00 - 5.09 (kb, 4H, H-6 + H-6'), 5.78 (ddt, 3J = 7.6 Hz, 3J = 10.9 Hz (*cis*), 3J = 17.8 Hz (*trans*), 2H, H-5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 36.2 (C-4), 42.1 (C-3), 68.3 (C-2),

118.2 (C-6), 133.9 (C-5) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 125 (53%), 107 (19%), 105 (17%), 95 (15%), 93 (18%), 91 (19%), 83 (26%), 79 (46%), 69 (18%), 67 (54%), 57 (30%), 55 (100%), 53 (28%).

Darstellung von 5,5-Diallyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (48)



490 mg 4,4-Bis-(hydroxymethyl)-1,6-heptadien (**62**) (3.14 mmol) werden in 4 ml Aceton gelöst und mit 1.33 g Trimethylorthoformiat (12.5 mmol, 1.37 ml) versetzt. Fünf Tropfen konz. Schwefelsäure werden hinzugegeben und die Lösung für 4 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden 10 ml Dichlormethan hinzugegeben und die Mischung mit 10 ml ges. wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Brine gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mittels Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Produkt bleibt als gelbe Flüssigkeit zurück und wird säulenchromatographisch (*n*-Pentan/MTBE : 20/1) gereinigt.

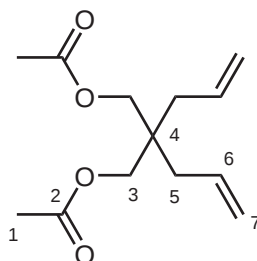
Ausbeute: 422 mg (2.15 mmol, 68%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.44 (s, 6H, H-1), 2.16 (dt, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.1 Hz, 4H, H-5), 3.60 (s, 4H, H-3), 5.08 - 5.16 (kb, 4H, H-7 + H-7'), 5.81 (ddt, 3J = 7.5 Hz, 3J = 11.7 Hz (*cis*), 3J = 18.1 Hz (*trans*), 2H, H-6) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 24.0 (C-1), 35.5 (C-4), 36.8 (C-5), 67.2 (C-3), 98.0 (C-2), 118.3 (C-7), 133.4 (C-6) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 182 (14%), 181 (100%), 93 (73%), 91 (24%), 80 (23%), 79 (73%), 77 (23%), 67 (47%), 59 (27%), 55 (14%).

Darstellung von 4,4-Bis-(acetoxymethyl)-1,6-heptadien (64)



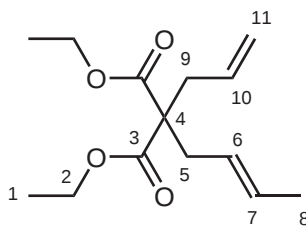
800 mg 4,4-Bis-(hydroxymethyl)-1,6-heptadien (5.12 mmol) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit 1.45 g Essigsäureanhydrid (14.2 mmol, 1.34 ml), 1.11 g Triethylamin (11.0 mmol, 1.52 ml) und 90 mg 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (0.88 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 10 ml Methanol und 50 ml Diethylether hinzugegeben. Es wird mit 20 ml 1 M Salzsäure, mit 20 ml ges. wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie mit 2 x 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mittels Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingengt. Das Produkt bleibt als klare Flüssigkeit zurück und wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Ausbeute: 973 mg (4.05 mmol, 79%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.99 (s, 6H, H-1), 2.04 (dt, 3J = 7.5 Hz, 4J = 0.9 Hz, 4H, H-5), 2.08 (bs, 2H, H-1), 3.87 (s, 4H, H-3), 4.97 - 5.08 (kb, 4H, H-7 + H-7'), 5.78 (ddt, 3J = 7.6 Hz, 3J = 10.2 Hz (*cis*), 3J = 17.6 Hz (*trans*), 2H, H-6) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 20.9 (C-1), 36.2 (C-5), 40.0 (C-4), 65.9 (C-3), 119.1 (C-7), 132.2 (C-6), 170.9 (C-2) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 138 (16%), 120 (41%), 107 (14%), 105 (58%), 97 (46%), 95 (14%), 93 (23%), 92 (72%), 91 (58%), 79 (100%), 78 (27%), 77 (16%), 67 (30%), 55 (28%), 53 (19%).

Darstellung von *trans*-Diethylallyl-(but-2-enyl)-malonat (70)

10.0 g Allyldiethylmalonat (50.0 mmol, 10.8 ml) werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit 37.0 ml *n*-Butyllithium (1.5 M in Hexan, 55.0 mmol) versetzt. Anschließend werden 4.53 g *trans*-Crotylchlorid (50.0 mmol, 4.88 ml), gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 14 h unter Rückfluß gekocht, wobei die gelbe Färbung einem weißen Niederschlag weicht.

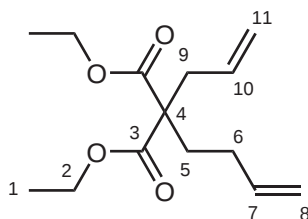
Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml Dichlormethan versetzt, mit 3 x 30 ml Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Produkt wird mittels Kugelrohrdestillation gereinigt und fällt als klare, farblose Flüssigkeit an.

Ausbeute: 9.18 g (36.1 mmol, 72%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.17 (t, 3J = 7.2 Hz, 6H, H-1), 1.57 (ddd, 3J = 6.4 Hz, 4J = 1.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, 3H, H-8), 2.49 (dt, 3J = 7.2 Hz, 4J = 1.1 Hz, 2H, H-5), 2.55 (dt, 3J = 7.2 Hz, 4J = 1.1 Hz, 2H, H-9), 4.11 (q, 3J = 7.2 Hz, 4H, H-2), 4.98 - 5.08 (kb, 2H, H-11 + H-11'), 5.19 (m, 1H, H-6), 5.44 (m, 1H, H-7), 5.51 - 5.67 (kb, 1H, H-10) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.1 (C-1), 18.0 (C-8), 35.5 (C-5), 36.7 (C-9), 57.5 (C-4), 61.1 (C-2), 118.9 (C-11), 124.6 (C-6), 129.8 (C-7), 132.5 (C-10) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 254 (M^+ , 1%), 213 (64%), 180 (23%), 168 (15%), 167 (100%), 162 (25%), 153 (22%), 137 (16%), 135 (23%), 125 (16%), 121 (60%), 95 (35%), 93 (24%), 91 (28%), 79 (48%), 77 (23%), 55 (39%).

Darstellung von Diethylallyl-(but-3-enyl)-malonat (72)

2.0 g Allyldiethylmalonat (10.0 mmol, 1.98 ml) werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei -0°C zu einer Suspension von 0.48 g Natriumhydrid (20.0 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschließend werden 1.62 g 4-Brom-1-buten (12.0 mmol, 1.22 ml), gelöst in 5 ml Tetrahydrofuran, zugetropft. Die Suspension wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und für 12 h unter Rückfluß gekocht, wobei ein weißer Niederschlag entsteht.

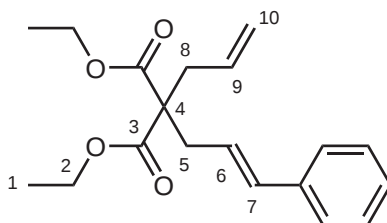
Die Reaktionsmischung wird mit 30 ml Diethylether versetzt, mit 2 x 20 ml Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Produkt wird mittels Kugelrohrdestillation gereinigt und fällt als klare, farblose Flüssigkeit an.

Ausbeute: 2.06 g (8.10 mmol, 81%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.19 (t, 3J = 7.2 Hz, 6H, H-1), 1.90 (d, 3J = 3.0 Hz, 4H, H-5 + H-6), 2.59 (dt, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.1 Hz, 2H, H-9), 4.12 (q, 3J = 7.2 Hz, 4H, H-2), 4.92 (m, 2H, H-8 + H-8'), 5.03 (m, 2H, H-11 + H-11'), 5.58 (ddt, 3J = 7.3 Hz, 3J = 10.1 Hz (*cis*), 3J = 17.3 Hz (*trans*), 1H, H-10), 5.70 (m, 1H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.1 (C-1), 28.2 (C-6), 31.4 (C-5), 37.0 (H-9), 57.1 (C-4), 61.2 (C-2), 115.0 (C-8), 119.0 (C-11), 132.4 (C-10), 137.6 (C-7) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 200 (43%), 181 (8%), 180 (9%), 154 (12%), 153 (10%), 139 (15%), 135 (14%), 108 (100%), 107 (23%), 79 (20%), 67 (25%).

Darstellung von *trans*-Diethyl-2-cinnamyl-2-allylmalonat (73)

10.0 g Allyldiethylmalonat (50.0 mmol, 10.8 ml) werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei -20°C tropfenweise mit 37.0 ml *n*-Butyllithium (1.5 M in Hexan, 55.0 mmol) versetzt. Anschließend werden 9.85 g *trans*-Cinnamylbromid (50.0 mmol, 7.39 ml), gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 14 h unter Rückfluß gekocht, wobei die gelbe Färbung einem weißen Niederschlag weicht.

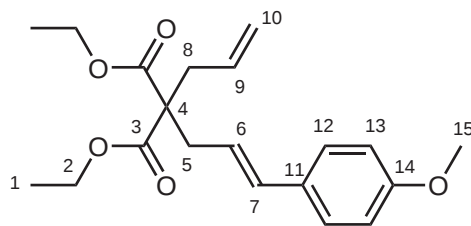
Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml Dichlormethan versetzt, mit 3 x 30 ml Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck eingengt. Das Produkt wird mittels Kugelrohrdestillation gereinigt und fällt als klare, farblose, viskose Flüssigkeit an.

Ausbeute: 14.4 g (45.5 mmol, 91%)

^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3): δ = 1.26 (t, 3J = 7.2 Hz, 6H, H-1), 2.71 (bd, 3J = 7.5 Hz, 2H, H-8), 2.81 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 0.9 Hz, 2H, H-5), 4.21 (q, 3J = 7.2 Hz, 4H, H-2), 5.13-5.18 (kb, 2H, H-10 + H-10'), 5.72 (ddt, 3J = 7.3 Hz, 3J = 10.3 Hz (*cis*), 3J = 17.1 Hz (*trans*), 1H, H-9), 6.07 (dt, 3J = 7.7 Hz, 3J = 15.5 Hz, 1H, H-6), 6.46 (d, 3J = 15.5 Hz, 1H, H-7), 7.22 (t, 3J = 7.1 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{Ph},p}$), 7.31 (m, 4H, $\text{H}_{\text{Ph},o+m}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (C-1), 36.4 (C-5), 37.4 (C-8), 57.9 (C-4), 61.5 (C-2), 119.4 (C-10), 124.2 (C-6), 126.4 ($\text{C}_{\text{Ph},o}$), 127.6 ($\text{C}_{\text{Ph},p}$), 128.7 ($\text{C}_{\text{Ph},m}$), 132.6 (C-9), 134.2 (C-7), 137.3 ($\text{C}_{\text{Ph},ipso}$), 170.9 (C-3) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 316 (M^+ , 6%), 275 (25%), 243 (8%), 230 (13%), 229 (80%), 183 (15%), 169 (26%), 141 (15%), 129 (23%), 128 (21%), 117 (100%), 116 (19%), 115 (95%), 105 (27%), 91 (51%).

Darstellung von *trans*-Diethyl-2-(4-methoxycinnamyl)-2-allylmalonat (75)

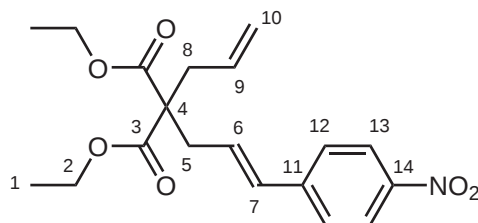
17.6 mg Palladium(II)-acetat (0.0784 mmol) werden in 30 ml Dimethylacetamid suspendiert. Anschließend werden 1.88 g Diethyldiallylmalonat (7.84 mmol, 1.89 ml), 1.46 g 4-Bromanisol (7.84 mmol, 0.98 ml), 3 Spatelspitzen Tetra-*n*-butylammoniumbromid und 2.07 g Kaliumcarbonat (15.0 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 3 d bei 120 °C gerührt, daraufhin mit 15 ml Wasser versetzt und mit 3 x 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck eingengt. Mittels Drehschieberpumpe wird eventuell noch vorhandenes Dimethylacetamid abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Pentan/Ethylacetat : 10/1) gereinigt. Das Produkt fällt als farblose klare Flüssigkeit an.

Ausbeute: 1.21 g (3.46 mmol, 41%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.17 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H, H-1), 2.61 (bd, 3J = 7.4 Hz, 2H, H-8), 2.69 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.0 Hz, 2H, H-5), 3.73 (s, 3H, H-15), 4.12 (q, 3J = 7.1 Hz, 4H, H-2), 4.99-5.14 (kb, 2H, H-10 + H-10'), 5.63 (ddt, 3J = 7.5 Hz, 3J = 10.5 Hz (*cis*), 3J = 16.5 Hz (*trans*), 1H, H-9), 5.81 (dt, 3J = 7.5 Hz, 3J = 15.5 Hz, 1H, H-6), 6.31 (d, 3J = 15.5 Hz, 1H, H-7), 6.75 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, H-13), 7.18 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H, H-12) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.2 (C-1), 36.2 (C-5), 37.1 (C-8), 55.3 (C-15), 57.7 (C-4), 61.3 (C-2), 113.9 (C-13), 119.2 (C-10), 121.6 (C-6), 127.4 (C-12), 130.0 (C-11), 132.5 (C-9), 133.4 (C-7), 159.1 (C-14), 170.9 (C-3) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 346 (M^+ , 4%), 259 (21%), 199 (8%), 173 (10%), 199 (21%), 147 (100%), 134 (95%), 121 (29%), 91 (15%).

Darstellung von *trans*-Diethyl-2-(4-nitrocinnamyl)-2-allylmalonat (77)

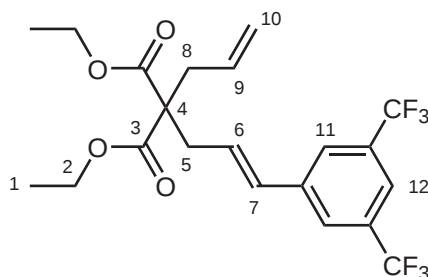
79.0 mg **78** (0.0832 mmol) werden in 20 ml Dimethylacetamid gelöst. Die gelbe Lösung wird 10 Min. mit Hilfe einer Drehschieberpumpe entgast und anschließend mit Argon geflutet. 2.07 g 4-Iodnitrobenzol (8.32 mmol) und 1.50 g Natriumacetat (18.3 mmol) sowie 2.00 g Diethyldiallylmalonat (8.32 mmol, 2.01 ml) und 3 Spatelspitzen Tetra-*n*-butylammoniumbromid werden hinzugegeben. Die Reaktion wird für 3 d bei 130 °C gerührt, daraufhin mit 10 ml Wasser versetzt und mit 3 x 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck eingeeengt. Mittels Drehschieberpumpe wird eventuell noch vorhandenes Dimethylacetamid abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Pentan/Ethylacetat : 10/1) gereinigt. Das Produkt fällt als gelber Feststoff an.

Ausbeute: 1.64 g (4.54 mmol, 55%)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 6H, H-1), 2.71 (bd, ³*J* = 7.3 Hz, 2H, H-8), 2.84 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 0.9 Hz, 2H, H-5), 4.22 (q, ³*J* = 7.1 Hz, 4H, H-2), 5.11-5.21 (kb, 2H, H-10 + H-10'), 5.70 (ddt, ³*J* = 7.3 Hz, ³*J* = 10.6 Hz (*cis*), ³*J* = 17.4 Hz (*trans*), 1H, H-9), 6.31 (dt, ³*J* = 7.3 Hz, ³*J* = 15.8 Hz, 1H, H-6), 6.52 (d, ³*J* = 15.8 Hz, 1H, H-7), 7.46 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, H-12), 8.17 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 2H, H-13) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (C-1), 36.5 (C-5), 37.5 (C-8), 57.5 (C-4), 61.5 (C-2), 119.6 (C-10), 124.0 (C-13), 126.7 (C-12), 129.7 (C-6), 131.9 (C-7), 132.1 (C-9), 143.4 (C-11), 146.8 (C-14), 170.6 (C-3) ppm.

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) = 361 (M⁺, 4%), 320 (23%), 288 (13%), 287 (14%), 274 (78%), 246 (15%), 214 (19%), 199 (12%), 168 (16%), 167 (16%), 160 (16%), 153 (21%), 126 (30%), 116 (100%), 115 (54%).

Darstellung von *trans*-Diethyl-2-[3,5-bis-(trifluormethyl)-cinnamyl]-2-allylmalonat (**80**)

79.0 mg **78** (0.0832 mmol) werden in 20 ml Dimethylacetamid gelöst. Die gelbe Lösung wird 10 Min. mit Hilfe einer Drehschieberpumpe entgast und anschließend mit Argon geflutet. 2.48 g 3,5-Bis-(trifluormethyl)-brombenzol (8.46 mmol) und 1.50 g Natriumacetat (18.3 mmol) sowie 2.03 g Diethyldiallylmalonat (8.46 mmol, 2.04 ml) und 3 Spatelspitzen Tetra-*n*-butylammoniumbromid werden hinzugegeben. Die Reaktion wird für 3 d bei 130 °C gerührt, daraufhin mit 10 ml Wasser versetzt und mit 3 x 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck eingengt. Mittels Drehschieberpumpe wird eventuell noch vorhandenes Dimethylacetamid abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Pentan/Ethylacetat : 12/1) gereinigt. Das Produkt fällt als farblose klare Flüssigkeit an.

Ausbeute: 1.43 g (3.13 mmol, 37%)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 6H, H-1), 2.63 (bd, ³*J* = 7.2 Hz, 2H, H-8), 2.75 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz, 2H, H-5), 4.14 (q, ³*J* = 7.2 Hz, 4H, H-2), 5.03-5.15 (kb, 2H, H-10 + H-10'), 5.62 (ddt, ³*J* = 7.6 Hz, ³*J* = 9.7 Hz (*cis*), ³*J* = 17.4 Hz (*trans*), 1H, H-9), 6.19 (dt, ³*J* = 7.4 Hz, ³*J* = 15.8 Hz, 1H, H-6), 6.43 (d, ³*J* = 15.8 Hz, 1H, H-7), 7.56-7.70 (kb, 3H, H_{Ar}) ppm.

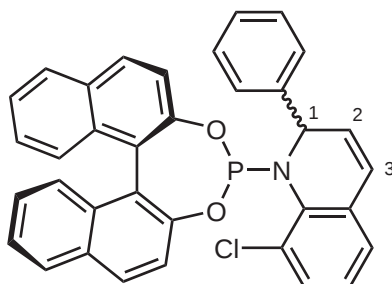
¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (C-1), 36.3 (C-5), 37.5 (C-8), 57.4 (C-4), 61.5 (C-2), 119.6 (C-10), 120.9 (C-12), 125.9 (C-11), 128.9 (C-6), 131.2 (C-7), 132.0 (C-9), 170.6 (C-3) ppm.¹

MS (EI): *m/z* (relative Intensität) = 452 (M⁺, 4%), 412 (6%), 411 (32%), 378 (8%), 366 (14%), 365 (100%), 305 (33%), 253 (48%), 251 (25%), 229 (23%), 227 (40%), 164 (12%), 79 (13%).

¹Ips- und CF₃-Kohlenstoffsignale wurden aufgrund zu geringer Peakhöhe nicht beobachtet.

4.2.5. Synthese der Liganden

Darstellung von 2-Phenyl-8-chlor-1-(3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']-dinaphthalin-4-yl)-1,2-dihydrochinolin (94)



2.30 g (*R*)- β -Binaphthol (8.00 mmol) werden mit 4 ml Trichlorphosphan versetzt und 15 Min. gerührt. Daraufhin werden 3 Tropfen *N*-Methyl-2-pyrrolidinon hinzugegeben und die Suspension zum Sieden erhitzt bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird das überschüssige Trichlorphosphan unter vermindertem Druck abdestilliert. Der zurückbleibende weiße schaumartige Feststoff wird zweimal mit je 10 ml Toluol versetzt und unter vermindertem Druck wieder vom Lösungsmittel befreit und dann in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst.

Desweiteren werden in einem zweiten Reaktionsansatz 1.31 g 8-Chlorchinolin (8.00 mmol, 1.02 ml) in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei -70°C tropfenweise mit 5.3 ml Phenyllithium (1.5 M in Cyclohexan/Diethylether, 8.0 mmol) versetzt. Der weiße Feststoff aus dem ersten Ansatz wird in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei -70°C tropfenweise mit der Lösung von 8-Chlorchinolin/Phenyllithium versetzt. Es wird noch 1 h bei -70°C und dann 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe einer Drehschieberpumpe unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Einengen des Filtrates unter vermindertem Druck mit einer Drehschieberpumpe führt zum gewünschten Produkt in einer Diastereomerenmischung von 1:1.

Ausbeute: 4.05 g (7.21 mmol, 91%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 133.9, 142.2$ ppm.

Diastereomerentrennung von 94

1.76 g 2-Phenyl-8-chlor-1-(3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']-dinaphthalin-4-yl)-1,2-dihydrochinolin (3.17 mmol) werden säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.040-0.063 μm), $h=12$ cm, $\phi=3$ cm, *n*-Pentan/Tetrahydrofuran : 10/1) getrennt.

1. Fraktion: (R_a, R_c)-Diastereomer**Ausbeute:** 476 mg (0.856 mmol, 27%)

^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3): δ = 5.23 (dd, 3J = 6.4 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1H, H-1), 6.23 (dd, 3J = 9.3 Hz, 3J = 6.4 Hz, 1H, H-2), 6.46 (d, 3J = 9.3 Hz, 1H, H-3), 7.01-7.06 (kb, 3H, H_{Ar}), 7.08 (t, 3J = 7.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.11 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.24-7.29 (kb, 3H, H_{Ar}), 7.30-7.41 (kb, 4H, H_{Ar}), 7.44 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.48-7.52 (kb, 3H, H_{Ar}), 7.57 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.84 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.99 (d, 3J = 8.1 Hz, 1H, H_{Ar}), 8.04 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, H_{Ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3): δ = 52.6 (C-1), 122.1 (C_{Ar}), 122.2 (C_{Ar}), 122.3 (C_{Ar}), 123.8 (C-3), 124.3 (C_{Ar}), 124.8 (C_{Ar}), 124.9 (C_{Ar}), 125.2 (C_{Ar}), 125.6 (C_{Ar}), 125.8 (C_{Ar}), 126.1 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 127.2 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 130.7 (C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 131.2 (2 x C_{Ar}), 131.7 (C_{Ar}), 131.8 (C-2), 132.5 (C_{Ar}), 133.0 (C_{Ar}), 136.1 (C_{Ar}), 136.2 (C_{Ar}), 141.8 (C_{Ar}), 149.0 (C_{Ar}), 149.1 (C_{Ar}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (242 MHz, CDCl_3): δ = 143.2 ppm.

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ = 658, 695, 715, 750, 791, 803, 822, 884, 948, 982, 1011, 1030, 1065, 1144, 1155, 1191, 1201, 1226, 1304, 1326, 1443, 1457, 1493, 1506, 1590, 2853, 2926, 2961, 3026, 3057 cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 286 (2%), 241 (20%), 240 (17%), 239 (58%), 238 (21%), 203 (9%), 202 (6%), 165 (32%), 164 (14%), 163 (100%), 162 (6%), 128 (53%), 127 (26%), 102 (10%), 101 (12%), 88 (5%), 77 (7%), 75 (9%).

2. Fraktion: (R_a, S_c)-Diastereomer

Ausbeute: 370 mg (0.666 mmol, 21%)

^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl_3): δ = 5.01 (dd, 3J = 5.8 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1H, H-1), 6.08 (dd, 3J = 9.5 Hz, 3J = 5.8 Hz, 1H, H-2), 6.81 (d, 3J = 9.5 Hz, 1H, H-3), 6.99 (d, 3J = 7.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.05-7.08 (kb, 2H, H_{Ar}), 7.12 (t, 3J = 7.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.22-7.31 (kb, 2H, H_{Ar}), 7.39-7.46 (kb, 4H, H_{Ar}), 7.48 (d, 3J = 8.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.73 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.92-7.98 (m, 4H, H_{Ar}), 8.05 (d, 3J = 8.8 Hz, 1H, H_{Ar}) ppm.

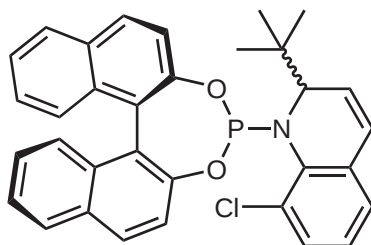
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CDCl_3): δ = 52.2 (C-1), 122.4 (C_{Ar}), 122.5 (C_{Ar}), 123.6 (C_{Ar}), 125.0 (C_{Ar}), 125.1 (C_{Ar}), 125.2 (C_{Ar}), 125.3 (C_{Ar}), 125.6 (C_{Ar}), 126.3 (C_{Ar}), 126.4 (C-3), 127.3 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 127.9 (C_{Ar}), 128.1 (C_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 129.2 (C_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 129.9 (C_{Ar}), 130.9 (C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 131.1 (C_{Ar}), 131.5 (C-2), 131.9 (C_{Ar}), 132.0 (C_{Ar}), 132.1 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 139.8 (C_{Ar}), 148.6 (C_{Ar}), 149.2 (C_{Ar}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (242 MHz, CDCl_3): δ = 133.9 ppm.

IR-Spektrum (KBr): $\tilde{\nu}$ = 682, 696, 715, 749, 767, 791, 801, 823, 887, 949, 982, 999, 1065, 1144, 1155, 1191, 1201, 1224, 1326, 1432, 1446, 1459, 1506, 1590, 1617, 2855, 2869, 2927, 2967, 3057 cm^{-1} .

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 239 (1%), 91 (3%), 73 (5%), 72 (100%), 71 (89%).

Darstellung von 2-*tert*-Butyl-8-chlor-1-(3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']-dinaphthalin-4-yl)-1,2-dihydrochinolin (117)



2.30 g (*R*)- β -Binaphthol (8.00 mmol) werden mit 4 ml Trichlorphosphan versetzt und 15 Min. gerührt. Daraufhin werden 3 Tropfen *N*-Methyl-2-pyrrolidinon hinzugegeben und die Suspension zum Sieden erhitzt bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird das überschüssige Trichlorphosphan unter vermindertem Druck abdestilliert. Der zurückbleibende weiße schaumartige Feststoff wird zweimal mit je 10 ml Toluol versetzt und unter vermindertem Druck wieder vom Lösungsmittel befreit und dann in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst.

Desweiteren werden in einem zweiten Reaktionsansatz 1.31 g 8-Chlorchinolin (8.00 mmol, 1.02 ml) in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei -70°C tropfenweise mit 4.7 ml *tert*-Butyllithium (1.7 M in Pentan, 8.0 mmol) versetzt. Der weiße Feststoff aus dem ersten Ansatz wird in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei -70°C tropfenweise mit der dunkelroten Lösung von 8-Chlorchinolin/*tert*-Butyllithium versetzt. Es wird noch 1 h bei -70°C und dann 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe einer Drehschieberpumpe unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und über Celite filtriert. Einengen des Filtrates unter vermindertem Druck mit einer Drehschieberpumpe führt zum gewünschten Produkt in einer Diastereomerenmischung von 1:1.

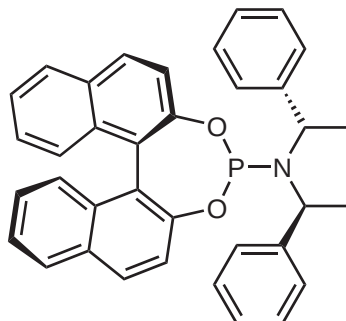
Ausbeute: 3.56 g (6.64 mmol, 83%)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.0, 141.5$ ppm.

Diastereomerentrennung von 117

Eine Trennung der Diastereomere konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.

Darstellung von (*R_a*,*S_c*,*S_c*)-*N,N*-bis-(α -methylbenzyl)-*N*-(3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']-dinaphthalin-4-yl)-amin ((*R_a*,*S_c*,*S_c*)-14)



2.30 g (*R*)- β -Binaphthol (8.00 mmol) werden mit 4 ml Trichlorphosphan versetzt und 15 Min. gerührt. Daraufhin werden 3 Tropfen *N*-Methyl-2-pyrrolidinon hinzugegeben und die Suspension zum Sieden erhitzt bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird das überschüssige Trichlorphosphan unter vermindertem Druck abdestilliert. Der zurückbleibende weiße schaumartige Feststoff wird zweimal mit je 10 ml Toluol versetzt und unter vermindertem Druck wieder vom Lösungsmittel befreit und dann in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst.

Desweiteren werden in einem zweiten Reaktionsansatz 1.80 g *S,S*-(-)-Bis-(α -methylbenzyl)-amin (8.00 mmol), gelöst in 30 ml Tetrahydrofuran, bei -78°C mit 5.80 ml *n*-Butyllithium (1.3 M in Hexan, 8.00 mmol) versetzt.

Die so erhaltene orange-rote Lösung wird bei -30°C zum ersten Ansatz getropft. Nach 16 h Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in 70 ml Dichlormethan aufgenommen und über eine mit Celite präparierte G4-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wird auf etwa 10 ml eingengt, mit 40 ml *n*-Pentan überschichtet und 4 d bei -20°C gelagert. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und ihre Reinheit mittels ^{31}P - und ^1H -NMR überprüft.

Sollten noch Verunreinigungen vorhanden sein, so wird das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel 60 (0.040-0.063 μm), *n*-Pentan/Dichlormethan : 6/1) gereinigt.

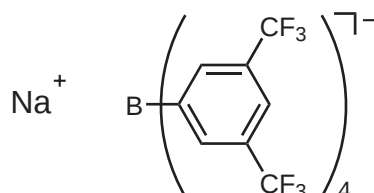
Ausbeute: 2.72 g (5.04 mmol, 63%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.64 (d, 3J = 7.2 Hz, 6H, CH_3), 4.42 (dq, $^3J_{\text{H-P}}$ = 11.7 Hz, 3J = 7.2 Hz, 2H, CHCH_3), 7.03 (bs, 10H, H_{Ph}), 7.14 (m, 2H, H_{Naph}), 7.20 (d, 3J = 7.9 Hz, 1H, H_{Naph}), 7.30 (m, 2H, H_{Naph}), 7.34 (t, 3J = 9.0 Hz, 2H, H_{Naph}), 7.51 (d, 3J = 9.4 Hz, 1H, H_{Naph}), 7.82 (dm, 3J = 9.0 Hz, 2H, H_{Naph}), 7.86 (d, 3J = 9.0 Hz, 2H, H_{Naph}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121 MHz, CDCl_3): δ = 145.4 ppm.

4.2.6. Synthese der Salze schwach koordinierender Anionen

Darstellung von Natrium-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-pheny)-borat

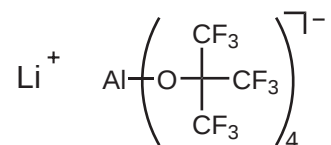


5.1 g Magnesiumspäne (0.21 mol) werden vorgelegt und unter vermindertem Druck (mittels Drehschieberpumpe) für 30 Min. mit einer Heißluftpistole stark erhitzt. Anschließend werden 200 ml Diethylether hinzugegeben, sowie unter starkem Rühren 50 g 3,5-Bis-(trifluormethyl)-brombenzol (0.17 mol), gelöst in 100 ml Diethylether, zugetropft. Es wird zunächst langsam zugetropft, bis die Reaktionsmischung anfängt zu sieden. Danach wird die Tropfgeschwindigkeit so eingestellt, daß die Reaktionsmischung ständig gelinde siedet. Nachdem die gesamte Lösung zugetropft ist, wird noch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden 3.4 g Natriumtetrafluoroborat (0.03 mmol) hinzugegeben und es wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung dunkelbraun färbt. Im Anschluß daran wird die dunkle Suspension zu einer wässrigen Kaliumcarbonat-Lösung (100 g in 1 l Wasser) gegeben, die Mischung über einen Faltenfilter filtriert und der Filterkuchen mit 100 ml Diethylether gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit 4 x 100 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit Aktivkohle versetzt. Die Suspension wird für 30 Min. gerührt, anschließend über Celite filtriert und unter vermindertem Druck mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingeeengt. Der Rückstand, ein gelb-brauner Feststoff, wird mit Dichlormethan (0 °C) gewaschen bis er weiß ist.

Ausbeute: 10.1 g (0.114 mol, 67%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): $\delta = 7.58$ (bs, 4H, $\text{H}_{\text{Ar},p}$), 7.79 (bs, 8H, $\text{H}_{\text{Ar},o}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (282 MHz, Tetrahydrofuran- d_8): $\delta = -63.4$ ppm.

Darstellung von Lithium-tetrakis-(perfluor-*tert*-butoxy)-aluminat

Zunächst wird Lithiumaluminiumhydrid gereinigt, indem es in Diethylether suspendiert, alle unlöslichen Bestandteile abfiltriert und unter vermindertem Druck eingeeengt wird. Nach trocknen des Rückstandes für 3 h bei 80 °C unter vermindertem Druck mit Hilfe einer Drehschieberpumpe fällt LiAlH₄ als weißes Pulver an.

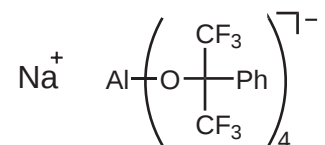
117 mg Lithiumaluminiumhydrid (3.1 mmol) werden in 12 ml Toluol suspendiert und 3.00 g Perfluor-*tert*-butanol (12.7 mmol, 1.77 ml), gelöst in 6 ml Toluol, werden bei 0 °C hinzuge tropft. Die Suspension wird für 24 h zum Rückfluß erhitzt, wobei Gasentwicklung zu sehen ist und sich der überwiegende Anteil löst. Anschließend wird die Lösung für 12 h bei –20 °C gelagert, wobei weiße Kristalle ausfallen, die isoliert werden. In Tetrahydrofuran werden sie wieder gelöst, die Lösung wird über Celite filtriert und unter vermindertem Druck mittels Drehschieberpumpe bis zur Trockene eingeeengt. Es wird ein ¹H- und ein ¹⁹F-NMR-Spektrum angefertigt. Enthält das Produkt noch Spuren des Alkohols, kann er durch Waschen mit *n*-Pentan entfernt werden.

Ausbeute: 2.20 g (2.26 mmol, 71%)

¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = –.

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 121.2 (q, ¹J(C,F) = 292.6 Hz, CF₃) ppm.

¹⁹F{¹H}-NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl₃): δ = –75.6 ppm.

Darstellung von Natrium-tetrakis-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-phenyl-2-propoxy)-aluminat

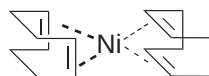
740 mg Natriumtetraethylaluminat (4.45 mmol) werden in 50 ml Toluol suspendiert und tropfenweise mit 4.64 g 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-phenyl-2-propanol (19.0 mmol, 3.20 ml), gelöst in 10 ml Toluol, versetzt. Es wird 12 h unter Rückfluß gekocht und im Anschluß daran das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der weiße Rückstand wird aus Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 3.16 g (3.09 mmol, 65%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, Tetrahydrofuran-d₈): δ = 7.43 (bs, 12H, H_{ar}), 7.80 (bs, 8H, H_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, Tetrahydrofuran-d₈): δ = 123.8 (q, $^1J(\text{C},\text{F})$ = 290.6 Hz, CF_3), 126.9 (C_{Ph}), 127.6 (C_{Ph}), 128.0 (C_{Ph}), 135.7 ($\text{C}_{Ph,ipso}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (282 MHz, Tetrahydrofuran-d₈): δ = -75.3 ppm.

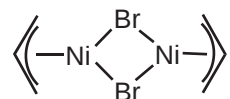
4.2.7. Synthese der Komplexverbindungen**Darstellung von Bis-(η^4 -1,5-cyclooctadienyl)-nickel (59)**

Zunächst werden bei -70 °C 5 ml 1,3-Butadien einkondensiert. In einem zweiten Schlenk-Kolben werden 9.54 g Bis-(acetylacetonato)-nickel (37.1 mmol) bei -20 °C in 30 ml Toluol suspendiert. Zu der grünen Suspension werden 22.7 ml 1,5-Cyclooctadien (185 mmol) und 5 ml 1,3-Butadien gegeben (die Zugabe des 1,3-Butadiens erfolgt durch Schütten, da es in einer Spritze schnell wieder gasförmig wird, $K_p(1,3\text{-Butadien}) = -4.5$ °C). Mit Hilfe eines Tropftrichters werden 20 ml Triethylaluminium (25 Gew.-% in Toluol) bei einer Temperatur von -20 °C unter starkem Rühren zugetropft. Es wird 5 h gerührt, wobei man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Hierbei färbt sich die Lösung dunkel und es fällt ein gelber

feinkristalliner Feststoff aus. Bei -20°C wird der gelbe Feststoff über eine G4-Fritte abfiltriert und mit 20 ml Toluol (Aceton/Trockeneis-gekühlt) und 20 ml Diethylether (Aceton/Trockeneis-gekühlt) gewaschen. Der Feststoff wird in einen Schlenk-Kolben überführt und gründlich (ca. 3 h) mittels einer Drehschieberpumpe unter vermindertem Druck getrocknet. Die Mutterlauge wird über Nacht bei -20°C gelagert, wobei nochmals Produkt auskristallisiert. Das Produkt fällt als leuchtend gelber kristalliner Feststoff an und wird ohne weitere Analyse eingesetzt.

Ausbeute: 8.95 g (33.0 mmol, 89%)

Darstellung von Nickel-(η^3 -allyl)-bromid-dimer (57)



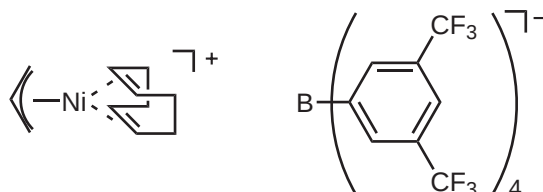
2.48 g Bis-(1,5-cyclooctadienyl)-nickel (9.15 mmol) werden in 35 ml Diethylether suspendiert und bei -70°C werden 1.16 g Allylbromid (9.61 mmol, 0.83 ml) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei dieser Temperatur und 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird über eine G4-Fritte filtriert und das Filtrat 24 h bei -78°C gelagert. Es fallen dunkelrote Kristalle aus, die mit Hilfe einer Tauchheberfritte isoliert werden. Eventuell auftretendes hellbraunes Pulver wird mit 3 x 3 ml *n*-Pentan (Aceton/Trockeneis-gekühlt) gewaschen. Die Produktkristalle werden mit Hilfe einer Drehschieberpumpe unter vermindertem Druck von Lösungsmittelresten befreit.

Ausbeute: 1.12 g (3.11 mmol, 68%)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, Benzol- d_6): $\delta = 1.73$ (d, $^3J = 13.2$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{allyl},\text{trans}}$), 2.85 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{allyl},\text{cis}}$), 4.86 (sept., $^3J = 6.4$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{allyl},\text{central}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, Benzol- d_6): $\delta = 55.9$ (C_{allyl}), 105.2 ($\text{C}_{\text{allyl},\text{central}}$) ppm.

Darstellung von Nickel-(η^3 -allyl)-(1,5-cyclooctadienyl)-tetrakis-{3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl}-borat (56)



96.4 mg Nickel-(η^3 -allyl)-bromid-dimer (0.268 mmol) werden in 10 ml Diethylether gelöst, bei -20°C mit 232 mg 1,5-Cyclooctadien (2.15 mmol, 0.15 ml) und tropfenweise mit 499 mg Natrium-tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat (0.563 mmol), gelöst in 5 ml Diethylether, versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 2.5 h bei -20°C und für 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Filtration über Celite werden alle flüchtigen Bestandteile mittels Drehschieberpumpe unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird in 10 ml Dichlormethan gelöst und nochmals über Celite filtriert, der Rückstand wird wieder eingeeengt und aus Diethylether/*n*-Pentan umkristallisiert. Das gewünschte Produkt fällt in Form von roten Kristallen an.

Ausbeute: 419 mg (0.391 mmol, 73%)

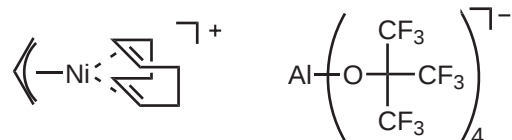
^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.48$ (dm, 4H, $\text{CH}_{2,\text{cod}}^{\text{A}}$), 2.78 (dm, 4H, $\text{CH}_{2,\text{cod}}^{\text{B}}$), 3.07 (d, $^3J = 14.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{allyl},\text{trans}}$), 4.52 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{allyl},\text{cis}}$), 5.81 (bs, 2H, CH_{cod}), 6.00 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{cod}} + \text{CH}_{\text{allyl},\text{central}}$), 7.59 (bs, 4H, H_{ar}), 7.74 (bs, 8H, H_{ar}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 29.2$ (C_{cod}), 30.0 (C_{cod}), 74.4 (C_{allyl}), 114.1 (C_{cod}), 114.3 (C_{cod}), 117.6 (C_{Ar}), 124.4 ($\text{C}_{\text{allyl},\text{central}}$), 124.7 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 272.7$ Hz, CF_3), 129.1 (q, $^2J(\text{C},\text{F}) = 31.4$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CF}_3$), 135.0 (C_{Ar}), 161.9 (q, $^1J(\text{C},\text{B}) = 49.7$ Hz, $\text{C}_{\text{Ar},\text{ipso}}$)² ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (564 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -62.9$ ppm.

Röntgenstrukturanalyse: siehe Anhang A.

²Es wird nur die Kopplung zu ^{11}B ($I=3/2$) beobachtet. Die Intensität der Signale mit ^{10}B -Kopplung ($I=3$) ist zu gering.

Darstellung von**Nickel-(η^3 -allyl)-(1,5-cyclooctadienyl)-tetrakis-(perfluor-*tert*-butoxy)-aluminat**

201 mg Nickel-(η^3 -allyl)-bromid-dimer (0.559 mmol) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, bei -20°C mit 484 mg 1,5-Cyclooctadien (4.48 mmol, 0.32 ml) und tropfenweise mit 1.20 g Lithium-tetrakis-(perfluor-*tert*-butoxy)-aluminat (1.23 mmol), gelöst in 15 ml Dichlormethan, versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 2 h bei -20°C und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Filtration über Celite werden alle flüchtigen Bestandteile mittels Drehschieberpumpe unter vermindertem Druck abdestilliert. Umkristallisieren des Rückstandes aus Dichlormethan/*n*-Pentan führt zum gewünschten Produkt, das als gelbes Pulver anfällt.

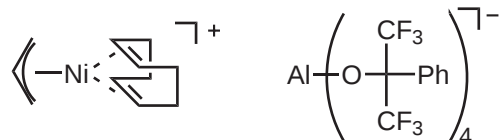
Ausbeute: 1.08 g (0.917 mmol, 82%)

^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.54$ (bd, 4H, $\text{CH}_{2,\text{cod}}^{\text{A}}$), 2.82 (bd, 4H, $\text{CH}_{2,\text{cod}}^{\text{B}}$), 3.13 (d, $^3J = 14.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{allyl},\text{trans}}$), 4.58 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{allyl},\text{cis}}$), 5.85 (bs, 2H, CH_{cod}), 6.05 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{cod}} + \text{CH}_{\text{allyl},\text{central}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 29.3$ (C_{cod}), 30.1 (C_{cod}), 74.4 (C_{allyl}), 114.1 (C_{cod}), 114.3 (C_{cod}), 121.6 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 292.5$ Hz, CF_3), 124.7 ($\text{C}_{\text{allyl},\text{central}}$) ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (564 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -77.4$ ppm.

Darstellung von Nickel-(η^3 -allyl)-(1,5-cyclooctadienyl)-tetrakis-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-phenyl-2-propoxy)-aluminat



235 mg Nickel-(η^3 -allyl)-bromid-dimer (0.654 mmol) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, bei -20°C mit 519 mg 1,5-Cyclooctadien (4.80 mmol, 0.35 ml) und tropfenweise mit 1.34 g Natrium-tetrakis-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-phenyl-2-propoxy)-aluminat (1.31 mmol), gelöst in 15 ml Dichlormethan, versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 2 h bei -20°C und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Filtration über Celite werden alle flüchtigen Bestandteile mittels Drehschieberpumpe unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit 2 x 5 ml Diethylether gewaschen und anschließend aus Dichlormethan/*n*-Pentan umkristallisiert. Das gewünschte Produkt fällt als gelbes Pulver an.

Ausbeute: 1.25 g (1.03 mmol, 79%)

^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.45 (bd, 4H, $\text{CH}_{2,\text{cod}}^{\text{A}}$), 2.75 (bd, 4H, $\text{CH}_{2,\text{cod}}^{\text{B}}$), 3.00 (d, 3J = 14.5 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{allyl},\text{trans}}$), 4.45 (d, 3J = 6.9 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{allyl},\text{cis}}$), 5.75 (bs, 2H, CH_{cod}), 5.94 (m, 3H, CH_{cod} + $\text{CH}_{\text{allyl},\text{central}}$), 7.20 (bs, 8H, H_{Ph}), 7.31 (bs, 4H, H_{Ph}), 7.88 (bs, 8H, H_{Ph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (150 MHz, CD_2Cl_2): δ = 29.2 (C_{cod}), 30.0 (C_{cod}), 74.5 (C_{allyl}), 114.0 (C_{cod}), 114.2 (C_{cod}), 124.0 (q, $^1J(\text{C},\text{F})$ = 291.0 Hz, CF_3), 124.4 ($\text{C}_{\text{allyl},\text{central}}$), 127.5 (C_{Ph}), 128.1 (C_{Phr}), 128.6 (C_{Ph}), 135.4 ($\text{C}_{\text{Ph},\text{ipso}}$), ppm.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (564 MHz, CD_2Cl_2): δ = -74.8 ppm.

4.2.8. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Cycloisomerisierungs-Reaktionen

Eine Lösung des Liganden (0.03 mmol P) in 2.5 ml Dichlormethan wird zu einer Lösung des Nickelprecursors (0.03 mmol Ni) in 2.5 ml Dichlormethan gegeben und 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Substrat (6 mmol) und, wenn nötig, der Aktivator hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird nun für die gewünschte Reaktionszeit gerührt und im Anschluß daran wird durch versetzen mit einer wässrigen Ammoniak-Lösung die Reaktion gestoppt. Die

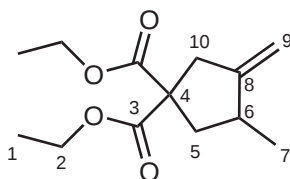
organische Phase wird mit 3 x 2 ml Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mittels GC und ggf. GC-MS analysiert.

Für eine Analyse mit chiraler HPLC wird das chlorierte Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt über Kieselgel filtriert (*n*-Hexan/2-Propanol : 8/2).

Modifikationen dieser Vorschrift: siehe Kapitel 2. Übersicht zu den für die *ee*-Bestimmung verwendeten Methoden: siehe Kapitel 2.6.

4.2.9. Charakterisierung der Cycloisomerisierungs-Produkte

3-Methyl-4-methylencyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (33)

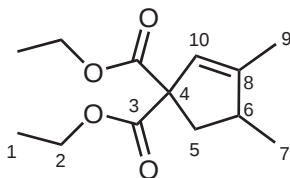


¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (d, 3J = 6.4 Hz, 3H, H-7), 1.17 (t, 3J = 7.2 Hz, 6H, H-1), 1.68 (dd, 2J = 15.1 Hz, 3J = 13.6 Hz, 1H, H^A-5), 2.47 (m, 1H, H-6), 2.50 (m, 1H, H^B-5), 2.86 (dm, 2J = 16.9 Hz, 1H, H^A-10), 2.98 (dm, 2J = 16.9 Hz, 1H, H^B-10), 4.11 (q, 3J = 7.2 Hz, 4H, H-2), 4.73 (q, 4J = 2.3 Hz, 1H, H-9), 4.83 (q, 4J = 2.3 Hz, 1H, H-9') ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 (C-1), 18.0 (C-7), 37.2 (C-6), 40.6 (C-10), 42.2 (C-5), 58.5 (C-4), 61.8 (C-2), 61.9 (C-2'), 105.6 (C-9), 153.1 (C-8), 172.5 (C-3), 172.7 (C-3') ppm.

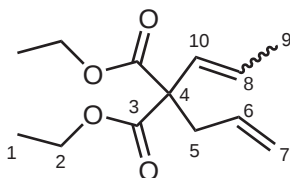
MS (EI): *m/z* (relative Intensität) = 240 (M⁺, 4%), 195 (12%), 167 (14%), 166 (84%), 137 (18%), 121 (15%), 93 (100%), 92 (22%), 91 (24%), 79 (22%), 77 (22%).

Trennbedingungen chirale HPLC: Chiracel OJ-H, *T* = 20 °C, *n*-Heptan/2-Propanol : 99.975/0.025, Fluß = 0.5 ml/min, λ = 203 nm.

3,4-Dimethylcyclopent-2-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (34)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.06$ (d, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, H-7), 1.16 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6H, H-1), 1.65 (s, 3H, C-9), 1.88 (m, 1H, H^A -5), 2.65 (m, 2H, H^B -5 + C-6), 4.09 (q, $^3J = 6.5$, 4H, H-2), 5.32 (s, 1H, C-10) ppm.

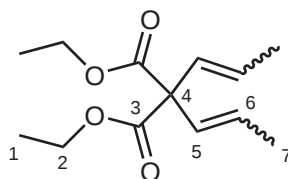
MS (EI): m/z (relative Intensität) = 240 (M^+ , 14%), 167 (76%), 166 (100%), 139 (18%), 121 (22%), 111 (15%), 107 (17%), 95 (29%), 94 (19%), 93 (89%), 91 (21%), 79 (35%), 77 (34%).

4,4-Diethylcarboxy-1,5-heptadien (54)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17$ (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6H, H-1), 1.67 (dd, $^3J = 6.4$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 3H, H-9), 2.70 (dt, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, 2H, H-5), 4.10 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, H-2), 5.05 (m, 2H, H-7 + H-7'), 5.58 (m, 2H, H-6 + H-8), 5.81 (dm, 2H, $^3J = 15.8$ Hz, H-10) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 240 (M^+ , 1%), 199 (66%), 171 (26%), 167 (80%), 166 (23%), 143 (27%), 125 (77%), 111 (25%), 95 (40%), 93 (100%), 91 (28%), 79 (46%), 77 (42%), 67 (30%).

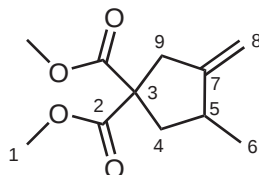
4,4-Diethylcarboxy-2,5-heptadien (55)



^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12$ (d, $^3J = 7.2$ Hz, 6H, H-1), 1.68 (d, $^3J = 6.4$ Hz, 6H, H-7), 4.12 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, H-2), 5.48 (m, 2H, H-6), 5.81 (dm, 2H, $^3J = 15.9$ Hz, H-5) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 240 (M^+ , 8%), 168 (13%), 167 (82%), 166 (11%), 139 (12%), 121 (15%), 111 (19%), 95 (33%), 94 (12%), 93 (100%), 91 (12%), 81 (11%), 79 (21%), 77 (18%), 67 (16%).

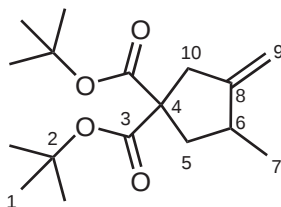
3-Methyl-4-methylcyclopentan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (27)



^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ (d, $^3J = 6.2$ Hz, 3H, H-6), 1.69 (dd, $^2J = 15.1$ Hz, $^3J = 13.4$ Hz, 1H, H^A -4), 2.49 (m, 1H, H-5), 2.51 (m, 1H, H^B -4), 2.87 (dm, $^2J = 17.0$ Hz, 1H, H^A -9), 3.00 (dm, $^2J = 17.0$ Hz, 1H, H^B -9), 3.65 (s, 6H, H-1), 4.74 (q, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, H-8), 4.84 (q, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, H-8') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.0$ (C-6), 37.3 (C-5), 40.6 (C-9), 42.2 (C-4), 52.7 (C-1), 52.8 (C-1'), 57.7 (C-3), 105.7 (C-8), 153.1 (C-7), 172.3 (C-2), 172.5 (C-2') ppm.

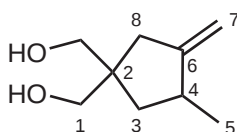
MS (EI): m/z (relative Intensität) = 212 (M^+ , 1%), 181 (6%), 153 (13%), 152 (76%), 151 (10%), 137 (8%), 121 (13%), 93 (100%), 92 (24%), 91 (29%), 79 (14%), 77 (28%), 59 (13%).

3-Methyl-4-methylencyclopentan-1,1-dicarbonsäuredi-*tert*-butylester (61)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.02 (d, 3J = 6.4 Hz, 3H, H-7), 1.37 (s, 9H, H-1), 1.68 (m, 1H, H^A -5), 2.37 (m, 1H, H-6), 2.50 (m, 1H, H^B -5), 2.72 (ddd, 2J = 17.0 Hz, 4J = 2.3 Hz, 4J = 2.3 Hz, 1H, H^A -10), 2.96 (dm, 2J = 17.0 Hz, 1H, H^B -10), 4.71 (q, 4J = 2.3 Hz, 1H, H-9), 4.81 (q, 4J = 2.3 Hz, 1H, H-9') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 27.8 (C-1), 37.2 (C-6), 40.3 (C-10), 41.9 (C-5), 59.4 (C-2), 81.1 (C-4), 104.9 (C-9), 154.0 (C-8), 171.1 (C-3) ppm.

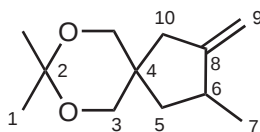
MS (EI): m/z (relative Intensität) = 297 (M^+ , 1%), 240 (4%), 223 (6%), 184 (42%), 167 (19%), 166 (13%), 140 (12%), 139 (14%), 138 (99%), 93 (20%), 91 (8%), 79 (19%), 77 (12%), 57 (100%).

1,1-Bis-(hydroxymehtyl)-3-methyl-4-methylencyclopentan (63)

^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.02 (d, 3J = 6.7 Hz, 3H, H-5), 1.89 (dd, 2J = 13.1 Hz, 3J = 8.3 Hz, 1H, H^A -3), 2.10 (m, 1H, H^B -3), 2.14 (dm, 2J = 16.4 Hz, 1H, H^A -8), 2.23 (dm, 2J = 16.4 Hz, 1H, H^B -8), 2.36 - 2.58 (kb, 1H, H-4), 3.56 (m, 4H, H-1), 4.71 (q, 4J = 2.2 Hz, 1H, H-7), 4.83 (q, 4J = 2.0 Hz, 1H, H-7') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 18.6 (C-5), 36.5 (C-4), 39.1 (C-8), 39.8 (C-3), 42.6 (C-2), 69.1 (C-1), 71.4 (C-1'), 105.1 (C-7), 155.5 (C-6) ppm.

3,8,8-Trimethyl-4-methylen-7,9-dioxa-spiro[4.5]decan (49)

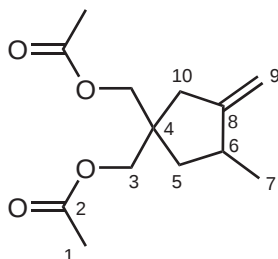


^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.01$ (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, H-7), 1.35 (s, 3H, H-1), 1.36 (s, 3H, H-1'), 1.92 (dd, $^2J = 13.1$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, H^A -5), 2.10 (m, 1H, H^B -5), 2.18 (dm, $^2J = 16.6$ Hz, 1H, H^A -10), 2.33 (dm, $^2J = 16.6$ Hz, 1H, H^B -10), 2.44 (m, 1H, H-6), 3.55 (m, 4H, H-3), 4.71 (q, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, H-9), 4.83 (q, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, H-9') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.7$ (C-7), 23.4 (C-1), 24.3 (C-1'), 36.4 (C-6), 39.6 (C-10), 40.6 (C-5), 41.4 (C-4), 68.4 (C-3), 69.6 (C-3'), 97.8 (C-2), 105.3 (C-9), 155.3 (C-8) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 180 (1%), 121 (11%), 120 (100%), 107 (24%), 105 (66%), 93 (10%), 92 (16%), 91 (30%), 79 (13%), 77 (9%).

1,1-Bis-(acetoxymehtyl)-3-methyl-4-methylencycloptan (65)

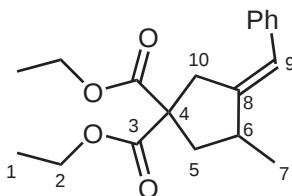


^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.02$ (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, H-7), 1.84 (dd, $^2J = 13.1$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz, 1H, H^A -5), 1.98 (bs, 6H, H-1), 2.09 (bs, 1H, H^B -5), 2.23 (bs, 2H, H-10), 2.52 (m, 1H, H-6), 3.90 (m, 4H, H-3), 4.73 (q, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, H-9), 4.80 (q, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, H-9') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.7$ (C-7), 20.9 (C-1), 20.9 (C-1'), 36.4 (C-6), 39.4 (C-10), 40.1 (C-5), 41.5 (C-4), 66.2 (C-3), 68.0 (C-3'), 105.2 (C-9), 154.5 (C-8), 171.3 (C-2) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 182 (14%), 181 (100%), 121 (52%), 108 (18%), 93 (89%), 91 (30%), 79 (35%), 77 (21%).

(*E*)-3-Benzyliden-4-methylcyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (74)

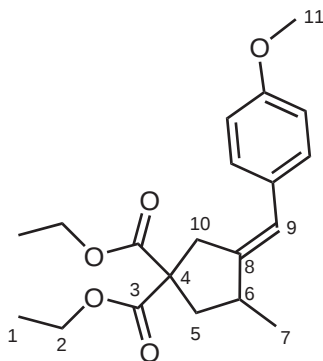


^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.12 - 1.23 (kb, 9H, H-1 + H-7), 1.69 (dd, 2J = 12.4 Hz, 3J = 11.3 Hz, 1H, H^A-5), 2.52 (ddd, 2J = 12.4 Hz, 3J = 7.2 Hz, 4J = 1.1 Hz, 1H, H^B-5), 2.70 (m, 1H, H-6), 3.12 (dm, 2J = 17.5 Hz, 1H, H^A-10), 3.29 (dm, 2J = 17.5 Hz, 1H, H^B-10), 4.11 (q, 3J = 7.2 Hz, 4H, H-2), 6.15 (q, 4J = 2.4 Hz, 1H, H-9), 7.17 - 7.27 (kb, 5H, H_{Ph}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (C-7), 18.4 (C-1), 38.9 (C-10), 39.1 (C-6), 41.4 (C-5), 61.4 (C-4), 61.6 (C-2), 121.5 (C-9), 126.2 (C_{Ph,p}), 128.2 + 128.3 (C_{Ph,o+m}), 138.0 (C_{Ph,ipso}), 146.4 (C-8), 171.8 + 171.9 (C-3) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 316 (M⁺, 21%), 243 (21%), 242 (89%), 213 (16%), 169 (100%), 153 (20%), 128 (16%), 91 (43%).

(*E*)-3-(4-Methoxybenzylidene)-4-methylcyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (83)

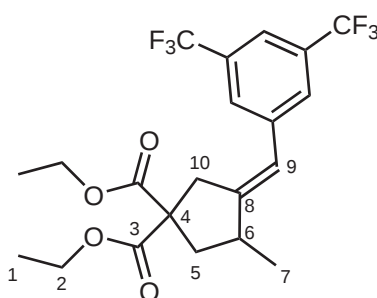


^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.08 - 1.24 (kb, 9H, H-1 + H-7), 1.67 (dd, 2J = 12.4 Hz, 3J = 11.3 Hz, 1H, H^A-5), 2.50 (m, 1H, H^B-5), 2.70 (m, 1H, H-6), 3.10 (dm, 2J =

17.7 Hz, 1H, H^A -10), 3.27 (dm, $^2J = 17.7$ Hz, 1H, H^B -10), 3.75 (m, 3H, H-11), 4.11 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, H-2), 6.09 (q, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, H-9), 6.62-6.83 (kb, 2H, H_{Ar}), 7.12-7.22 (kb, 2H, H_{Ar}) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 347 (M^+ , 10%), 346 (M^+ , 46%), 273 (22%), 272 (100%), 255 (22%), 200 (22%), 199 (99%), 184 (11%), 121 (84%), 91 (7%).

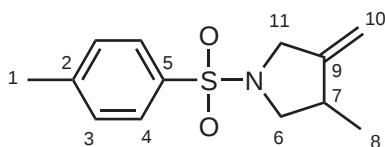
(*E*)-3-[3,5-Bis-(trifluormethyl)-benzylidene]-4-methylcyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (84)



$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.10 - 1.23$ (kb, 9H, H-1 + H-7), 1.73 (dd, $^2J = 12.3$ Hz, $^3J = 11.3$ Hz, 1H, H^A -5), 2.55 (m, 1H, H^B -5), 2.73 (m, 1H, H-6), 3.06 (dm, $^2J = 17.8$ Hz, 1H, H^A -10), 3.25 (dm, $^2J = 17.8$ Hz, 1H, H^B -10), 4.13 (q, $^3J = 7.3$ Hz, 4H, H-2), 6.21 (bs, 1H, H-9), 7.55-7.71 (kb, 3H, H_{Ar}) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 453 (M^+ , 2%), 452 (M^+ , 9%), 433 (5%), 379 (15%), 378 (66%), 306 (20%), 305 (100%), 265 (12%), 251 (8%), 227 (14%), 91 (5%).

3-Methyl-4-methylen-1-(*p*-tolylsufonyl)-pyrrolidin (30)



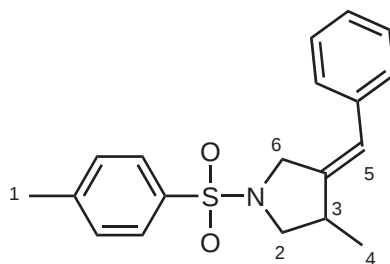
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.97$ (d, $^3J = 6.4$ Hz, 3H, H-8), 2.36 (s, 3H, H-1), 2.55 - 2.65 (kb, 2H, H-6), 3.50 (m, 1H, H-7), 3.66 (ddd, $^3J = 13.9$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, H^A -11), 3.87 (dm, $^3J = 13.9$ Hz, 1H, H^B -11), 4.78 (q, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, H-10), 4.83 (q, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, H-10'), 7.23 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H, H-3), 7.62 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, H-4) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.1 (C-1), 21.5 (C-8), 37.5 (C-7), 52.2 (C-11), 55.1 (C-6), 106.0 (C-10), 127.8 (C-3), 129.7 (C-4), 132.9 (C-2), 143.6 (C-5), 149.3 (C-9) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 251 (M^+ , 63%), 236 (23%), 155 (33%), 96 (100%), 91 (63%), 69 (21%), 41 (48%).

Trennbedingungen chirale HPLC: Chiracel AD-H, T = 20 °C, n -Heptan/2-Propanol : 95.0/5.0, Fluß = 0.5 ml/min, λ = 230 nm.

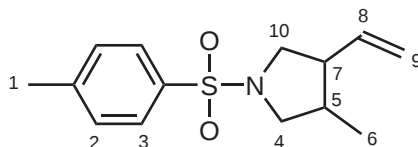
3-Methyl-4-benzyliden-1-(p -tolylsulfonyl)-pyrrolidin (88)



^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.08 (d, 3J = 6.6 Hz, 3H, H-4), 2.37 (s, 3H, H-1), 2.72 - 2.85 (kb, 2H, H-2), 3.48 (m, 1H, H-3), 3.92 (dm, 3J = 14.9 Hz, 1H, H^A-6), 4.11 (dm, 3J = 14.9 Hz, 1H, H^B-6), 6.14 (bs, 1H, H-5), 6.95-7.68 (kb, 7H, H_{Ar}) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 327 (M^+ , 35%), 312 (9%), 172 (59%), 171 (25%), 170 (26%), 156 (12%), 145 (69%), 143 (20%), 130 (24%), 129 (32%), 128 (31%), 117 (18%), 115 (20%), 91 (100%), 65 (17%).

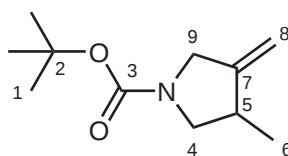
3-Methyl-4-vinyl-1-(*p*-tolylsulfonyl)-pyrrolidin (86)



^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.83 (d, 3J = 6.5 Hz, 3H, H-6), 1.71 (m, 1H, H-5), 2.09 (m, 1H, H-7), 2.37 (s, 3H, H-1), 2.73 (t, J = 9.7 Hz, 1H, H^A-4), 2.94 (t, J = 9.7 Hz, 1H, H^A-10), 3.45 (t, J = 9.7 Hz, 1H, H^B-4), 3.48 (t, J = 9.7 Hz, 1H, H^B-10), 4.92-5.00 (kb, 2H, H-9 + H-9'), 5.42 (m, 1H, H-8), 7.26 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H, H-2), 7.65 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, H-3) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 265 (M^+ , 25%), 250 (18%), 236 (8%), 223 (32%), 222 (25%), 184 (25%), 155 (24%), 110 (100%), 91 (93%), 82 (21%), 81 (18%), 67 (37%), 65 (41%), 55 (22%).

N-tert-Butoxycarbonyl-3-methyl-4-methylenpyrrolidin (114)



^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.14 (d, 3J = 6.6 Hz, 3H, H-6), 1.40 (s, 9H, H-1), 2.59 - 2.89 (bm, 2H, H-4), 3.65 (bm, 1H, H-5), 3.91 (m, 2H, H-9), 4.80 - 4.93 (kb, 2H, H-8 + H-8') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): δ = 15.8 + 15.9 (C-6), 28.5 (C-1), 36.8 + 37.4 (C-5), 50.6 + 50.9 (C-4), 52.8 + 53.4 (C-9), 64.3 (C-2), 104.9 + 105.1 (C-8), 154.5 (C-7) ppm.

MS (EI): m/z (relative Intensität) = 197 (M^+ , 3%), 142 (15%), 141 (19%), 140 (16%), 126 (11%), 124 (16%), 96 (13%), 82 (39%), 68 (11%), 57 (100%).

Literaturverzeichnis

- [1] E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- [2] H. U. Blaser, F. Spindler, M. Studer, *Applied Catal. A: General* **2001**, *221*, 119-143.
- [3] H. U. Blaser, *Chem. Commun.* **2003**, 293-296.
- [4] J. Crosby, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4789-4846.
- [5] J. Crosby, *Chirality in Industry - The Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds* (Hrsg. A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby), Wiley, New York, **1995**, S.2-66.
- [6] G. H. Roos, *Compendium of Chiral Auxiliary Applications*, Academic Press, San Diego, **2001**.
- [7] Y. Gnass, F. Glorius, *Synthesis* **2006**, 1899-1930.
- [8] B. Bosnich, *Asymmetric Catalysis*, NATO ASI Series, Dordrecht, **1984**.
- [9] *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Hrsg. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- [10] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [11] R. Gausepohl, P. Buskens, J. Kleinen, A. Bruckmann, C. W. Lehmann, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3772-3775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3689-3692.
- [12] B. L. Feringa, R. A. van Delden, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3624-3645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3418-3438.
- [13] R. Noyori, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187-208.
- [14] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096-2107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007.
- [15] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [16] K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126-2135; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024-2032.

- [17] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285-307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259-281.
- [18] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1002-1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 943-953.
- [19] B. Bogdanović, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 105-137.
- [20] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189-211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185-207.
- [21] B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1013-1023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 954-964.
- [22] T. V. RajanBabu, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2854-2860.
- [23] L. J. Gooßen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3929-3932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3775-3778.
- [24] T. V. RajanBabu, N. Nomura, J. Jin, B. Radetich, H. Parč, M. Nandi, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1963-1968.
- [25] P. W. Jolly, G. Wilke, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann)*, VCH, New York, **1996**, S.1024-1048.
- [26] A. Eckerle, *Dissertation, Universität Bochum*, **1994**.
- [27] K. Angermund, A. Eckerle, F. Lutz, *Z. Naturforsch., Teil B* **1995**, *50*, 488-502.
- [28] M. Hölscher, G. Franciò, W. Leitner, *Organometallics* **2004**, *23*, 5606-5617.
- [29] K. Angermund, A. Eckerle, J. Monkiewicz, C. Krüger, G. Wilke, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 273-278.
- [30] A. Zhang, T. V. RajanBabu, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1515-1517.
- [31] G. Franciò, F. Faraone, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 736-737.
- [32] G. Franciò, C. G. Arena, F. Faraone, C. Graiff, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1219-1227.
- [33] L. A. Arnold, R. Imbos, A. Mandoli, A. H. M. de Vries, R. Naasz, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2865-2878.
- [34] W.-J. Shi, Q. Zhang, J.-H. Xie, S.-F. Zhu, G.-H. Hou, Q.-L. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2780-2781.
- [35] C. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5888-5899.
- [36] C. S. Yi, Z. He, D. W. Lee, *Organometallics* **2001**, *20*, 802-804.
- [37] M. M. P. Grutters, C. Müller, D. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7414-7415.
- [38] B. M. Trost, M. J. Krische, *Synlett* **1998**, 1-16.

- [39] G. C. Lloyd-Jones, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 215-236.
- [40] C. Chapuis, R. Brauchli, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1527-1546.
- [41] Y. Terada, M. Arisawa, A. Nishida, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1269-1272.
- [42] A. Bright, J. F. Malone, J. K. Nicholson, J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 712-713.
- [43] E. Schmitz, R. Urban, U. Heuck, G. Zimmermann, E. Gründemann, *J. Prakt. Chem.* **1976**, *318*, 185-192.
- [44] A. Behr, U. Freudenberg, W. Keim, *J. Mol. Cat.* **1986**, *35*, 9-17.
- [45] R. Grigg, T. R. B. Mitchell, A. Ramasubbu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 669-670.
- [46] R. Grigg, T. R. B. Mitchell, A. Ramasubbu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 27-28.
- [47] R. Grigg, J. F. Malone, T. R. B. Mitchell, A. Ramasubbu, R. M. Scott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1745-1754.
- [48] B. Radetich, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8007-8008.
- [49] A. Heumann, M. Moukhliiss, *Synlett* **1998**, 1211-1212.
- [50] A. Heumann, M. Moukhliiss, *Synlett* **1999**, 268.
- [51] A. Heumann, L. Giordano, A. Tenaglia, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1515-1518.
- [52] K. L. Bray, I. J. S. Fairlamb, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Commun.* **2001**, 187-188.
- [53] K. L. Bray, J. P. H. Charmant, I. J. S. Fairlamb, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4205-4215.
- [54] R. A. Widenhoefer, N. S. Perch, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1103-1105.
- [55] P. Kisanga, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10017-10026.
- [56] P. Kisanga, L. A. Goj, R. A. Widenhoefer, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 635-637.
- [57] L. A. Goj, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11133-11147.
- [58] N. S. Perch, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6332-6346.
- [59] N. S. Perch, T. Pei, R. A. Widenhoefer, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3836-3845.
- [60] M. Alvaro, D. Das, H. Garcia, A. Leyva, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8131-8135.
- [61] A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, *J. Catal.* **2004**, *225*, 350-358.
- [62] *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids* (Hrsg P. G. Jessop, W. Leitner), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [63] *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [64] A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3529-3534.

- [65] D. Nečas, M. Turský, I. Tišlerová, M. Kotora, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 671-674.
- [66] D. Nečas, M. Turský, M. Kotora, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10222-10223.
- [67] Y. Yamamoto, N. Ohkoshi, M. Kameda, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2178-2179.
- [68] Y. Yamamoto, Y. Nakagai, N. Ohkoshi, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6372-6380.
- [69] I. J. S. Fairlamb, G. P. McGlacken, F. Weissberger, *Chem. Commun.* **2006**, 988-990.
- [70] Y. Yamamoto, Y. Nakagai, K. Itoh, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 231-236.
- [71] M. Picquet, D. Touchard, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *New. J. Chem.* **1999**, *23*, 141-143.
- [72] M. Bassetti, F. Centola, D. Sémeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **2003**, *22*, 4459-4466.
- [73] B. Çetinkaya, S. Demir, I. Özdemir, L. Toupet, D. Sémeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 519-521.
- [74] B. Çetinkaya, S. Demir, I. Özdemir, L. Toupet, D. Sémeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2323-2330.
- [75] D. Sémeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *85*, 3335-3341.
- [76] Y. Terada, M. Arisawa, A. Nishida, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4155-4159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4063-4067.
- [77] M. Arisawa, Y. Terada, C. Theeraladanon, K. Takahashi, M. Nakagawa, A. Nishida, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4255-4261.
- [78] M. Arisawa, Y. Terada, K. Takahashi, M. Nakagawa, A. Nishida, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 4255-4261.
- [79] S. Okamoto, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1223-1224.
- [80] S. Okamoto, T. Livinghouse, *Organometallics* **2000**, *19*, 1449-1451.
- [81] S. Thiele, G. Erker, *Chem. Ber. Recl.* **1997**, *130*, 201-207.
- [82] W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 74-84.
- [83] I. J. S. Fairlamb, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1066-1070; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1048-1052.
- [84] L. A. Goj, A. Cisneros, W. Yang, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11133-11147.
- [85] B. Schmidt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5146-5149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4996-4999.
- [86] B. M. Trost, *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1, 2. Auflage (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm)*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S.3-14.
- [87] C. Böing, *Diplomarbeit, RWTH Aachen*, **2003**.

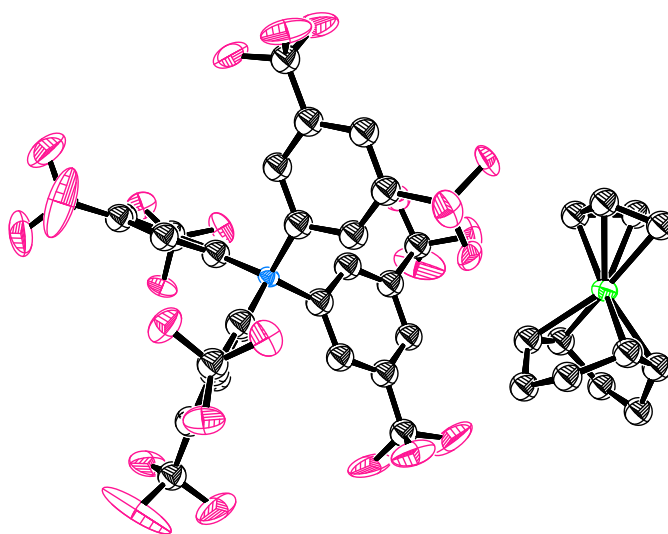
-
- [88] R. B. A. Pardy, I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 49-50.
- [89] M. Brookhart, E. M. Hauptmann, *PCT Int. Apl.*, WO98/22424, Priority 18.11.96.
- [90] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 1-23.
- [91] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 157-172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 151-164.
- [92] U. Englert, R. Haerter, D. Vasen, A. Salzer, E. B. Eggeling, D. Vogt, *Organometallics* **1999**, 18, 4390-4398.
- [93] G. Stork, M. E. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6911-6913.
- [94] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2003**.
- [95] C. H. Oh, J. D. Kim, J. W. Han, *Chem. Lett.* **2001**, 30, 1290-1291.
- [96] I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009-3066.
- [97] J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 421-429.
- [98] A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3285-3288.
- [99] W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1989-1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1844-1848.
- [100] M. Beller, H. Fischer, W. A. H. K. Öfele, C. Broßmer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1992-1993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1848-1849.
- [101] A. Macchioni, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2039-2073.
- [102] M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3982-3998.
- [103] D. A. Evans, J. A. Murry, P. von Matt, R. D. Norcross, S. J. Miller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 864-867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 798-800.
- [104] S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4685-4693.
- [105] M. Nandi, J. Jin, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9899-9900.
- [106] A. Wegner, W. Leitner, *Chem. Commun.* **1999**, 1583-1584.
- [107] A. Bösmann, G. Franciò, E. Janssen, M. Solinas, W. Leitner, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2769-2771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 40, 2697-2699.
- [108] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116-2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066-2090.
- [109] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490-502.
- [110] S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss,

- Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503-510.
- [111] M. van den Berg, A. J. Minnaard, R. M. Haak, M. Leeman, E. P. Schudde, A. Meetsma, B. L. Feringa, A. H. M. de Vries, C. E. P. Maljaars, C. E. Willans, D. Hyett, J. A. F. Boogers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 308-323.
- [112] B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 346-353.
- [113] L. Lefort, J. A. F. Boogers, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1733-1735.
- [114] A. Duursma, L. Lefort, J. A. F. Boogers, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1682-1684.
- [115] G. Franciò, F. Faraone, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1486-1488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1428-1430.
- [116] S. Burk, G. Franciò, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2005**, 3460-3462.
- [117] C. J. Diez-Holz, G. Franciò, W. Leitner, *unveröffentlichte Resultate*.
- [118] I. Shepperson, G. C. Lloyd-Jones, *unveröffentlichte Resultate*.
- [119] V. E. Albrow, A. J. Blake, R. Fryatt, C. Wilson, S. Woodward, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2549-2557.
- [120] D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441-1457.
- [121] W. Offermann, A. Mannschreck, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3227-3230.
- [122] D. Parker, R. J. Taylor, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2241-2248.
- [123] T. J. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3682-3683.
- [124] H. C. Brown, *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley, New York, **1975**.
- [125] W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561-8562.
- [126] D. P. Curran, W. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *115*, 6051-6059.
- [127] *The Manipulation of Air-sensitive Compounds*, 2. Auflage (Hrsg. D. F. Shriver, M. A. Drezdson), Wiley, New York, **1986**.
- [128] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 2. Auflage, Elsevier, Oxford, **2004**.
- [129] J. D. Roberts, *An Introduction to the Analysis of Spin-Spin Splitting in High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, 2. Auflage, W. A. Benjamin, Inc., New York, **1963**.
- [130] *Purification of Laboratory Chemicals* (Hrsg. W. L. F. Armarego, D. D. Perrin), Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**.
- [131] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- [132] C. T. Bailey, G. C. Lisensky, *J. Chem. Edu.* **1985**, *62*, 896-897.
- [133] R. E. Riilke, J. M. Ernsting, A. L. Spelt, C. J. Elsevier, R. W. N. M. van Leeuwelqs,

- K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769-5768.
- [134] J. M. Brown, S. J. Cook, S. J. Kimber, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, C58-C60.

A. Kristallstrukturdaten

Kristallstrukturdaten zu $[\text{Ni}(\text{allyl})(\text{cod})][\text{BARF}]$



Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{BF}_{24}\text{Ni}$
Formelgewicht	1071.16
Raumgruppe	P21/c (Nr. 14)
Kristallsystem	Monoklin
Z	4
a [Å]	11.4817(10)
b [Å]	19.0407(17)
c [Å]	19.8942(18)
α [°]	90
β [°]	99.397(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4290.9(7)

berechnete Dichte [g/cm ³]	1.6581(3)
<i>T</i> [K]	293
λ	MoK $_{\alpha}$ (0.71073 Å)
μ (MoK $_{\alpha}$) [mm ⁻¹]	0.590
F(000)	2144.0
Detektor	Bruker-Smart-APEX-CCD
Parameter	656
Unabhängige Reflexe	10627
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	F ²
Wasserstoffatome	Position berechnet
<i>R</i> 1	0.0714
<i>wR</i> 2	0.2310
GOF	0.693

Atomlagen

ATOM	x	y	z	sof	<i>U</i> _{eq} [Å ²]
F1	0.80389	0.08121	0.37241	1.00000	0.05284
0.00648	0.00030	0.00019	0.00019	0.00000	0.00088
F2	0.97847	0.09046	0.42682	1.00000	0.10195
0.00888	0.00040	0.00030	0.00027	0.00000	0.00195
F3	0.92104	0.15553	0.34061	1.00000	0.08472
0.00937	0.00044	0.00027	0.00024	0.00000	0.00144
F4	1.08333	0.33291	0.52230	1.00000	0.10211
0.00845	0.00038	0.00027	0.00033	0.00000	0.00185
F5	0.94367	0.40039	0.53712	1.00000	0.07341
0.00671	0.00038	0.00019	0.00024	0.00000	0.00130
F6	1.00869	0.32483	0.61134	1.00000	0.10245
0.00658	0.00048	0.00026	0.00023	0.00000	0.00201
F7	0.64730	0.38729	0.29627	1.00000	0.05765
0.00617	0.00031	0.00021	0.00017	0.00000	0.00103
F8	0.55216	0.34164	0.20475	1.00000	0.04123
0.00603	0.00030	0.00016	0.00015	0.00000	0.00073
F9	0.47447	0.42427	0.25516	1.00000	0.04974
0.00683	0.00033	0.00015	0.00018	0.00000	0.00087
F10	0.34775	0.49407	0.46568	1.00000	0.04676
0.00654	0.00030	0.00017	0.00018	0.00000	0.00080

F11	0.34785	0.53678	0.56519	1.00000	0.05156
0.00596	0.00031	0.00015	0.00019	0.00000	0.00089
F12	0.22333	0.45703	0.52570	1.00000	0.05188
0.00636	0.00027	0.00017	0.00021	0.00000	0.00090
F13	0.15966	0.21650	0.24442	1.00000	0.07078
0.00624	0.00032	0.00019	0.00023	0.00000	0.00127
F14	0.19507	0.14018	0.32284	1.00000	0.07937
0.00674	0.00036	0.00025	0.00021	0.00000	0.00143
F15	0.27844	0.13356	0.23750	1.00000	0.07839
0.00640	0.00035	0.00022	0.00026	0.00000	0.00142
F16	0.72701	0.39813	0.72374	1.00000	0.11578
0.00699	0.00050	0.00031	0.00022	0.00000	0.00248
F17	0.57222	0.41791	0.76212	1.00000	0.14361
0.01218	0.00062	0.00034	0.00024	0.00000	0.00339
F18	0.63274	0.31530	0.75413	1.00000	0.06420
0.00658	0.00039	0.00020	0.00018	0.00000	0.00112
F79	0.54172	-0.06183	0.61307	1.00000	0.04744
0.00615	0.00029	0.00014	0.00018	0.00000	0.00083
F80	0.66508	0.01085	0.66786	1.00000	0.03975
0.00546	0.00027	0.00015	0.00015	0.00000	0.00072
F81	0.67990	-0.01813	0.56599	1.00000	0.04473
0.00664	0.00029	0.00016	0.00016	0.00000	0.00079
F88	0.16090	0.17694	0.57331	1.00000	0.12318
0.01383	0.00040	0.00027	0.00038	0.00000	0.00264
F89	0.21536	0.11508	0.65771	1.00000	0.10338
0.01025	0.00035	0.00036	0.00023	0.00000	0.00205
F90	0.15110	0.06862	0.56664	1.00000	0.10618
0.00826	0.00036	0.00030	0.00032	0.00000	0.00207
C42	0.53947	0.36611	0.26646	1.00000	0.03224
0.00923	0.00045	0.00025	0.00025	0.00000	0.00106
C44	0.56805	0.11395	0.54950	1.00000	0.02192
0.00754	0.00037	0.00021	0.00022	0.00000	0.00084
H44	0.64522	0.11145	0.54098	1.00000	
C45	0.48675	0.31293	0.30772	1.00000	0.02515
0.00860	0.00040	0.00022	0.00023	0.00000	0.00092
C47	0.73153	0.18724	0.45046	1.00000	0.02661
0.00841	0.00039	0.00024	0.00023	0.00000	0.00094

H47	0.67753	0.15513	0.42819	1.00000	
C54	0.50151	0.17455	0.53033	1.00000	0.02126
0.00750	0.00037	0.00021	0.00022	0.00000	0.00083
C56	0.47403	0.42547	0.62631	1.00000	0.03242
0.00905	0.00045	0.00024	0.00026	0.00000	0.00108
H56	0.45909	0.46291	0.65369	1.00000	
C57	0.44473	0.36591	0.51743	1.00000	0.02536
0.00801	0.00039	0.00022	0.00024	0.00000	0.00092
H57	0.40866	0.36549	0.47204	1.00000	
C58	0.38931	0.21471	0.38360	1.00000	0.02400
0.00795	0.00038	0.00022	0.00023	0.00000	0.00089
H58	0.35440	0.18168	0.40843	1.00000	
C59	0.53070	0.30404	0.37566	1.00000	0.02355
0.00812	0.00039	0.00021	0.00023	0.00000	0.00089
H59	0.59326	0.33216	0.39541	1.00000	
C62	0.34489	0.22348	0.31472	1.00000	0.02486
0.00803	0.00038	0.00022	0.00024	0.00000	0.00091
C63	0.77663	0.28683	0.52151	1.00000	0.03077
0.00842	0.00042	0.00024	0.00025	0.00000	0.00104
H63	0.75458	0.32268	0.54859	1.00000	
C66	0.52090	0.31115	0.54182	1.00000	0.02484
0.00791	0.00040	0.00022	0.00023	0.00000	0.00091
C68	0.48493	0.25402	0.41675	1.00000	0.02125
0.00769	0.00036	0.00021	0.00022	0.00000	0.00084
C69	0.69122	0.23919	0.49153	1.00000	0.02586
0.00836	0.00039	0.00023	0.00023	0.00000	0.00093
C72	0.38654	0.17403	0.54546	1.00000	0.02410
0.00802	0.00038	0.00022	0.00023	0.00000	0.00089
H72	0.33924	0.21341	0.53475	1.00000	
C74	0.55132	0.37148	0.65226	1.00000	0.03498
0.00931	0.00049	0.00025	0.00026	0.00000	0.00113
C75	0.34063	0.11718	0.57570	1.00000	0.02748
0.00850	0.00039	0.00024	0.00024	0.00000	0.00095
C76	0.39347	0.27228	0.27583	1.00000	0.02704
0.00859	0.00039	0.00024	0.00024	0.00000	0.00094
H76	0.36448	0.27769	0.22967	1.00000	
C77	0.52180	0.05725	0.58101	1.00000	0.02253

0.00766	0.00039	0.00021	0.00022	0.00000	0.00087
C83	0.60070	-0.00284	0.60617	1.00000	0.02911
0.00874	0.00044	0.00023	0.00025	0.00000	0.00100
C85	0.40787	0.05764	0.59367	1.00000	0.02660
0.00820	0.00041	0.00023	0.00024	0.00000	0.00094
H85	0.37686	0.01925	0.61363	1.00000	
C90	0.88708	0.12720	0.39673	1.00000	0.04950
0.01226	0.00050	0.00036	0.00033	0.00000	0.00148
C91	0.57181	0.31573	0.61057	1.00000	0.02986
0.00868	0.00045	0.00023	0.00025	0.00000	0.00101
H91	0.62169	0.27979	0.62925	1.00000	
C93	0.42096	0.42167	0.55947	1.00000	0.02974
0.00868	0.00042	0.00023	0.00026	0.00000	0.00103
C94	0.84835	0.18220	0.44203	1.00000	0.03271
0.00945	0.00042	0.00027	0.00026	0.00000	0.00107
C95	0.93060	0.23021	0.47274	1.00000	0.03946
0.01038	0.00043	0.00030	0.00029	0.00000	0.00128
H95	1.00913	0.22721	0.46679	1.00000	
C97	0.33617	0.47696	0.52922	1.00000	0.03391
0.00904	0.00044	0.00024	0.00029	0.00000	0.00111
C98	0.24494	0.17886	0.28044	1.00000	0.03566
0.00886	0.00045	0.00027	0.00028	0.00000	0.00114
C99	0.61710	0.37624	0.72286	1.00000	0.04332
0.01054	0.00058	0.00027	0.00029	0.00000	0.00133
C101	0.89431	0.28216	0.51199	1.00000	0.03667
0.00903	0.00044	0.00027	0.00028	0.00000	0.00120
C102	0.21859	0.11968	0.59153	1.00000	0.03738
0.01018	0.00043	0.00028	0.00029	0.00000	0.00116
C106	0.98044	0.33498	0.54663	1.00000	0.05128
0.01060	0.00052	0.00033	0.00034	0.00000	0.00162
B1	0.54974	0.24431	0.49533	1.00000	0.02398
0.00921	0.00044	0.00025	0.00026	0.00000	0.00100
Ni1	0.94919	0.38174	0.24231	1.00000	0.03161
0.00116	0.00005	0.00003	0.00003	0.00000	0.00018
C1	1.15870	0.38067	0.34471	1.00000	0.04602
0.01057	0.00047	0.00030	0.00034	0.00000	0.00142
H1A	1.20994	0.35541	0.31885	1.00000	

H1B	1.19403	0.37811	0.39239	1.00000	
C2	0.94916	0.49195	0.26023	1.00000	0.04217
0.01081	0.00052	0.00028	0.00032	0.00000	0.00132
C3	0.89981	0.38685	0.13920	1.00000	0.05461
0.01121	0.00053	0.00041	0.00031	0.00000	0.00170
H3Aa	0.86032	0.42951	0.12118	1.00000	
H3Ba	0.95568	0.36883	0.11178	1.00000	
C4	0.93909	0.37215	0.34786	1.00000	0.04157
0.01152	0.00054	0.00030	0.00029	0.00000	0.00127
C5	1.04197	0.34421	0.33580	1.00000	0.03874
0.01035	0.00048	0.00028	0.00030	0.00000	0.00121
C6	0.87735	0.28756	0.20990	1.00000	0.05506
0.01059	0.00055	0.00035	0.00038	0.00000	0.00173
H6Aa	0.92950	0.25428	0.19287	1.00000	
H6Ba	0.82541	0.26609	0.23787	1.00000	
C7	0.88781	0.49882	0.32074	1.00000	0.04669
0.01098	0.00053	0.00029	0.00032	0.00000	0.00143
H7A	0.80335	0.49559	0.30538	1.00000	
H7B	0.90411	0.54510	0.34041	1.00000	
C8	0.92344	0.44362	0.37656	1.00000	0.04898
0.01196	0.00055	0.00033	0.00031	0.00000	0.00145
H8A	0.99675	0.45793	0.40462	1.00000	
H8B	0.86322	0.44138	0.40548	1.00000	
C9	1.06239	0.47216	0.26059	1.00000	0.04614
0.01162	0.00056	0.00030	0.00037	0.00000	0.00142
C10	1.15466	0.45749	0.32277	1.00000	0.05296
0.01109	0.00052	0.00032	0.00038	0.00000	0.00160
H10A	1.13815	0.48638	0.36026	1.00000	
H10B	1.23161	0.47091	0.31291	1.00000	
C51a	0.83006	0.33681	0.16661	0.52742	0.04159
0.01784	0.00085	0.00064	0.00056	0.01712	0.00349
C51'b	0.92780	0.32301	0.15921	0.47258	0.04748
0.02053	0.00110	0.00074	0.00068	0.01712	0.00437
H5	1.04417	0.29109	0.33334	1.00000	
0.11679	0.00530	0.00343	0.00328	0.00000	
H4	0.87078	0.34024	0.34754	1.00000	
0.11119	0.00516	0.00311	0.00302	0.00000	

H2	0.91225	0.51135	0.21804	1.00000
0.12333	0.00569	0.00346	0.00359	0.00000
H51A	0.76019	0.34509	0.17327	0.52742
0.13267	0.00700	0.00364	0.00374	0.01712
H9	1.08847	0.47380	0.22219	1.00000
0.11175	0.00520	0.00314	0.00333	0.00000
H51B	1.01086	0.31969	0.14436	0.47258
0.14682	0.00725	0.00400	0.00420	0.01712

B. Abkürzungsverzeichnis

9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
acac	Acetylacetonat
allyl	$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$
Ar	Aryl
BARF	Tetrakis-(3,5-bis-(trifluormethyl)-phenyl)-borat
BINOL	2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl
BMIM	<i>N</i> -Butyl- <i>N'</i> -methylimidazolium
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
bs	breites Singulett
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
cod	1,5-Cycloocatadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DCE	1,2-Dichlorethan
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d	Duplett
δ	chemische Verschiebung
Et	Ethyl
eq	Äquivalente
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuß
FID	Free Induction Decay
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatograph kombiniert mit Massenspektrometer
h	Stunden
hfpp	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-phenyl-2-propoxy
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Hz	Hertz

Kat.	Katalysator
kat.	katalytische Mengen
kb	komplexer Bereich
L	Ligand
m	Multiplett
M	Metall
Min.	Minuten
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
Naph	Naphthyl
n. b.	nicht bestimmt
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidinon
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
Nu	Nukleophil
OAc	Acetat
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
OTf	Trifluormethylsulfonat
pftb	Perfluor- <i>tert</i> -butoxy
Ph	Phenyl
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sel.	Selektivität
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Turnover Frequency ($\text{TOF} = \Delta n_{\text{Substrat}} / (n_{\text{Kat.}} \cdot t)$)
Tol	Tolyl
TON	Turnover Number ($\text{TON} = \Delta n_{\text{Substrat}} / n_{\text{Kat.}}$)
Ts	<i>p</i> -Tolylsufonyl
Ums.	Umsatz

C. Danksagung

- Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Walter Leitner möchte ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, den damit verbundenen Freiraum, die guten Arbeitsbedingungen sowie viele hilfreiche Diskussionen und Ratschläge danken. Außerdem möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, drei Monate meiner Dissertation in Oxford verbringen und eine Reihe von Tagungen besuchen zu können.
- Herrn Prof. em. Dr. Dr. h. c. Wilhelm Keim danke ich für die freundliche Übernahme des Coreferates. Dem 3. Prüfer Prof. Dr. Markus Albrecht möchte ich ebenfalls danken.
- Dr. Giancarlo Franciò danke ich für seine Unterstützung, stete Diskussionsbereitschaft und viele Ratschläge.
- Dr. Jürgen Klankermayer möchte ich für viele hilfreiche Diskussionen und seine Anleitung beim Umgang mit NMR-Spektrometern danken.
- Ganz besonders danke ich meinen Auszubildenden und Laboranten Tina Büchner, Bianca Wendt, Mike Schmidtkamp, Kersten Woike und Björn Sommer sowie meinen Forschungspraktikanten Julia Hahne und Marko Küppers für ihren Enthusiasmus und ihre Einsatzbereitschaft.
- Desweiteren danke ich allen Mitgliedern der Arbeitskreise Leitner und Liauw für das kollegiale und oft freundschaftliche Arbeitsklima. Meinen Laborkollegen Annika Rickers, Matthias Eggenstein, Dirk Gerhard, Maurizio Solinas, Piotr Makarczyk und Giancarlo Franciò sowie meinem Bürokollegen Pascal Buskens danke ich für die gute Atmosphäre und kurzweilige Zeit in Labor und Büro.
- Der *Asymmetrischen Gruppe* danke ich für die gute Kooperation, viele anregende Diskussionen und die stete gegenseitige Hilfe.
- Allen nichtwissenschaftlichen Mitarbeitern des Institutes danke ich für ihren Einsatz bei technischen und organisatorischen Aufgaben und Problemen. Besonders erwähnen möchte ich hierbei Hannelore Eschmann, der ich für das Messen zahlreicher HPLC-Proben danke.

- Dr. John M. Brown danke ich für die Möglichkeit, drei Monate in seinem Arbeitskreis in Oxford verbringen zu können. Der JMB group möchte ich für eine tolle Zeit in Oxford danken.
- Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Annika Rickers, Christiane Diez-Holz und Matthias Eggenstein.
- Nicht zuletzt möchte ich meinen Kommilitonen und Freunden für eine tolle Zeit in Aachen auch abseits der Chemie danken. Insbesondere Anika Thomas danke ich für eine schöne Zeit sowie ihre Unterstützung und Hilfe. Für viele spannende Spiele auf Aachens Badmintonfeldern möchte ich Anika Thomas, Benjamin Ganchegui, Tobias Höfener, Dirk Reinartz und den Mitgliedern der Alemannia-Badmintonabteilung danken.
- Ganz besonders danke ich auch meinen Eltern und Geschwistern für ihre unermüdliche Unterstützung.

D. Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Christian Böing

Geburtsdatum: 07.06.1978

Geburtsort: Rhede, Westfalen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

derzeitige Anschrift: Alexianergraben 45, 52062 Aachen

Eltern: Annegret Böing, geb. Schüring und Bernhard Böing

Ausbildung:

08/1984 - 07/1988	Overberg-Grundschule Rhede
08/1988 - 06/1997	Euregio-Gymnasium Bocholt
10.06.1997	Abitur
09/1997 - 08/1998	Studium Chemieingenieurwesen an der FH Aachen, Abt. Jülich
08/1998 - 09/1999	Zivildienst im Wohnheim für geistig behinderte Erwachsene des Caritas-Verbandes Bocholt
10/1999 - 11/2003	Studium Chemie an der RWTH Aachen
23.03.2001	Vordiplom in Chemie
05/2003 - 11/2003	Diplomarbeit am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen unter Anleitung von Prof. Dr. W. Leitner
07.11.2003	Diplom in Chemie
11/2003 - 11/2006	Dissertation am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen unter Anleitung von Prof. Dr. W. Leitner
02.11.2006	Mündliche Doktorprüfung