

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2010 (10.09.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/099786 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 285/01 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2010/000226

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. März 2010 (02.03.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 011 055.0 2. März 2009 (02.03.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LIST, Benjamin** [DE/DE]; Lembkestrasse 30, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE). **LAY, Frank** [DE/DE]; Scharpenberg 7, 45468 Mülheim an der Ruhr (DE). **GARCIA-GARCIA, Pilar** [ES/ES]; C/Teide, 39 Valdelagua, Santa Marta de Tormes, 37194 Salamanca (ES).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

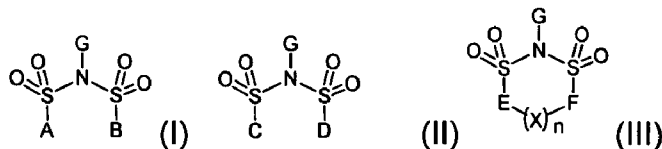
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: CHIRAL DISULFONIMIDES

(54) Bezeichnung : CHIRALE DISULFONIMIDE



(57) **Abstract:** The invention relates to chiral disulfonimides having the general formula I to III, wherein at least one of the groups A and B in the compound of formula I, C and D of the compound in formula II, and E and F of the compound in formula III is a chiral group, or E and F together form a chiral backbone, X is C, Si, O, N or S, and n is 0, 1, 2, 3, 4, 5 or 6, where n is > 1 only if X is C, G is H, C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl or C₂-C₆-alkinyl, an aryl, aryl-(C₁-C₆)-alkyl, hetero(C₁-C₆)-alkyl, or heteroaryl group, or SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶ is Br, Cl, I, F, where R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ is C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-alkenyl or C₂-C₆-alkinyl, aryl-, aryl-(C₁-C₆)-alkyl, hetero-(C₁-C₆)-alkyl, heteroaryl, which may optionally be substituted, and to the organic salts, metal salts and metal complexes thereof. The compounds are suited as NMR shift reagents and as reagents for racemate splitting, and also as chiral Bronsted acid catalysts or chiral Lewis acid catalysts for activating ketones, aldehydes and alkenes, and also as catalysts in the organic synthesis.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft chirale Disulfonimide mit der allgemeinen Formeln I bis III in denen mindestens einer der Reste A und B in der Verbindung der Formel I, C und D der Verbindung der Formel II und E und F der Verbindung der Formel III ein chiraler Rest ist oder E und F gemeinsam ein chirales Rückgrat bilden, X für C, Si, O, N oder S und n für 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht, wobei n nur dann > 1 ist, wenn X für C steht, G steht für H, C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkinyl-, Gruppe Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, oder SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶ Br, Cl, I, F steht, wobei R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ für C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkinyl-, Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero-(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, die ggf. substituiert sein können, sowie deren organische Salze, Metallsalze und Metallkomplexe. Die Verbindungen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Chirale Disulfonimide

Die vorliegende Erfindung betrifft chirale Disulfonimide sowie deren Salze und Metallkomplexe und deren Anwendung als Katalysatoren.

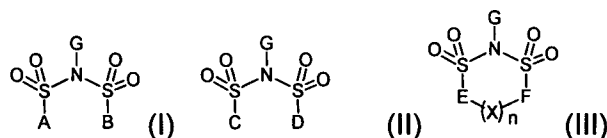
Viele chemische Transformationen werden durch Brønsted-Säuren katalysiert. Gerade in der enantioselektiven Organokatalyse ist diese Möglichkeit der metallfreien, und bei chiralen Brønsted-Säuren auch enantioselektiven Katalyse, ein schnell wachsender Zweig mit zunehmenden Anwendungen. Man unterscheidet in diesem Bereich der Organokatalyse zwischen Wasserstoffbrückenkatalysatoren, wie Thioharnstoffen sowie TADDOL- und BINOL-Derivaten, und stärkeren Brønsted-Säuren wie Phosphorsäurediester und deren Derivate. Die Möglichkeit der Aktivierung durch diese chiralen, organischen Brønsted-Säuren beschränkt sich jedoch auf reaktive Elektrophile, wie z.B. Imine und Nitroolefine, sowie vereinzelt auf Ketone und aktivierte Aldehyde. Die Herstellung sehr starker, chiraler Brønsted-Säuren zur Aktivierung von einfachen Ketonen, Aldehyden und Alkenen sind daher erstrebenswert.

In *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 9626-9627 führen Yamamoto et. al chirale, substituierte *N*-Triflylphosphoramide als starke Brønsted-Säuren zur Aktivierung von Ketonen ein. Die Darstellung einer ebenfalls starken, chiralen Brønsted-Säure, der 1,1'-Binaphthalen-2,2'-disulfonsäure, wird bereits durch Barber und Smiles in *J. Chem. Soc.* 1928, 1141-1149 beschrieben. Armarego und Turner untersuchen in *J. Chem. Soc.* 1957, 13-22 die optische Aktivität und optische Stabilität dieser Säure. Die japanischen Patente 2005-132815, 2005-132816 und 2005-134365 offenbaren die enantiomerenreine Darstellung dieser Säure, den Einsatz als Reagenz zur Racematspaltung und die Anwendung als NMR-Shift-Reagenz. List et al. verwendeten diese Säure als chiralen Brønsted-Säurekatalysator in *Adv. Synth. Catal.* 2008, 350, 962-966 und *Chem. Asian. J.* 2008, 3, 430-437, jedoch ohne Enantioselektivität zu erlangen. Ishihara et al. benutzten die 1,1'-Binaphthalen-2,2'-disulfonsäure in Kombination mit substituierten Pyridinen in *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16858-16860 als chirale Brønsted-Säure-Basen Organokatalysatoren.

Gleichermaßen ist das unbekannte cyclische Disulfonimid der 1,1'-Binaphthalen-2,2'-disulfonsäure, dessen substituierte Derivate und die substituierten Derivate der 1,1'-Binaphthalen-2,2'-disulfonsäure als starke Brønsted-Säure einzustufen. Die konjugierten Basen der Disulfonsäuren und Disulfonimide eignen sich ebenfalls als chirale Anionen in enantioselektiven Gegenanion vermittelter Katalyse und in der Lewis-Säure Katalyse.

Der vorliegenden Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde chirale Disulfonimide und ein einfaches Verfahren zur Herstellung chiraler Disulfonimide zur Verfügung zu stellen sowie deren Anwendung in der Katalyse.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß chirale Disulfonimide mit den allgemeinen Formeln I bis III



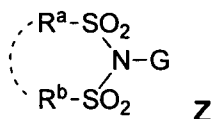
in denen mindestens einer der Reste A und B in der Verbindung der Formel I, C und D der Verbindung der Formel II und E und F der Verbindung der Formel III ein chiraler Rest ist oder E und F gemeinsam ein chirales Rückgrat bilden,

G steht für H, C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Gruppe Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, oder SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, Br, Cl, I, F steht, wobei R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ für C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero-(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, die ggf. substituiert sein können,

X für C, Si, O, N oder S und n für 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht, wobei n nur dann > 1 ist, wenn X für C steht,

sowie deren organische Salze, Metallsalze und Metallkomplexe.

Die Verbindungen mit den Formeln I, II und III lassen sich auch in der allgemeinen Formel Z



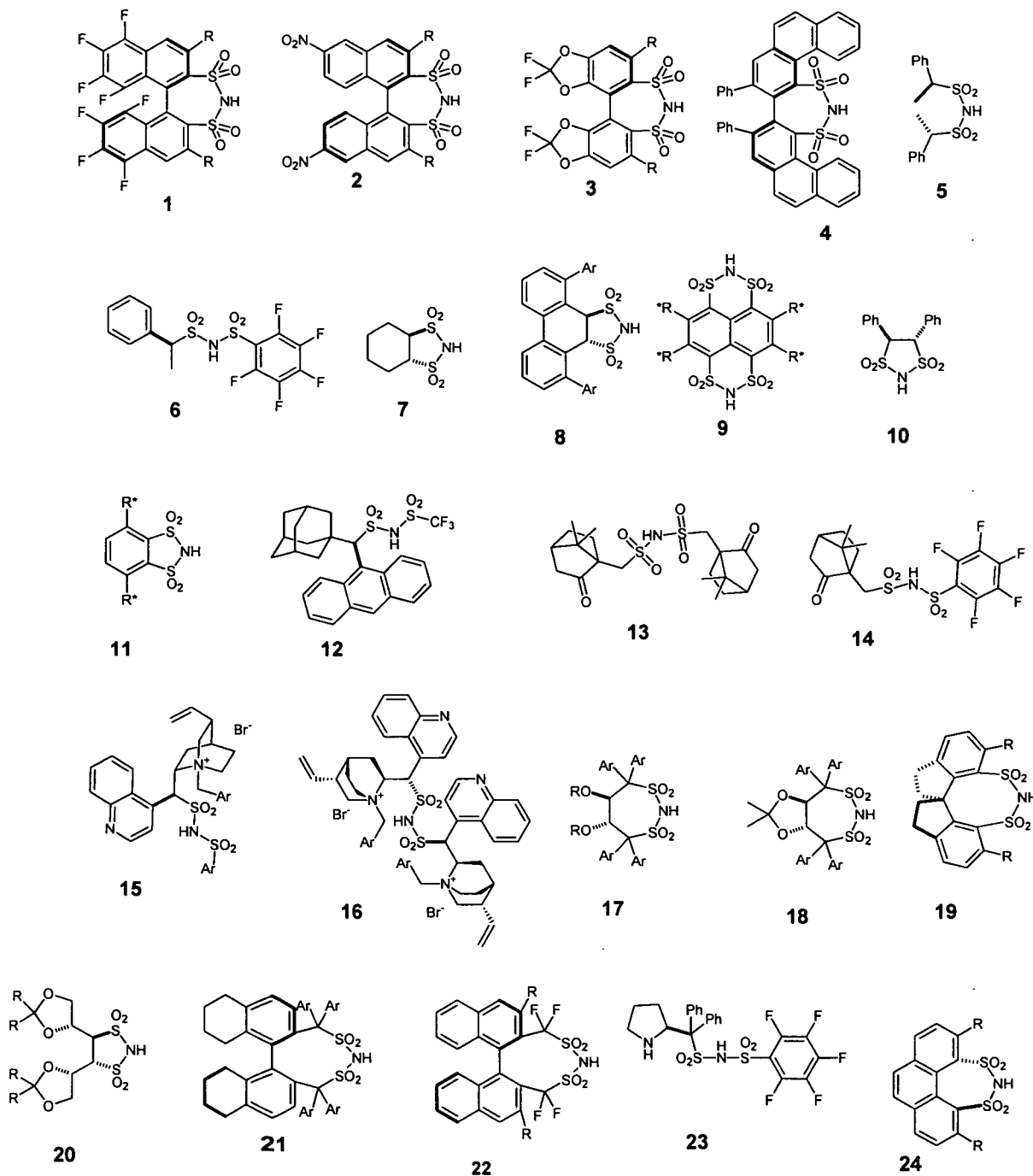
zusammenfassen. Einer von R^a und R^b oder beide sind chirale Reste, wie für die Reste A, B, C, D, E und F oder sie bilden gemeinsam ein sogenanntes chirales Rückgrat und G steht für H, C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Gruppe Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, oder SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, Br, Cl, I, F steht, wobei R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ für C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero-(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, die ggf. substituiert sein können.

In den Verbindungen, die sich von TADDOL (17+18 in den Beispielen), BINOL (1-3, 21+22) und VAPOL (4) ableiten und bei der Spiroverbindung (19) bilden die Reste E und F

gemeinsam ein chirales Rückgrad. Die Chiralität resultiert bei den von BINOL und VAPOL abgeleiteten Verbindungen und den Spiroverbindungen auf einer axialen Chiralität. Bei dieser Art von Chiralität ist die Drehbarkeit um die Achse der Aryl(E)-Aryl(F) Bindung (X) eingeschränkt. Beide Aryle sind für sich nicht chiral, durch die Verbindung über eine Achse bei der die freie Drehbarkeit eingeschränkt ist bilden sie gemeinsam eine chirale Achse. Daraus resultiert ein chirales Rückgrad für die Disulfonimide. Die Verbindung mit der Formel Z bzw. die Verbindungen mit den Formeln I, II und III können auch ein helicales, chirales oder planares Rückgrad aufweisen, wie beispielsweise Verbindung 24.

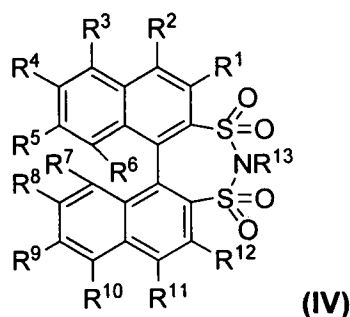
Chirale Sulfonimide im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass eines der Enantiomeren im Überschuss vorliegt, d.h. angereichert ist oder das Reaktionsprodukt in enantiomerenreiner Form vorliegt. Sofern die erfindungsgemäßen Verbindungen als Reaktionsprodukte racemisches oder scalemisches Gemisch erhalten werden, können die Enantiomeren über aus dem Stand der Technik gut bekannte Verfahren getrennt werden, beispielsweise über eine Trennung durch chirale, präparative HPLC oder über die Reaktion der Verbindungen mit chiralen Agenzien und die anschließende Auftrennung der Diastereomeren. Die Trennung der Enantiomeren kann auch dann erfolgen, wenn das im Überschuss vorliegende Enantiomer weiter angereichert werden soll, d.h. der ee-Wert erhöht werden soll.

Als chirale Reste kommen beliebige chirale Reste in Betracht. Sofern der jeweils andere Rest nicht chiral ist, stehen die Reste A oder B, C oder D und E oder F für einen beliebigen organischen Rest stehen, welcher gesättigt oder ungesättigt, linearen, cyclischen oder heterocyclisch, aromatisch und/oder heteroaromatisch sein kann. Beispiele für Verbindungen mit den Formel I, II und III sind nachfolgend dargestellt:



In der organischen Synthese, insbesondere in der Synthese von pharmazeutischen Wirkstoffen werden chirale Verbindungen häufig als Katalysatoren eingesetzt, um das gewünschte Produkt in einer hohen Enantiomerenreinheit bzw. Diastereomerenreinheit zu erhalten. Für den Einsatz als Katalysatoren in der organischen Synthese haben sich Verbindungen als besonders geeignet erwiesen, in denen sich die Reste in den Verbindungen der Formel I bis III von BINOL ableiten. Diese bevorzugten Verbindungen sind in der allgemeinen Formel IV dargestellt

- 5 -

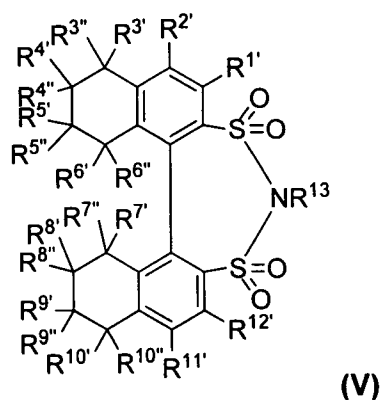


in der

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, OH, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, NO, SO₂, SO₃H, NH₂, PH₃, COOH, SO₃X, COOY, worin X und Y für Na oder K steht, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₂-C₂₀-Alkenyl- oder C₂-C₂₀-Alkynyl-, Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl-Gruppe, die ggf. substituiert sein können, bedeuten,

R¹³ für H, C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Gruppe Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, oder SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, Br, Cl, I, F steht, wobei R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ für C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero-(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, die ggf. substituiert sein können, steht, sowie deren organische Salze, Metallsalze und Metallkomplexe.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind chirale Disulfonimide abgeleitet von H8-BINOL mit der allgemeinen Formel V.



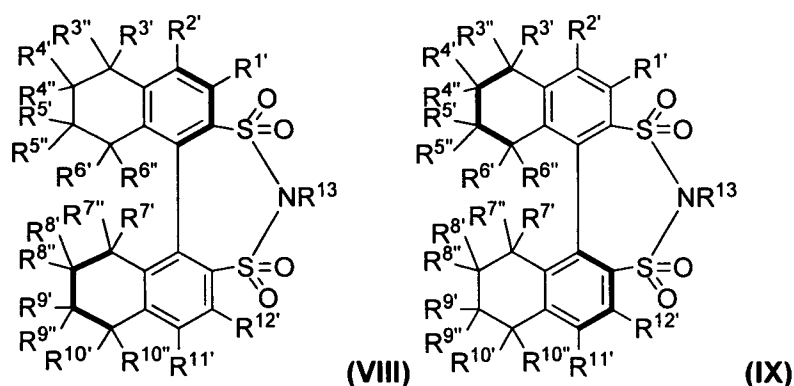
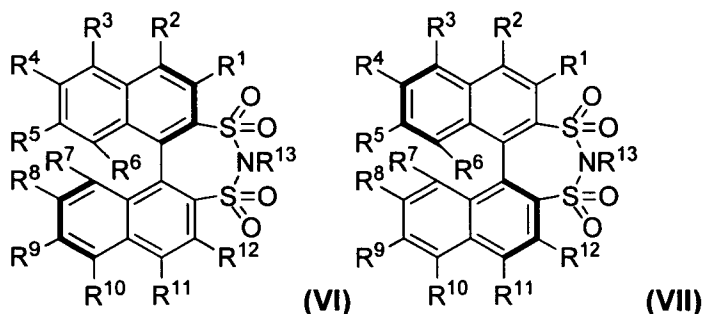
in der

R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{3''}, R^{4'}, R^{4''}, R^{5'}, R^{5''}, R^{6'}, R^{6''}, R^{7'}, R^{7''}, R^{8'}, R^{8''}, R^{9'}, R^{9''}, R^{10'}, R^{10''}, R^{11'}, und R^{12'} gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, OH, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, NO, SO₂, SO₃H, NH₂, PH₃, COOH, SO₃X, COOY, worin X und Y für Na oder K steht, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₂-C₂₀-Alkenyl- oder C₂-C₂₀-Alkynyl-, Gruppe Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, die ggf. substituiert sein können, bedeuten,

- 6 -

R^{13} H, C_1 - C_6 -Alkyl-, C_2 - C_6 -Alkenyl- oder C_2 - C_6 -Alkynyl-, Gruppe Aryl-, Aryl- $(C_1$ - $C_6)$ -alkyl-, Hetero $(C_1$ - $C_6)$ -alkyl-, Heteroaryl, oder $SiR^{14}R^{15}R^{16}$, Br, Cl, I, F steht, wobei R^{14} , R^{15} , R^{16} für C_1 - C_6 -Alkyl-, C_2 - C_6 -Alkenyl- oder C_2 - C_6 -Alkynyl-, Aryl-, Aryl- $(C_1$ - $C_6)$ -alkyl-, Hetero- $(C_1$ - $C_6)$ -alkyl-, Heteroaryl, die ggf. substituiert sein können, steht, sowie deren organische Salze, Metallsalze und Metallkomplexe.

Gegenstand einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind Verbindungen mit den folgenden allgemeinen Formeln VI, VII, VIII und IX



in denen die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} , $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{4''}$, $R^{5'}$, $R^{5''}$, $R^{6'}$, $R^{6''}$, $R^{7'}$, $R^{7''}$, $R^{8'}$, $R^{8''}$, $R^{9'}$, $R^{9''}$, $R^{10'}$, $R^{10''}$, $R^{11'}$ und $R^{12'}$ sowie R^{13} wie oben definiert sind, wobei die Enantiomeren in einem Verhältnis von 98 : 2 bis 100 : 0, d.h. in enantiomerenreiner Form, vorliegen.

Es wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen sich gut als Katalysatoren für die enantioselective Synthese eignen. Hierbei fungieren sie als chirale Brønsted-Säuren bzw. mit $R^{13} = SiR^{14}R^{15}R^{16}$ als Lewis-Säuren oder deren konjugierte Base als chirale Anionen in enantioselectiven Gegenanion vermittelten Katalysen.

Die nachfolgenden Definitionen für die einzelnen Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gelten gleichermaßen für die Reste $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{3''}$, $R^{4'}$, $R^{4''}$, $R^{5'}$, $R^{5''}$, $R^{6'}$, $R^{6''}$, $R^{7'}$, $R^{7''}$, $R^{8'}$, $R^{8''}$, $R^{9'}$, $R^{9''}$, $R^{10'}$, $R^{10''}$, $R^{11'}$ und $R^{12'}$ und den Rest R^{13} .

C_1 - C_{20} -Alkyl kann unverzweigt (linear) oder verzweigt sein und hat 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 oder 20 Kohlenstoffatome. Alkyl ist vorzugsweise C_1 - C_6 -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl, ebenso Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylpropyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2 Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl, 1- oder 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl. Bevorzugte substituierte Alkylreste sind Trifluormethyl, Pentafluoroethyl und 1,1,1-Trifluorethyl.

Cycloalkyl ist vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Alkylen bedeutet vorzugsweise Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen oder Hexylen, aber auch verzweigtes Alkylen.

Alkylen ist bevorzugt Vinyl.

Alkinyl ist bevorzugt $C\equiv CH$.

Halogen ist F, Cl, Br oder I.

Alkoxy ist vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy.

C_3 - C_8 -Heterocycloalkyl mit einem oder mehreren Heteroatomen ausgewählt aus N, O und S ist vorzugsweise 2,3-Dihydro-2-, -3-, -4- oder -5-furyl, 2,5-Dihydro-2-, -3-, -4- oder -5-furyl, Tetrahydro-2- oder -3-furyl, 1,3-Dioxolan-4-yl, Tetrahydro-2- oder -3-thienyl, 2,3-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrrolyl, 2,5-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrrolyl, 1-, 2- oder 3-pyrrolidinyl, Tetrahydro-1-, -2- oder -4-imidazolyl, 2,3-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrazolyl, Tetrahydro-1-, -3- oder -4-pyrazolyl, 1,4-Dihydro-1-, -2-, -3- oder -4-pyridyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5- oder -6-pyridyl, 1-, 2-, 3- oder 4-piperidinyl, 2-, 3- oder 4-morpholinyl, Tetrahydro-2-, -3- oder -4-pyranyl, 1,4-Dioxanyl, 1,3-Dioxan-2-, -4- oder -5-yl, hexahydro-1-, -3- oder -4-pyridazinyl, Hexahydro-1-, -2-, -4- oder -5-pyrimidinyl, 1-, 2- oder 3-piperazinyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-chinolyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-isochinolyl, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- oder 8-3,4-Dihydro-2H-benzo-1,4-oxazinyl.

Gegebenenfalls substituiert bedeutet unsubstituiert oder mono-, di-, tri-, tetra- oder pentasubstituiert.

Aryl ist vorzugsweise Phenyl, Naphthyl oder Diphenyl.

Arylalkyl ist vorzugsweise Benzyl.

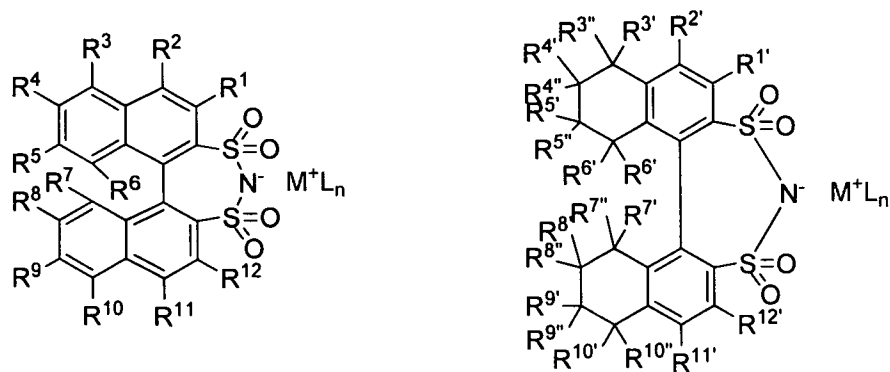
Heteroaryl mit einem oder mehreren Heteroatomen ausgewählt aus N, O und S ist vorzugsweise 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 1-, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isotiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidinyl, außerdem bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -3- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Indolyl, 4- oder 5-Isoindolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinazolyl, 5- oder 6-Chinoxalyl, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- oder 8-2H-Benzo-1,4-oxazinyl, außerdem bevorzugt 1,3-Benzodioxol-5-yl, 1,4-Benzodioxan-6-yl, 2,1,3-Benzothiadiazol-4- oder -5-yl oder 2,1,3-Benzoxadiazol-5-yl.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist mindestens einer von R^1 oder R^{12} bzw. $R^{1'}$ oder $R^{12'}$ nicht Wasserstoff und ist ausgewählt aus Phenyl-, 2,4,6-Triisopropyl-phenyl, Mesityl, 9-Phenanthryl, 9-Anthracenyl, Ferrocenyl, N-(perfluorophenyl)acetamid, N-(4-chlorophenyl)acetamid, N-(naphthalen-1-yl)acetamid, N-benzhydrylacetamid, N-(2,6-diisopropylphenyl)acetamid, 1-Anthracenyl, Corannulen, Porphyrin, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenyl, 3,5-(Trifluoromethyl)-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, tert-Butyl, tris-Mesityl-silyl, tris-Phenyl-silyl, 4-Nitrophenyl und 2,6-Methyl-4-butyl-phenyl, Trifluormethyl, unverzweigte (lineare) und verzweigte (C_1 - C_{12} -Perfluoralkyle, 3,4,5-Trifluorphenyl, 1,3-bis(perfluoropropan-2-yl)-phenyl, 1,3-bis(perfluorobutyl)-phenyl und/oder Pentafluorphenyl sowie Chlorid, Jodid, Fluorid, $B(OH)_2$, $B(alkyl)_2$, $B(Oalkyl)_2$, B(pinakol), BF_3X $X=Na$ oder K , OTf, $MgCl$, $MgBr$, $ZnCl$. Die anderen Reste sind vorzugsweise Wasserstoff.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist mindestens einer der Reste R^4 und R^9 bzw. $R^{4'}$, $R^{4''}$, $R^{9'}$ und $R^{9''}$ ausgewählt aus NO_2 oder I.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in an sich bekannter Weise dem Fachmann gut bekannten Verfahrensschritten in organische Salze, Metallsalze bzw. Metallkomplexe überführt werden. In einer möglichen Ausführungsform werden die Disulfonimide mit einem entsprechenden Metallsalz umgesetzt, beispielsweise mit dem Carbonat des entsprechenden Metalles.

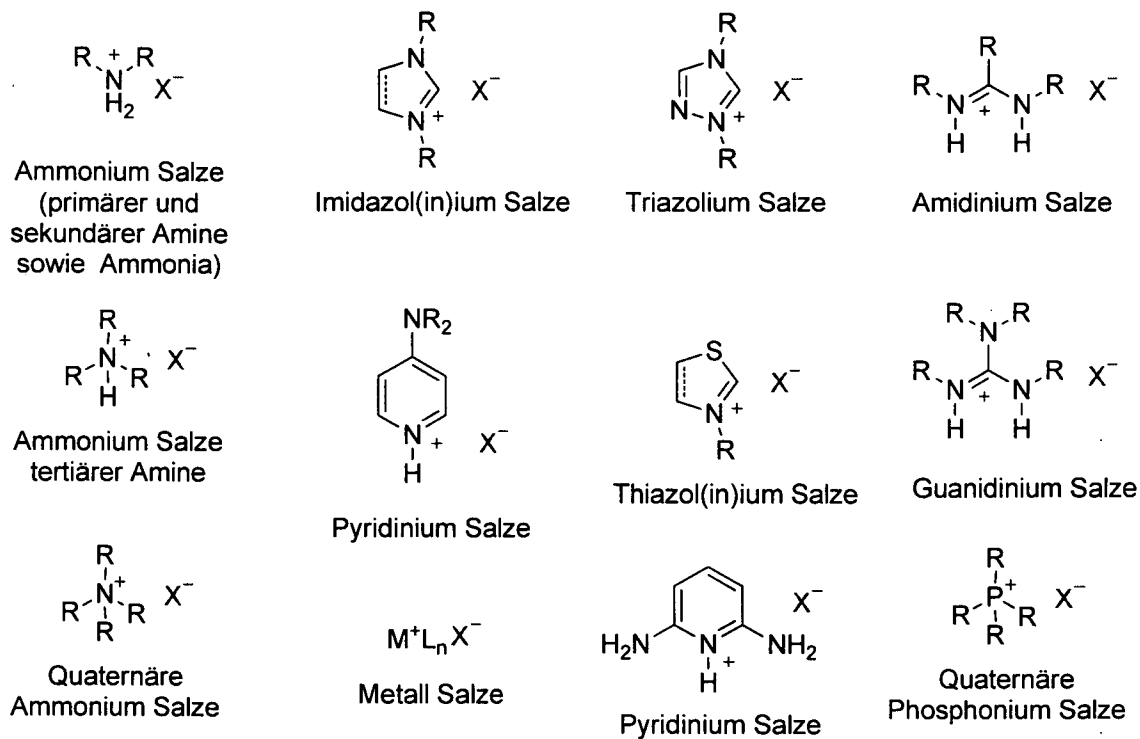
Beispiele für organische Salze, Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind im nachfolgenden Schema dargestellt:



Schema 1: Allgemeine Beispiele für Metallsalze bzw. Metallkomplexe der Disulfonimide IV und Disulfonimide V.

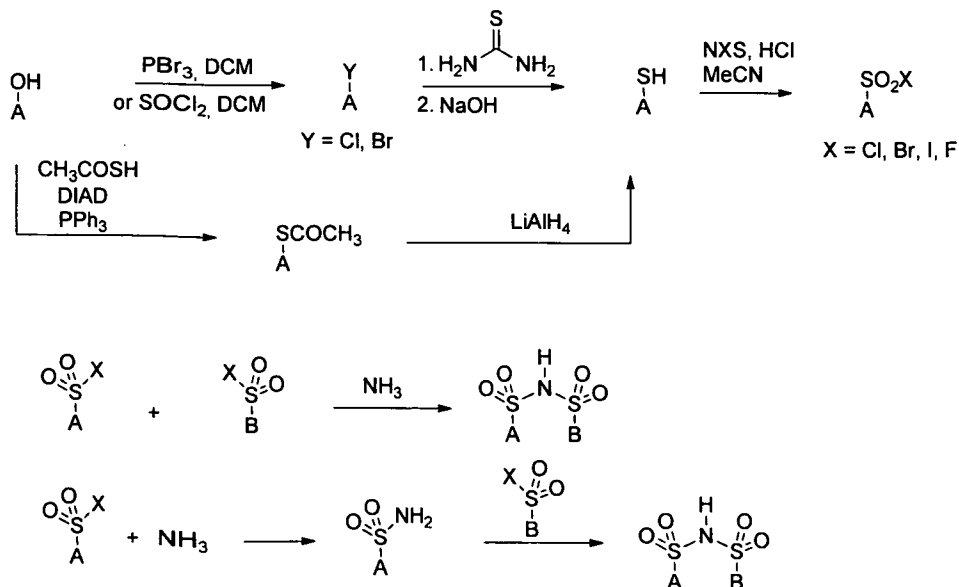
Im Schema 1 können beliebige Metalle oder organische Kationen wie z.B. tertiäre Ammoniumionen für M stehen. L bezeichnet beliebige Liganden in der Anzahl $n = 0-10$. Auch wenn die Verbindungen im Schema 1 als Salze dargestellt sind, ist die genaue Struktur mit Metallen nicht bekannt, sie können auch die Struktur von Metallkomplexen aufweisen. Es wird daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Formulierung Metallsalze oder Metallkomplexe verwendet. Die Metallverbindungen sind nicht auf bestimmte Metallverbindungen oder -komplexe beschränkt. Geeignete Metallverbindungen leiten sich von Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Al, Pb, La, Sm, Eu, Yb ab.

- 10 -

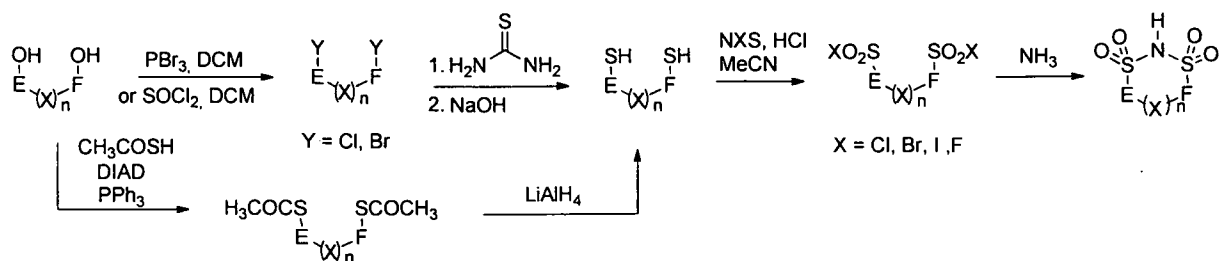


Schema 2: Beispiele für mögliche Kationen.

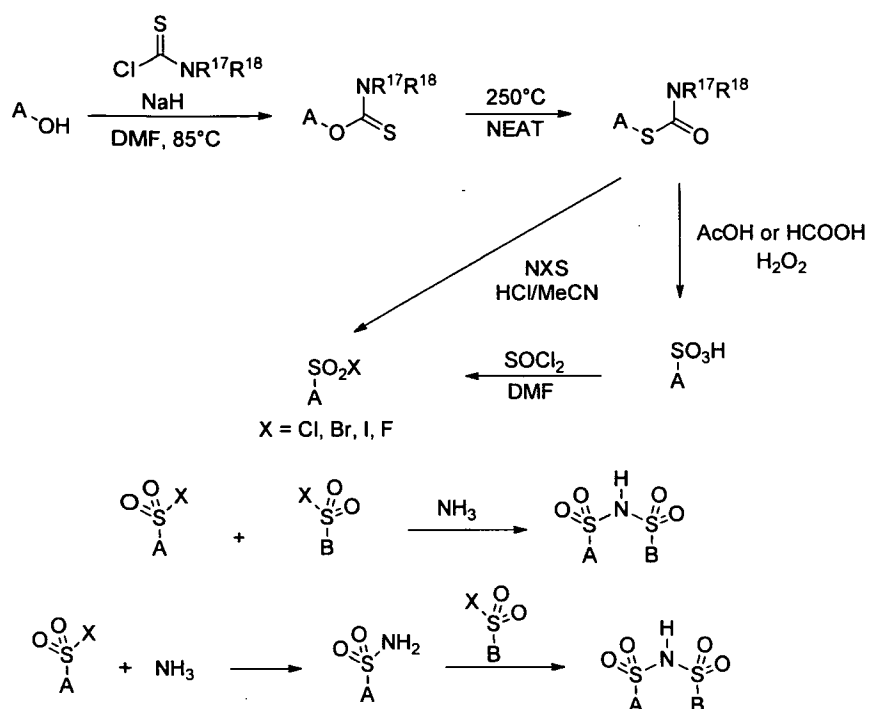
Beispiele für Synthesewege, in denen A und/oder B, C und/oder D, sowie E und/oder F für chirale aliphatische Reste stehen:



- 11 -

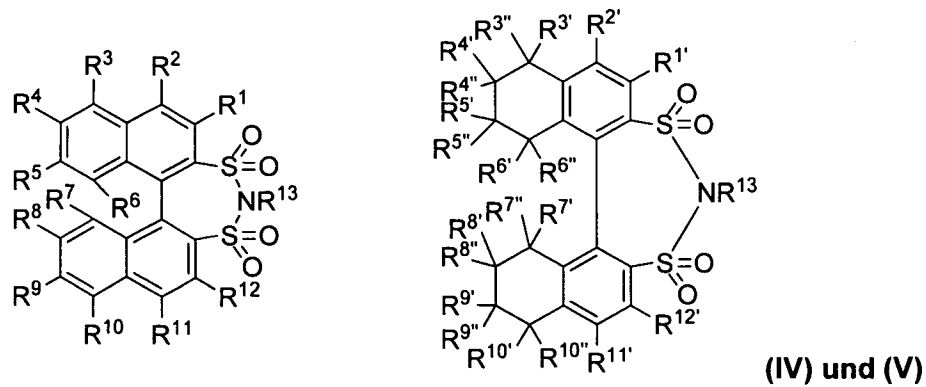


Falls A, B, C, D, E, F aromatische Reste sind kann die Synthese über eine Newman-Kwart Umlagerung durchgeführt werden:



Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Disulfonimiden mit der allgemeinen Formel I bzw. II, d.h. solchen mit chiralem BINOL und H8 BINOL Rückrad:

- 12 -

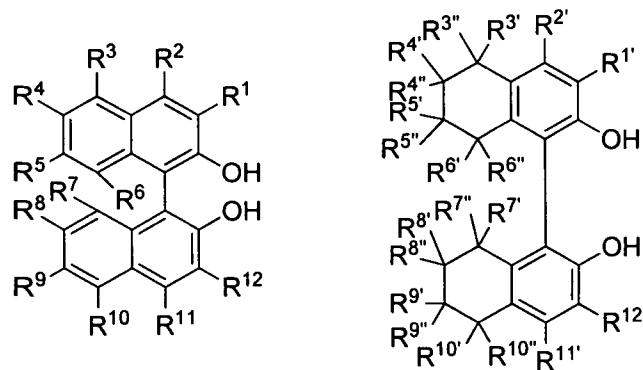


in der

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{3''}, R^{4'}, R^{4''}, R^{5'}, R^{5''}, R^{6'}, R^{6''}, R^{7'}, R^{7''}, R^{8'}, R^{8''}, R^{9'}, R^{9''}, R^{10'}, R^{10''}, R^{11'} und R^{12'} und R¹³ wie oben definiert sind,

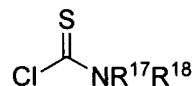
worin

(A) ein Binolderivat mit der allgemeinen Formel X oder ein H8-Binolderivat mit der allgemeinen Formel XI



(X) und (XI)

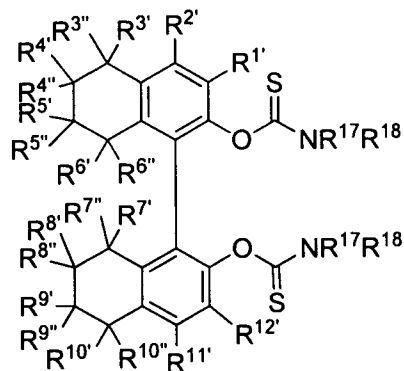
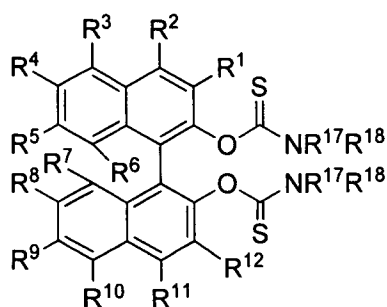
mit einem Thiocarbamoylchlorid der allgemeinen Formel XII



(XII)

in der R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sein können und für eine C₁-C₆-Alkylgruppe stehen,

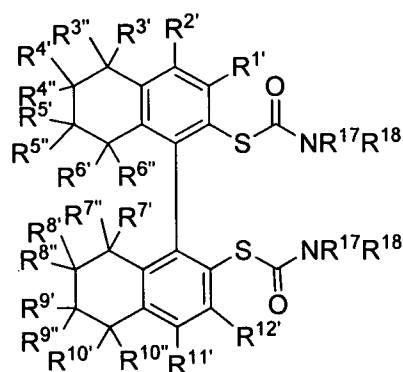
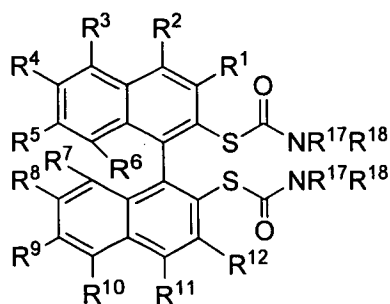
unter Bildung eines O-Arylthiocarbamates mit der allgemeinen Formel XIII bzw. XIV.



(XIII) und (XIV)

umgesetzt wird,

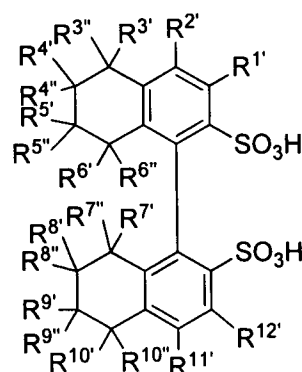
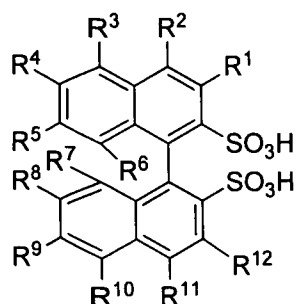
- (B) das O-Aryltiocarbamat mit der Formel XII in das entsprechende S-Aryltiocarbamat mit der Formel XV bzw. XVI.



(XV) und (XVI)

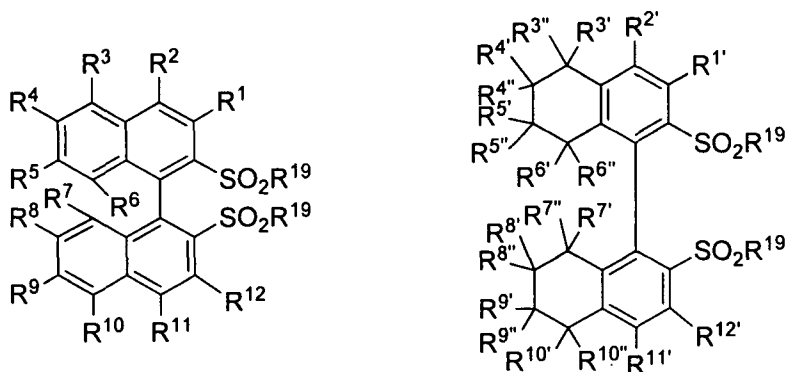
umgewandelt wird, und

- (C) das S-Aryltiocarbamat in Gegenwart eines Oxidationsmittels in die Verbindungen mit der Formel XVII bzw. XVIII umgewandelt wird.



(XVII) und (XVIII)

In einem Verfahrensschritt (D) werden die Sulfonsäuren mit der Formel VI in an sich bekannter Weise in die Säurehalogenide mit der Formel XIX bzw. XX wobei $R^{19} = \text{Cl, Br, I}$ oder F.



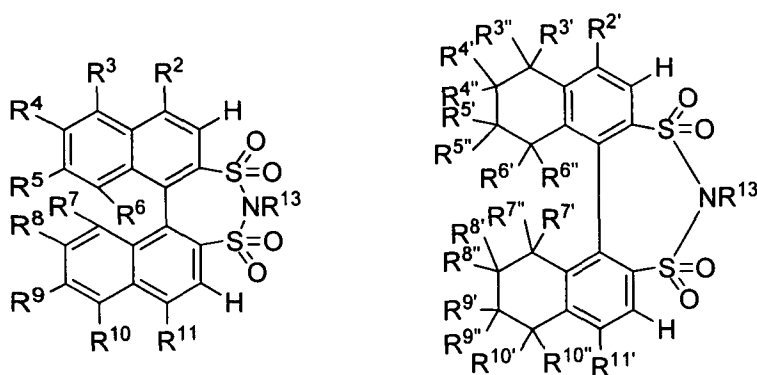
(XIX) und (XX)

überführt und in einem nachfolgenden Verfahrensschritt

(E) anschließend mit Ammoniak oder einem primären Amin in das entsprechende Imid mit der Formel IV bzw. V umgewandelt werden.

Alternativ kann in dieser Syntheseroute das S-Arylthiocarbamat mit der Formel XV bzw. XVI in einem dem Fachmann bekannten Verfahrensschritt (D1) direkt in die Säurehalogenide mit der Formel XIX bzw. XX umgewandelt werden, wobei R¹⁹ = Cl, Br, I oder F.

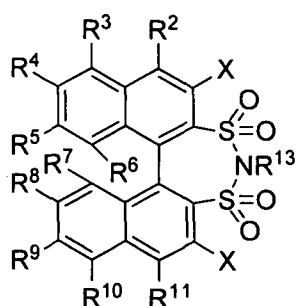
In einer alternativen Syntheseroute geht man von einem 3,3'-unsubstituiertem Disulfonimid mit der allgemeinen Formel IVa bzw. Va aus (R¹, R¹² = H bzw. R^{1'}, R^{12'} = H), welches nach obiger Syntheseroute dargestellt werden kann.



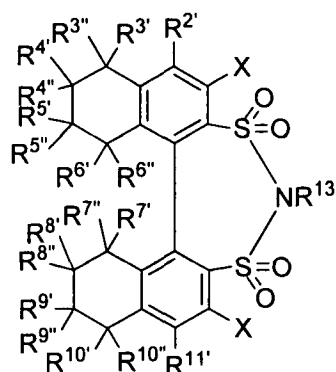
(IVa) und (Va)

Diese wird in einem dem Fachmann bekannten Verfahrensschritt F) in ein 3,3'-Dihalogenid (R¹, R¹² = Cl, Br, I oder F bzw. R^{1'}, R^{12'} = Cl, Br, I oder F) oder ein 3,3'-Ditriflat (R¹, R¹² = OTf bzw. R^{1'}, R^{12'} = OTf) mit der allgemeinen Formel XX bzw. XXI umgewandelt.

- 15 -

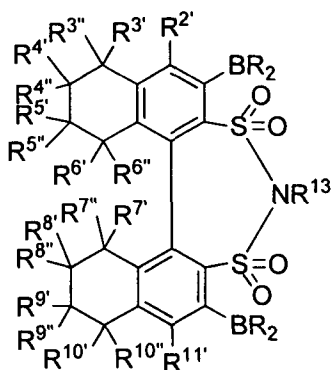
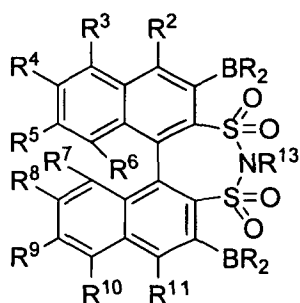


X = Cl, Br, I, F oder OTf



(XX) und (XXI)

Alternativ können in dieser Syntheseroute die Disulfonimide IVa bzw. Va in einem dem Fachmann bekannten Verfahrensschritt G) in ein 3,3'-Diboronat ($R^1, R^{12} = B(OH)_2, B(alkyl)_2, B(Oalkyl)_2, B(pinakol), BF_3X$ $X=Na, K$ bzw. $R^1, R^{12} = B(OH)_2, B(alkyl)_2, B(Oalkyl)_2, B(pinakol), BF_3X$ $X=Na, K$) mit der allgemeinen Formel XXiill bzw. XXIII umgewandelt werden.



(XXII) und (XXIII)

Die Halogenide und Ditriflate mit der allgemeinen Formel XX bzw. XXI oder die Boronate mit der allgemeinen Formel XXII bzw. XXIII dienen als Ausgangsubstanzen für dem Fachmann wohlbekannte Kupplungsreaktionen als Verfahrensschritt H) zu den Imiden mit der Formel IV bzw. V.

Die einzelnen Reaktionsschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens stellen aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren dar. Im Verfahrensschritt A wird die Dihydroxyverbindung mit der Formel IV bzw. V mit einem Thiocarbamoylchlorid der Formel XII in Gegenwart eines Hydrids in einem Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Als Lösungsmittel kommt jedes organische Lösungsmittel in Betracht, dass die Reaktion nicht nachteilig beeinflusst.

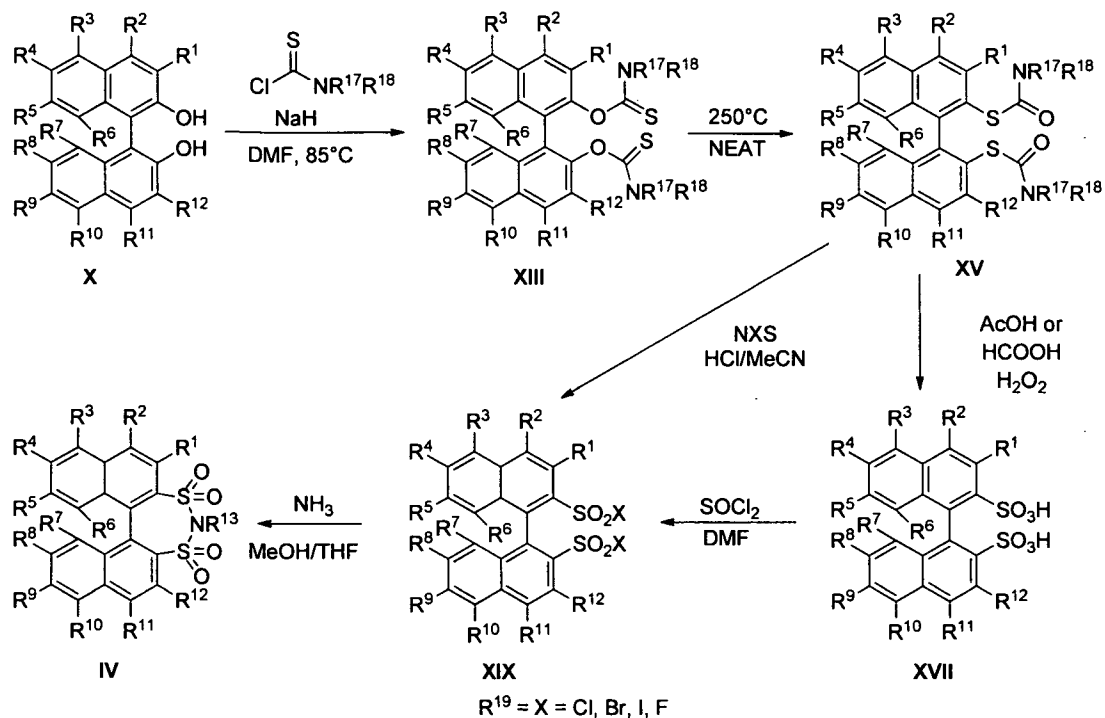
Der Reaktionsschritt B erfolgt vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel oder lösungsmittelfrei durch Erhitzen des in Schritt A erhaltenen O-Arylthiocarbamates. Das erhaltene S-Arylthiocarbamat mit der Formel XV bzw. XVI wird im nächsten Verfahrensschritt C in eine Sulfonsäure mit der Formel XVII bzw. XVIII umgewandelt. Dieser Verfahrensschritt erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Oxidationsmittels wie H_2O_2 und einer Säure und/oder einer organischen Persäure.

Die Umwandlung der Sulfonsäure mit der Formel XVII bzw. XVIII in das Säureimid mit der Formel IV bzw. V kann in an sich bekannter Weise nach dem Fachmann gut bekannten Verfahrensschritten erfolgen.

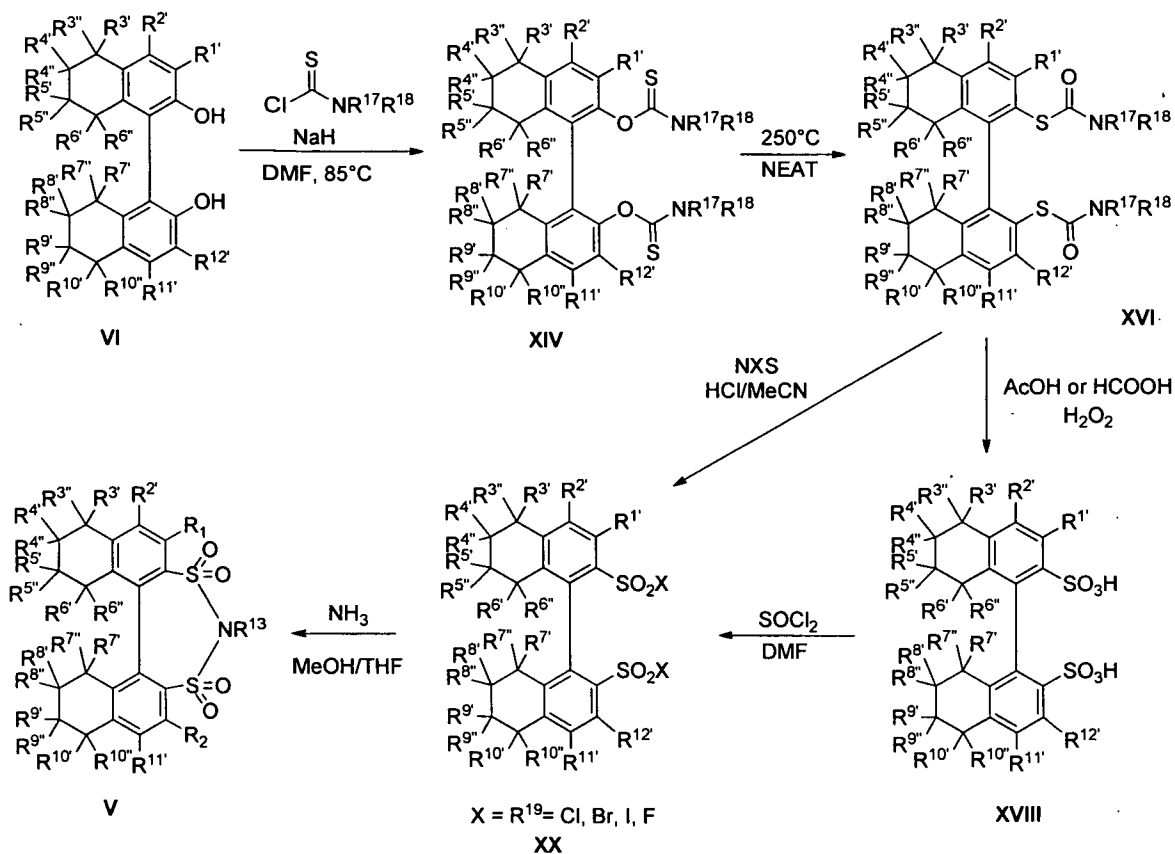
Alternativ kann in dieser Syntheseroute das S-Arylthiocarbamat mit der Formel XV bzw. XVI in einem dem Fachmann bekannten Verfahrensschritt (D1) direkt in die Säurehalogenide mit der Formel XVII bzw. XVIII umgewandelt werden, wobei $\text{R}^{19} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ oder F

Ein Beispiel für eine allgemeine Syntheseroute von BINOL X zu Disulfonimid IV ist Schema 3 zu entnehmen. Die Syntheseroute für Disulfonimid V ist analog und geht von einem H8-BINOL XI aus (Schema 4). Ausgangssubstanzen sind entsprechende substituierte bzw. unsubstituierte BINOLE X oder H8-BINOLE XI, diese werden mit Dimethylthiocarbamoylchlorid in das entsprechende O-Arylthiocarbamat XIII bzw. XIV umgewandelt. Durch eine Newman-Kwart Umlagerung erhält man das S-Arylthiocarbamat XV bzw. XVI, welches unter oxidativen Bedingungen zur Disulfonsäure XVII bzw. XVIII umgesetzt wird. Umwandlung dieser Säure in die entsprechenden Sulfonsäurehalogenide XIX bzw. XX und Ringschluß mit Ammoniak ergeben das Disulfonimid IV bzw. V.

Alternativ kann in dieser Syntheseroute das S-Arylthiocarbamat mit der Formel XV bzw. XVI in einem dem Fachmann bekannten Verfahrensschritt (D1) direkt in die Säurehalogenide mit der Formel XIX bzw. XX umgewandelt werden. Ringschluß mit Ammoniak ergeben das Disulfonimid IV bzw. V. Eine allgemeine Beschreibung zur Darstellung der Disulfonimide ist im Experimentellen Teil gegeben.



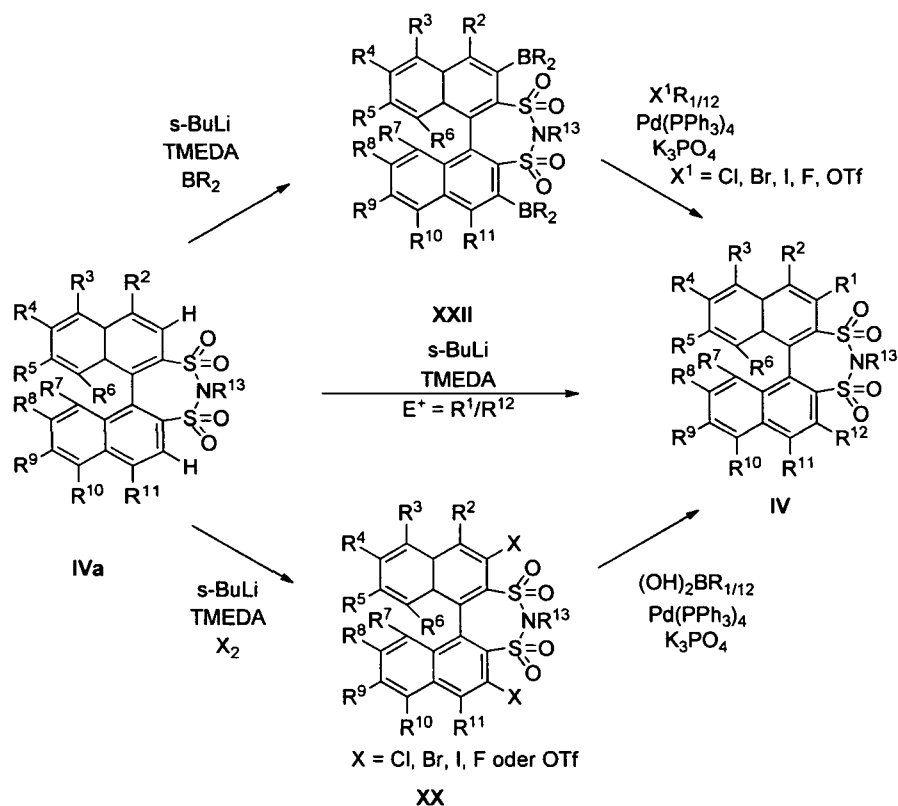
Schema 3. Erfindungsgemäße Syntheseroute zu Disulfonimid IV.



Schema 4. Erfindungsgemäße Syntheseroute zu Disulfonimid V.

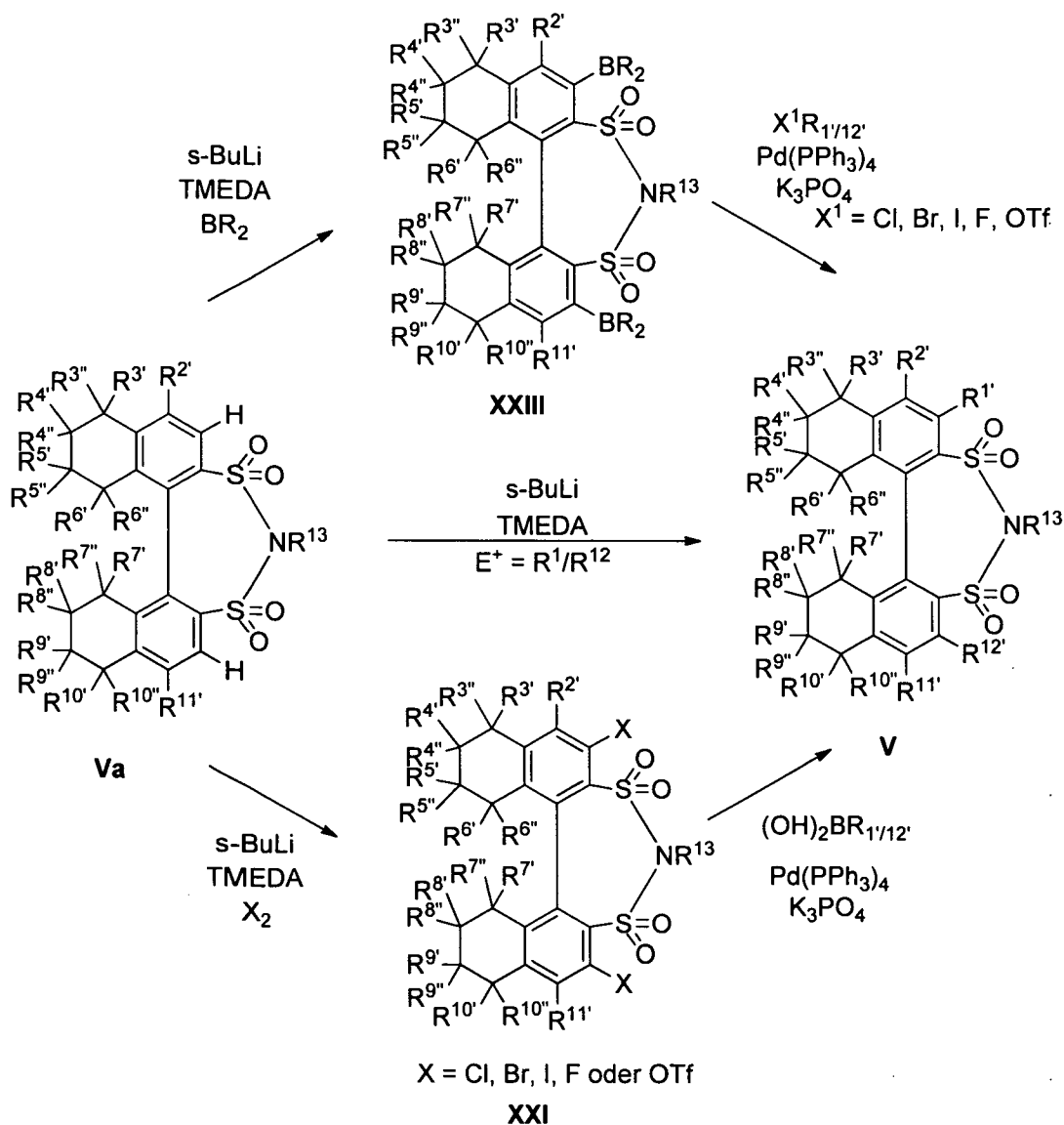
In einer alternativen Syntheseroute sind die nach obiger Route dargestellten Disulfonimide IVa bzw Va aus (R¹, R¹² = H bzw. R^{1'}, R^{12'} = H) als Ausgangssubstanzen zu sehen. Die

Disulfonimide IVa bzw Va werden nach einem dem Fachmann gut bekannten Verfahrensschritt in die Halogenide oder Ditriflate mit der allgemeinen Formel XX bzw. XXI oder die Boronate mit der allgemeinen Formel XXII bzw. XXIII umgewandelt. Diese dienen als Ausgangsubstanzen für Kupplungsreaktionen zu den Imiden mit der Formel IV bzw. V. Eine Variation von R^1 , R^{12} bzw. $R^{1'}$, $R^{12'}$ über die Disulfonimide IVa bzw. Va ist auch möglich, in dem man die über eine dirigierende ortho-Metallierung *in situ* gebildete Metallspezies (R^1 , R^{12} = Li, Mg, Zn, Cu bzw. $R^{1'}$, $R^{12'}$ = Li, Mg, Zn, Cu) nicht mit Halogenquellen quencht sondern mit anderen, geeigneten Elektrophilen wie z. B. CO_2 , Perfluralkyliodiden oder Isocyanaten, Aldehyden oder Ketonen.



Schema 5. Erfindungsgemäße Syntheserouten zu Disulfonimid IV über Disulfonimid IVa

- 19 -



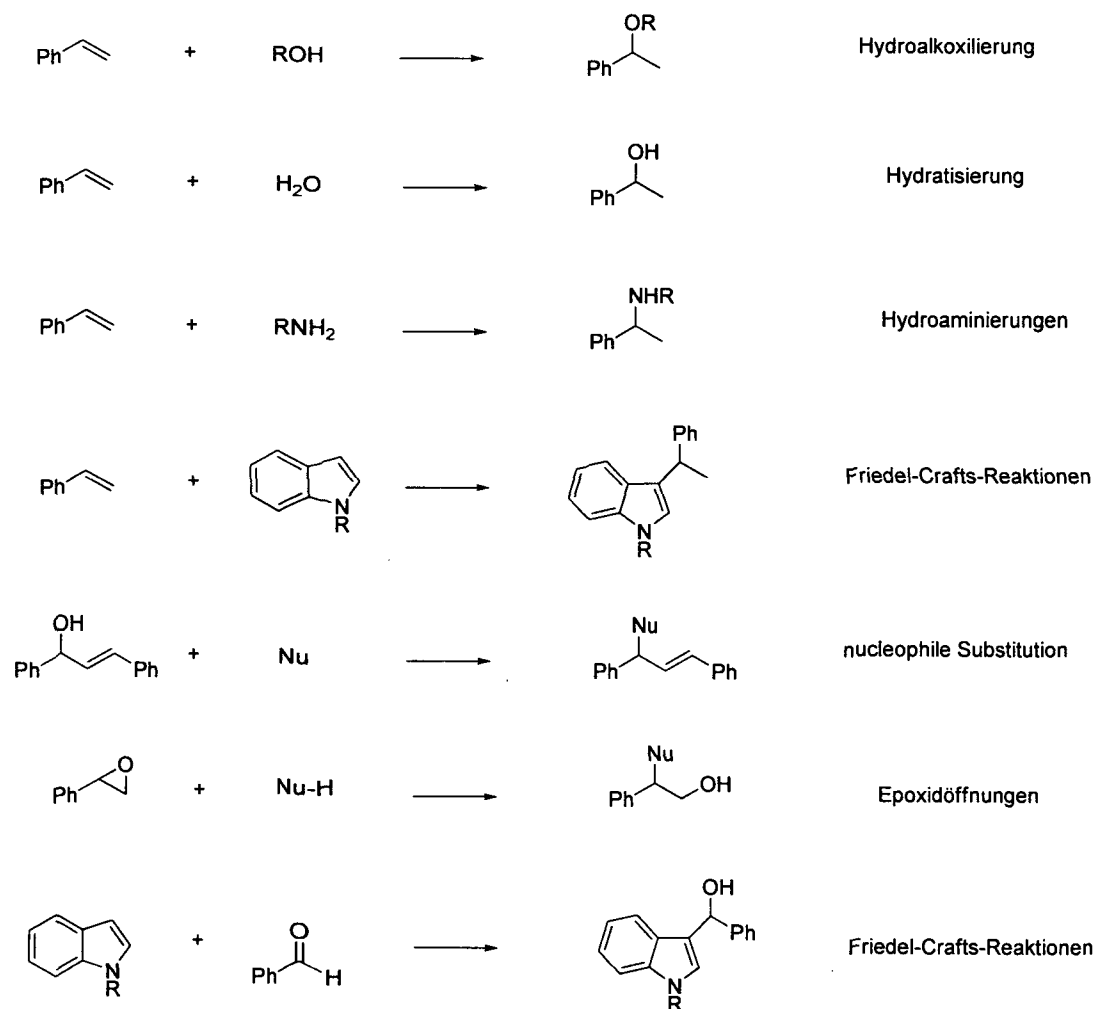
Schema 6. Erfindungsgemäße Syntheserouten zu Disulfonimid **V** über Disulfonimid **Va**.

Anwendungen als Katalysatoren

Die erfindungsgemäßen Disulfonimide **I-III** sowie deren organischen Salze, Metallsalze und Metallkomplexe eignen sich besonders als starke, chirale Brønsted-Säure-Katalysatoren bzw. chirale Lewis-Säure-Katalysatoren für eine Vielzahl von Reaktionen, insbesondere zur Aktivierung von Ketonen, Aldehyden und Alkenen. Eine besonders gute katalytische Aktivität zeigen Verbindungen in denen R^{13} für H, F, Cl, Br, I oder $\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ steht, wobei R^{14} , R^{15} , R^{16} für $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl-}$, $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyl-}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkynyl}$ ist. Besonders bevorzugt steht R^{13} für $\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ oder I .

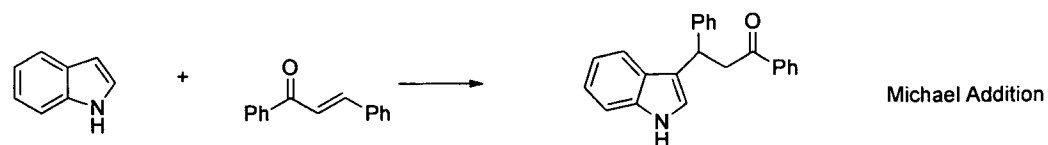
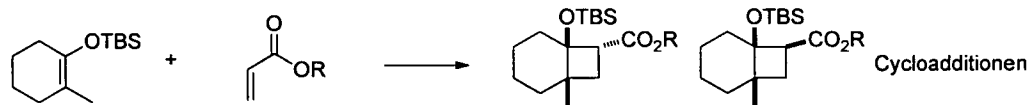
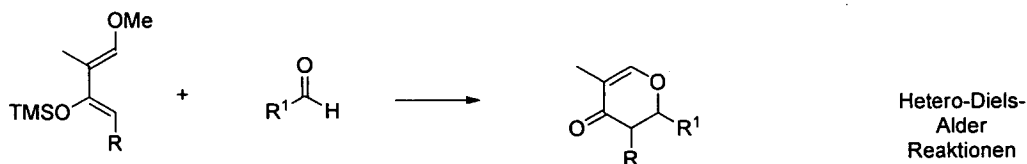
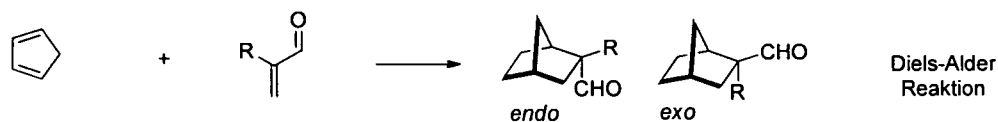
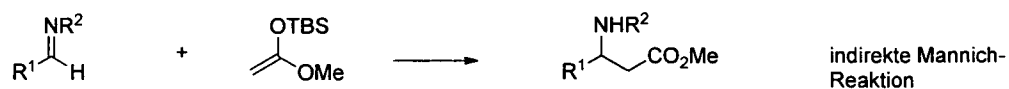
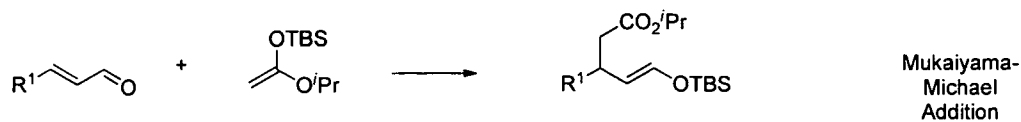
Zu den Reaktionen, in denen die erfindungsgemäßen Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden können, zählen Reaktionen wie Aldol-Reaktionen, vinyloge Aldol-Reaktionen, Mukaiyama-Aldol-Reaktionen, vinyloge Mukaiyama-Aldol-Reaktionen, Mukaiyama-Michael-Reaktionen, Michael-Additionen, Mannich-Reaktionen, TMS-CN Additionen an Aldehyde und Ketone, Veresterungen, Veretherungen, Pinakol-Umlagerungen, Acetalisierungen und verwandte Reaktionen, Cycloadditionen, Hydroaminierungen, Hydroalkoxilierung, Hydratisierungen, Olefinaktivierungen im Allgemeinen, Friedel-Crafts-Reaktionen, Epoxidöffnungen, Ritter-Reaktionen, nucleophile Substitutionen von Alkoholen, asymmetrische Ringöffnungen, asymmetrische Reduktionen, transfer Hydrierungen, Alkin-Additionen, Allylierungen, Epoxidierungen, Olefin-Metathese, Isomerisierungen, Iminiumkatalyse und Enaminkatalyse.

Eine Auswahl dieser Reaktionen ist in Schema 7 und 8 dargestellt.



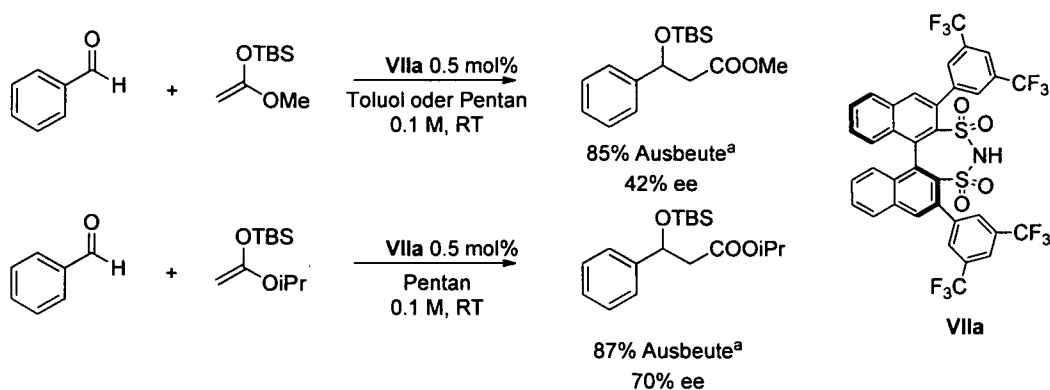
Schema 7. Auswahl möglicher Reaktionen.

- 21 -



Schema 8. Auswahl möglicher Reaktionen.

Exemplarisch sind erste Ergebnisse, die in der Mukaiyama-Aldol-Reaktion mit Disulfonimid VIIa erlangt wurden, die in Schema 9 dargestellt sind.



^aNMR-Ausbeute bezogen auf 0,05 mmol Ph_3PH als internem Standard

Schema 9. Auswahl von Ergebnissen, die mit Disulfonimid VIIa erlangt wurden.

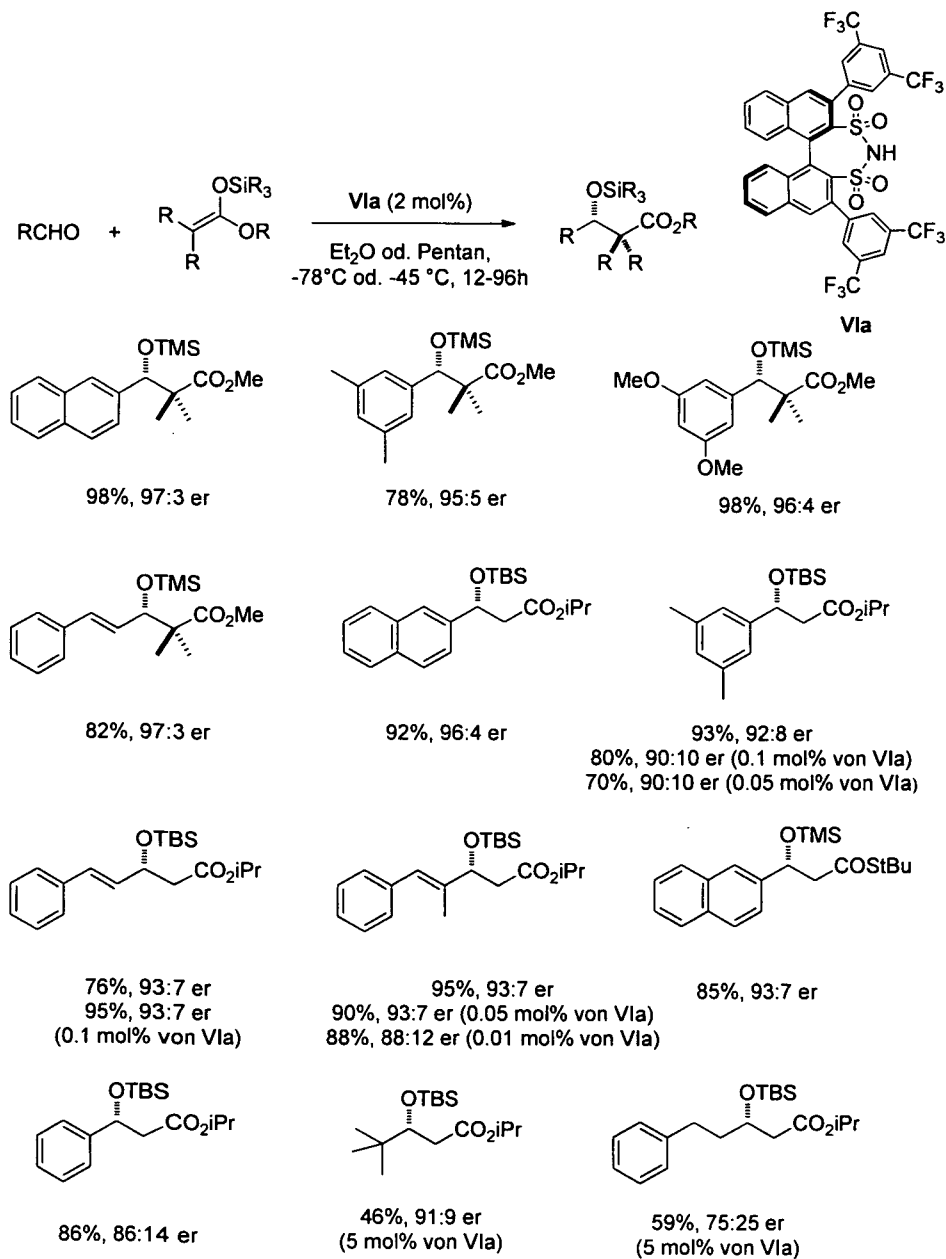
Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Verbindungen sind

- als Liganden für Metallkomplexe; exemplarisch sei der Austausch der beiden Chlorid-Liganden durch die Disulfonimide der allgemeinen Formel I bis III in den bekannten Grubbs-Katalysatoren und Hoveyda-Grubbs-Katalysatoren erwähnt.
- in deprotonierter Form eignen sich die Disulfonimide mit den allgemeinen Formeln bis III auch als chirales Anion in der asymmetrischen Synthese.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen mit den Formeln I bis III als NMR-Shift-Reagenzien und als Reagenzien zur Racematspaltung.

Experimenteller Teil***Allgemeine Vorschrift zur Mukaiyama-Aldol-Reaktion bei Raumtemperatur***

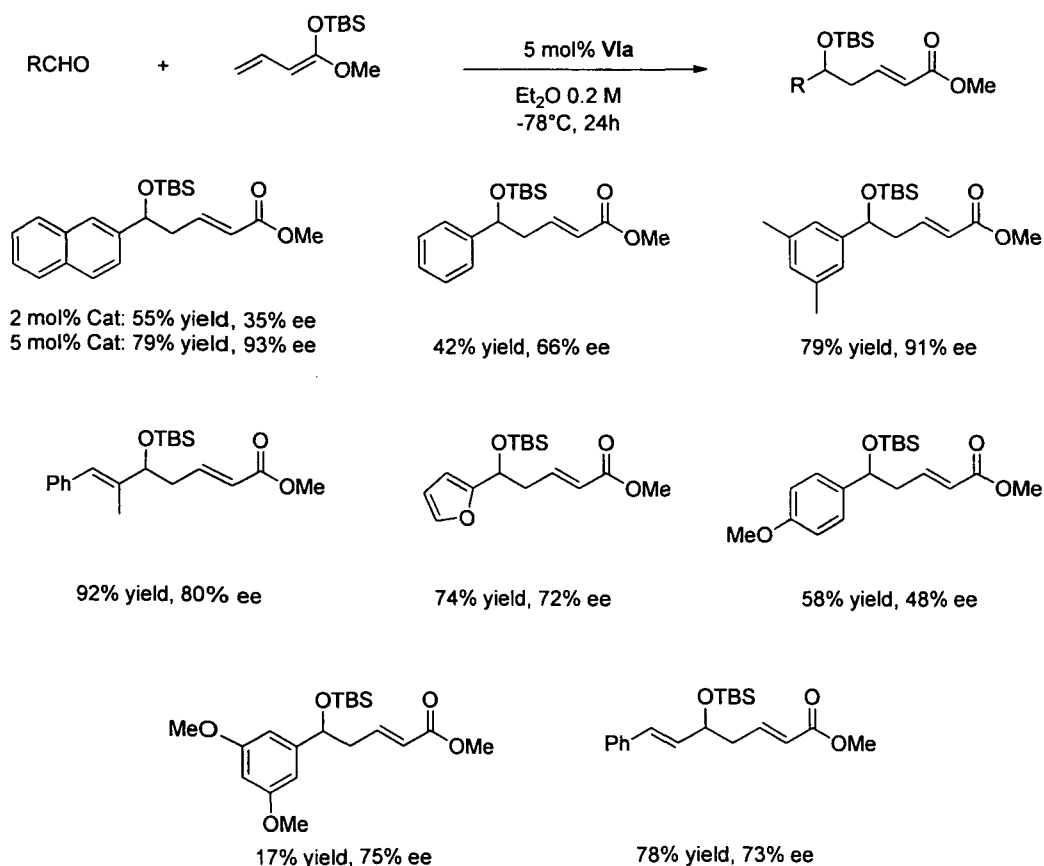
Disulfonimid VIIa (0.41 mg, 0.5 mol%) und Benzaldehyd (10 μ L, 0.1 mmol) werden in 0.5 mL Toluol oder Pentan bei Raumtemperatur vorgelegt. Man tropft tert-Butyl(1-methoxyvinyloxy)dimethylsilan bzw. tert-Butyl(1-isopropoxyvinyloxy)dimethylsilan (0.11 mmol) zu und rührt für 1-2 h bei Raumtemperatur. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und 0.05 mmol Ph_3PH als interner Standard für eine NMR-Messung zur Ausbeutebestimmung hinzugegeben. Man löst in ca. 1 mL CDCl_3 , und entnimmt 0,5-0,75 mL für eine NMR-Messung. Die restliche Lösung wird zur präparativen Dünnschichtchromatographie verwendet. Mit dem isolierten Produkt aus dieser Dünnschichtchromatographie wird der Enantiomerenüberschuß mittels chiraler GC- oder chiraler HPLC-Messung bestimmt.



Schema 10: Auswahl von Ergebnissen, die mit Disulfonimid **Vla** in der Mukaiyama-Aldol Reaktion bei -78 °C erlangt wurden.

Allgemeine Synthesevorschrift zur vinylogen Mukaiyama-Aldol-Reaktion

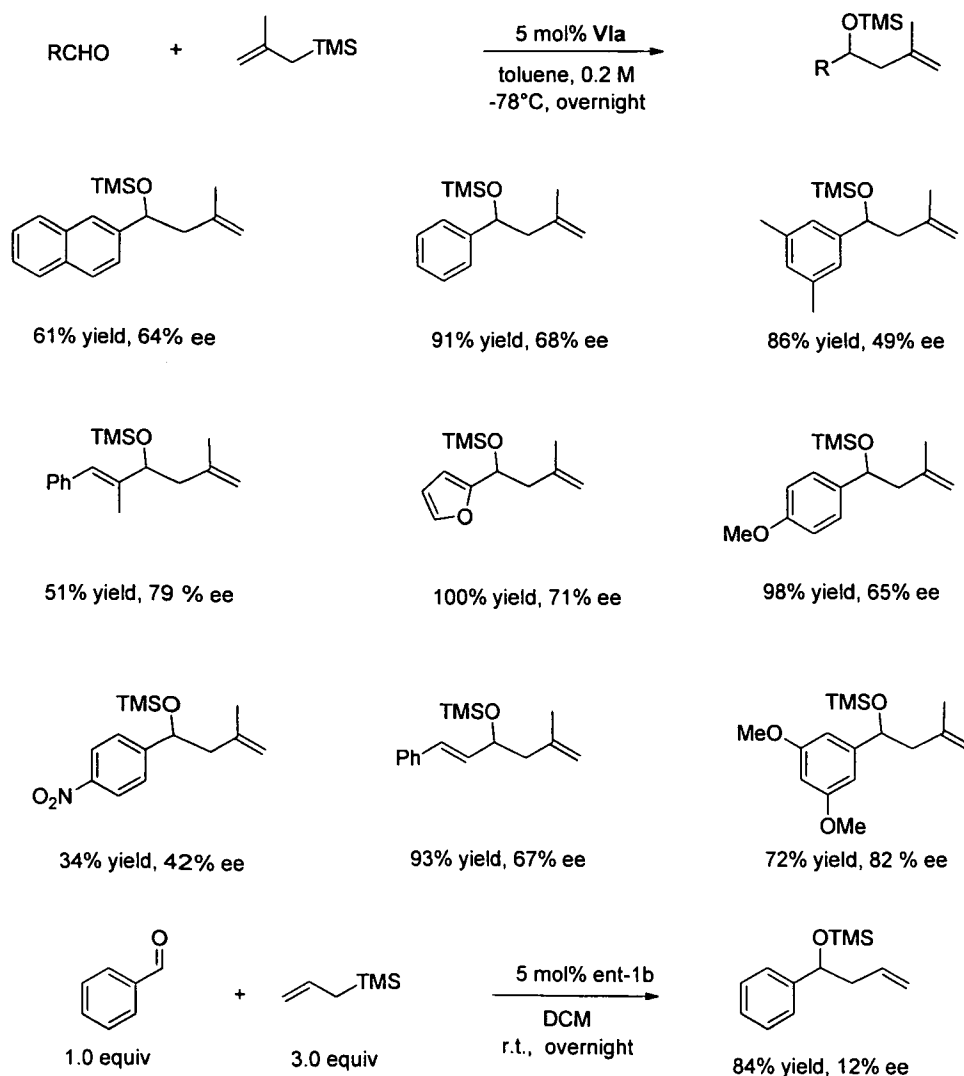
Disulfonimid **Vla** (2.05 mg, 5 mol%) und der entsprechende Aldehyd (0.05 mmol, 1 eq) werden in 0.25 ml Et₂O bei -78 °C vorgelegt. Man tropft (Z)-tert-butyl((1-ethoxybuta-1,3-dien-1-yl)oxy)dimethylsilane (0.065 mmol, 1.3 eq) zu und rührt für 72 h bei -78 °C. Danach quencht man mit ges. NaHCO₃-Lösung (0.25 mL) und verdünnt mit Dichlormethan (5 mL). Die Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und 0.05 mmol Ph₃PH als interner Standard für eine NMR-Messung zur Ausbeutebestimmung hinzugegeben. Man löst in ca. 1 mL CDCl₃, und entnimmt 0,5-0,75 mL für eine NMR-Messung. Die restliche Lösung wird zur präparativen Dünnschichtchromatographie verwendet. Mit dem isolierten Produkt aus dieser Dünnschichtchromatographie wird der Enantiomerenüberschuß mittels chiraler GC- oder chiraler HPLC-Messung bestimmt.



Schema 11: Auswahl von Ergebnissen, die mit Disulfonimid **Vla** in der vinylogenen Mukaiyama-Aldol Reaktion erlangt wurden.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Allylierung von Aldehyden

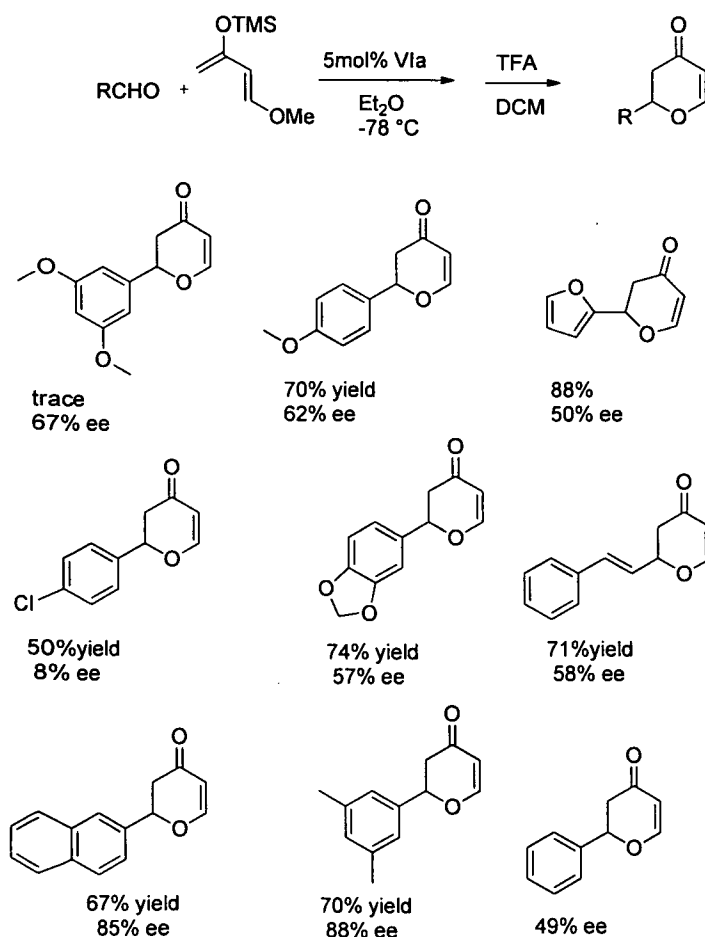
Disulfonimid **Vla** (2.05 mg, 5 mol%) und der entsprechende Aldehyd (0.05 mmol, 1 eq) werden in 0.25 ml Et₂O bei -78 °C vorgelegt. Man tropft Trimethyl(2-methylallyl)silan (0.065 mmol, 1.3 eq) zu und rührt für 12-16 h bei -78 °C. Danach quencht man mit ges. NaHCO₃-Lösung (0.25 mL) und verdünnt mit Dichlormethan (5 mL). Die Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und 0.05 mmol Ph₃PH als interner Standard für eine NMR-Messung zur Ausbeutebestimmung hinzugegeben. Man löst in ca. 1 mL CDCl₃, und entnimmt 0,5-0,75 mL für eine NMR-Messung. Die restliche Lösung wird zur präparativen Dünnschichtchromatographie verwendet. Mit dem isolierten Produkt aus dieser Dünnschichtchromatographie wird der Enantiomerenüberschuß mittels chiraler GC- oder chiraler HPLC-Messung bestimmt.



Schema 12: Auswahl von Ergebnissen, die mit Disulfonimid **Vla** in der Allylierung von Aldehyden erlangt wurden.

Allgemeine Synthesevorschrift zur Hetero-Diels-Alder-Reaktion

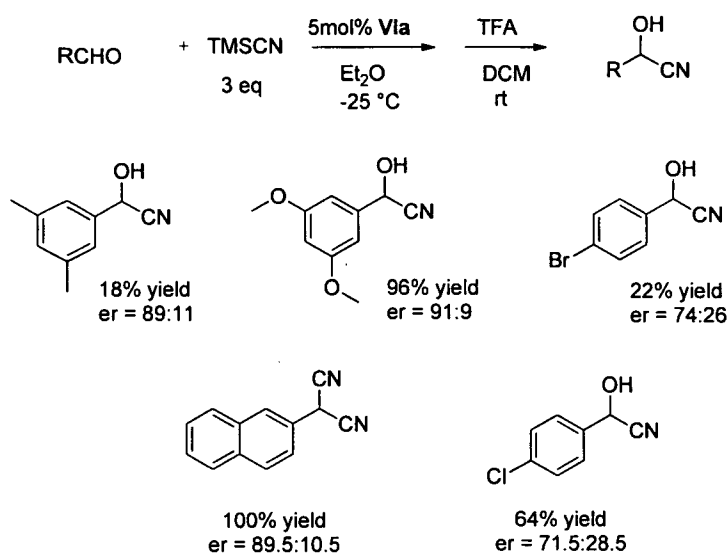
Disulfonimid **Vla** (2.05 mg, 5 mol%) und der entsprechende Aldehyd (0.05 mmol, 1 eq) werden in 0.25 ml Et₂O bei -78 °C vorgelegt. Man tropft (E)-((4-methoxybuta-1,3-dien-2-yl)oxy)trimethylsilan (0.06 mmol, 1.2 eq) zu und rührt bei -78 °C. Danach quencht man mit 10%iger TFA Lösung in Dichlormethan bei -78 °C. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und 0.05 mmol Ph₃PH als interner Standard für eine NMR-Messung zur Ausbeutebestimmung hinzugegeben. Man löst in ca. 1 mL CDCl₃, und entnimmt 0,5-0,75 mL für eine NMR-Messung. Die restliche Lösung wird zur präparativen Dünnschichtchromatographie verwendet. Mit dem isolierten Produkt aus dieser Dünnschichtchromatographie wird der Enantiomerenüberschuß mittels chiraler GC- oder chiraler HPLC-Messung bestimmt.



Schema 13: Auswahl von Ergebnissen, die mit Disulfonimid **Vla** in der Hetero-Diels-Alder Reaktion erlangt wurden.

Allgemeine Synthesevorschrift zur TMSCN Addition an Aldehyde

Disulfonimid **Vla** (2.05 mg, 5 mol%) und der entsprechende Aldehyd (0.05 mmol, 1 eq) werden in 0.25 ml Et₂O bei -25 °C vorgelegt. Man gibt TMSCN (0.15 mmol, 3 eq) hinzu und rührt bei -78 °C. Danach quencht man mit 10%iger TFA Lösung in Dichlormethan bei -25 °C. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und 0.05 mmol Ph₃PH als interner Standard für eine NMR-Messung zur Ausbeutebestimmung hinzugegeben. Man löst in ca. 1 mL CDCl₃, und entnimmt 0,5-0,75 mL für eine NMR-Messung. Die restliche Lösung wird zur präparativen Dünnschichtchromatographie verwendet. Mit dem isolierten Produkt aus dieser Dünnschichtchromatographie wird der Enantiomerenüberschuß mittels chiraler GC- oder chiraler HPLC-Messung bestimmt.



Schema 14: Auswahl von Ergebnissen, die mit Disulfonimid **Vla** in der TMSCN Addition Reaktion erlangt wurden.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Disulfonimide**a) Darstellung der O-Arylthiocarbamate XIII bzw. XIV.**

Das entsprechende Diol (1 eq) wird in DMF (0.2 M) bei 0°C oder Raumtemperatur vorgelegt. Man gibt 60%iges NaH in Öl (4 eq) zügig, aber portionsweise zu. Nach 5 min rühren bei Raumtemperatur wird *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid in DMF (6 mmol/ml) via Spritze zugegeben. Anschließend wird für 12-18h auf 85°C erhitzt. Nach Abkühlen versetzt man die Lösung mit 2%iger KOH. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt, mit 2%iger KOH nachgewaschen, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Säulenchromatographie (SiO₄, Ethylacetat/Hexan) liefert das gewünschte O-Arylthiocarbamat.

b) Darstellung der S-Arylthiocarbamate XV bzw. XVI

Das O-Arylthiocarbamat wird unter Argon für 80-90 min auf 250°C erhitzt. Reinigung durch Säulenchromatographie (SiO₄, Ethylacetat/Hexan) liefert das gewünschte S-Arylthiocarbamat.

c) Darstellung der Disulfonsäuren XVI bzw. XVIII

Essigsäure oder Ameisensäure (10faches Volumen von 30%iger H₂O₂) wird bei 0°C oder Raumtemperatur vorgelegt und 30%ige H₂O₂ (30 eq) tropfenweise zugegeben. Nach 1h rühren bei RT wird das S-Arylthiocarbamat, gelöst in Essigsäure, THF oder Dichlormethan (5faches Volumen von 30%iger H₂O₂), zugegeben. Nach rühren bei Raumtemperatur für 1-72h wird die Lösung eingeeengt bzw. man filtriert die Lösung über Kieselgel und eingt danach ein. Säulenchromatographie (SiO₄, Dichlormethan/Methanol) liefert das Salz der gewünschten Säure. Dieses wird durch waschen mit 2-6M HCl oder mittels Ionenaustauschchromatographie in die gewünschte Säure umgewandelt.

d) Darstellung der Disulfonsäurechloride XIX bzw. XX

Die entsprechende Disulfonsäure wird in Thionylchlorid unter Argon vorgelegt. Nach Zugabe einer katalytischen Menge DMF wird für 1-4 h zum Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Thionylchlorid unter Vakuum und reinigt durch digerieren mit Diethylether oder durch Säulenchromatographie (SiO₄, Hexan/Ethylacetat).

d1) Darstellung der Disulfonsäurechloride XIX bzw. XIX

Das entsprechende S-Arylthiocarbamat wird in einer Mischung von 2M HCl-Acetonitril (1:5) bei 0 °C suspendiert. Man gibt darauf *N*-Chlorsuccinimid (4-30 eq) portionsweise zu. Nach rühren für 10-240min bei knapp unter 20 °C wird die Suspension mit Diethylether extrahiert,

mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und eingeengt. Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (SiO₄, Ethylacetat/Pentan).

e) Darstellung der Disulfonimide **IV** bzw. **V**

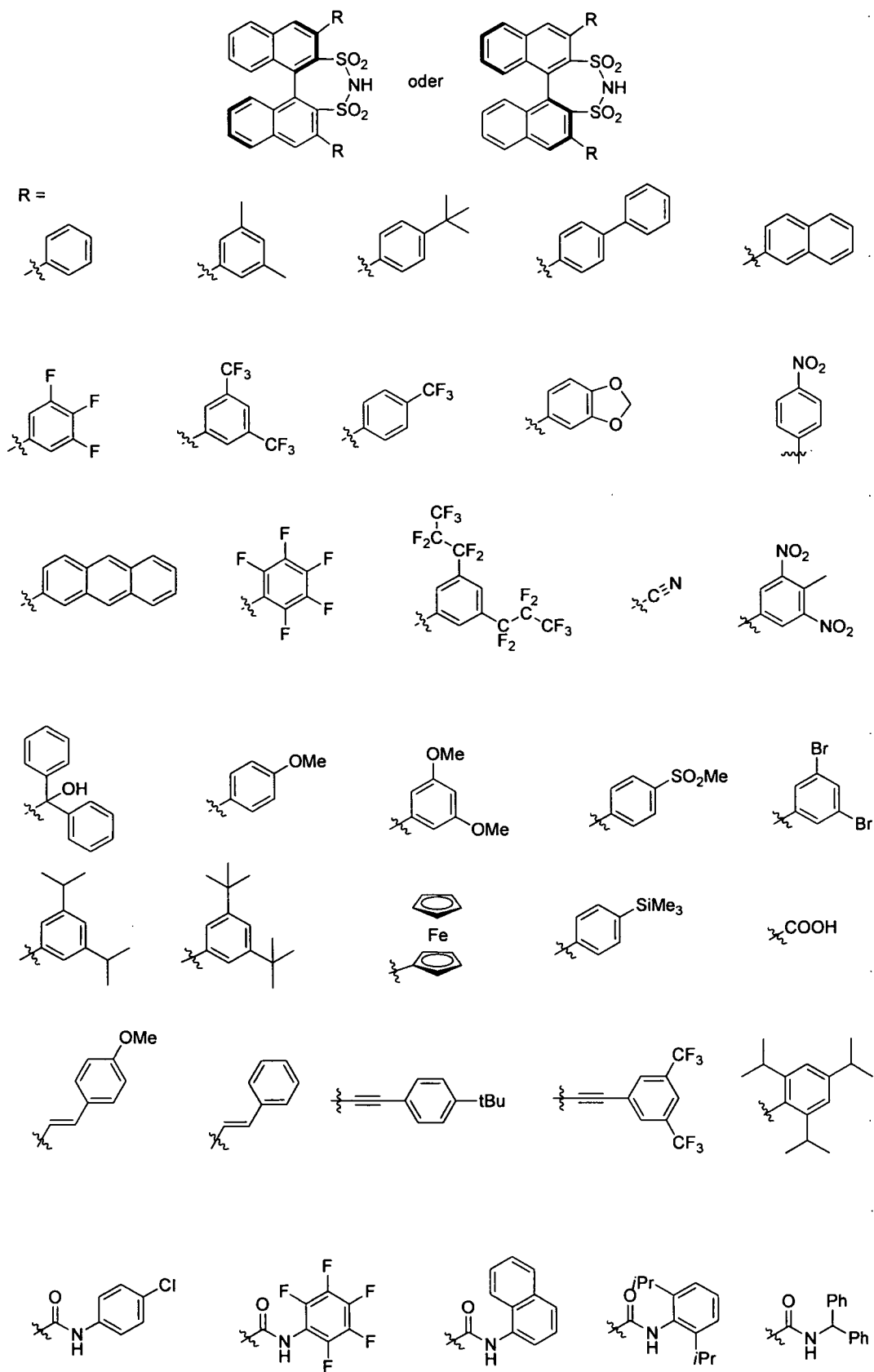
Das entsprechende Disulfonsäurechlorid wird in THF gelöst. Man gibt Ammoniak (5-30eq) in Methanol portionsweise bzw. via Spritzenpumpe bei -10°C bis zu 60°C zu und rührt für 6-120h bei dieser Temperatur. Nach entfernen des Lösungsmittels erhält man das Salz des Disulfonimides durch Reinigung mittels Säulenchromatographie (SiO₄, Hexan/Ethylacetat). Dieses wird durch waschen mit 2-6M HCl oder mittels Ionenaustauschchromatographie in das gewünschte Disulfonimid umgewandelt.

e1) Darstellung der Disulfonimide **IV** bzw. **V** über die Diboronate **XXII** bzw. **XXIII** oder die Dihalogenide **XX** bzw. **XXI**.

Das entsprechende Disulfonimid **IVa** bzw. **Va** (R¹, R¹² = H bzw. R^{1'}, R^{12'} = H) wird bei -78°C bis 0°C mit n-Buli, sec-BuLi oder tert-BuLi deprotoniert. Durch Zugabe einer Halogenidquelle oder einer Borquelle bei -78°C bis 0°C erhält man die Dihalogenide **XX** bzw. **XXI** oder Diboronate **XXII** bzw. **XXIII**. Nach rühren bei Raumtemperatur für 1-120h wird die Lösung mit Ammoniumchlorid gequenchet. Man extrahiert die wässrige Phase mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Säulenchromatographie (SiO₄, Dichlormethan/Methanol) liefert das Salz des gewünschten Dihalogenides **XX** bzw. **XXI** oder Diboronates **XXII** bzw. **XXIII**. Dieses Salz wird durch waschen mit 2-6M HCl oder mittels Ionenaustauschchromatographie in die gewünschte Säure umgewandelt.

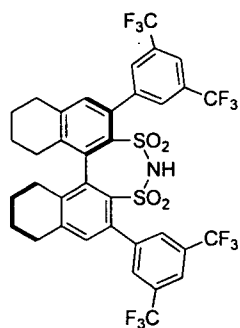
Das Diiodid wird mit der entsprechenden Boronsäure (2-20eq) und 1-40 mol% Pd(PPh₃)₄ unter Argon in einem entgastem Gemisch aus 2M Na₂CO_{3aq} (2-30 eq) und DME für 1-72h auf 50-150 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Gemisches verdünnt man mit Wasser. Man extrahiert mit Ethylacetat, trocknet die organischen Phasen über Na₂SO₄ und engt ein. Säulenchromatographie (SiO₄, Dichlormethan/Methanol) liefert das Salz der gewünschten Disulfonimide **IV** bzw. **V**. Dieses Salz wird durch waschen mit 2-6M HCl oder mittels Ionenaustauschchromatographie in die gewünschte Säure umgewandelt.

- 31 -

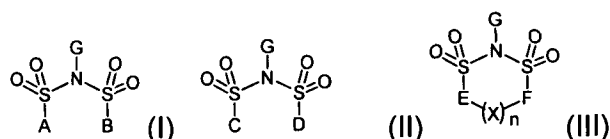


Schema 15: Dargestellte Disulfonimide mit chiralem BINOL-Rückrad.

- 32 -



Schema 16: Dargestelltes Disulfonimid mit chiralem H8-BINOL-Rückrad.

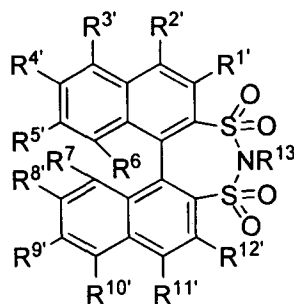
Patentansprüche**1. Chirale Disulfonimide mit der allgemeinen Formeln I bis III**

in denen mindestens einer der Reste A und B in der Verbindung der Formel I, C und D der Verbindung der Formel II und E und F der Verbindung der Formel III ein chiraler Rest ist oder E und F gemeinsam ein chirales Rückgrad bilden,

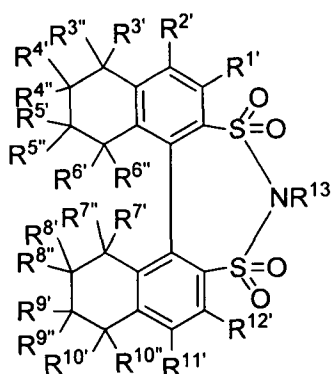
X für C, Si, O, N oder S und n für 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht, wobei n nur dann > 1 ist, wenn X für C steht,

G steht für H, C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Gruppe Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, oder SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, Br, Cl, I, F steht, wobei R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ für C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero-(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, die ggf. substituiert sein können, sowie deren organische Salze, Metallsalze und Metallkomplexe.

2. Chirale Disulfonimide gemäß Anspruch I, worin sich die Reste E-(X)_n-F sich von Binol bzw. H8-Binol ableiten und Verbindungen mit der allgemeinen Formel IV bzw. V darstellen

**(IV)**

- 34 -



(V)

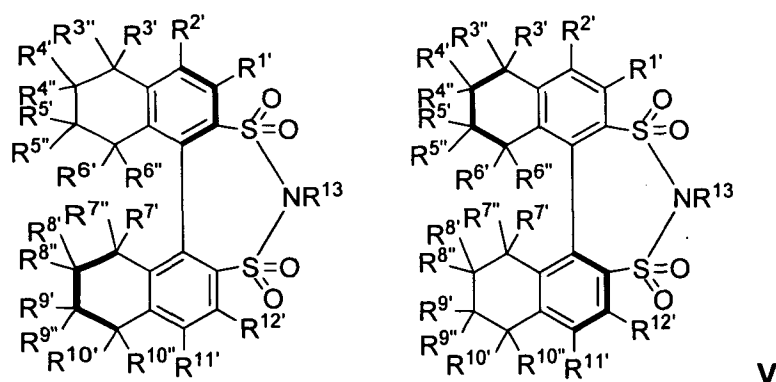
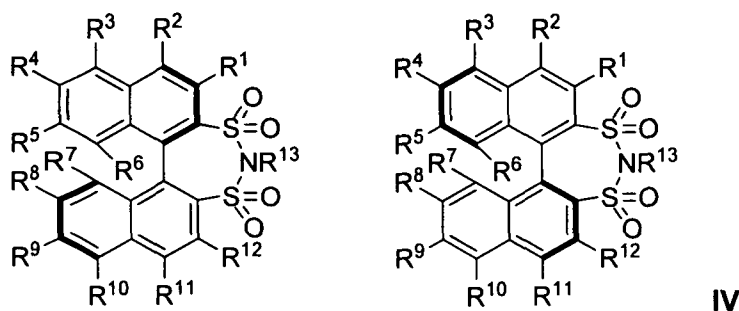
in denen

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} , $R^{3''}$, $R^{4''}$, $R^{5''}$, $R^{6''}$, $R^{7''}$, $R^{8''}$, $R^{9''}$, $R^{10''}$, $R^{11''}$, und $R^{12'}$ gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, OH, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, NO, SO₂, SO₃H, NH₂, PH₃, COOH, SO₃X, COOY, worin X und Y für Na oder K steht, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₂-C₂₀-Alkenyl- oder C₂-C₂₀-Alkynyl-, Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl-Gruppe, die ggf. substituiert sein können, bedeuten,

R^{13} H, C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Gruppe Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl oder SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶ steht, wobei R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ für C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero-(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, die ggf. substituiert sein können, steht, sowie deren organische Salze, Metallsalze und Metallkomplexe.

- Chirale Disulfonimide nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer von R^1 oder R^{12} bzw. $R^{1'}$ oder $R^{12'}$ nicht Wasserstoff ist und ausgewählt ist aus Phenyl-, 2,4,6-Triisopropyl-phenyl, Mesityl, 9-Phenanthryl, 9-Anthracenyl, Ferrocenyl, N-(perfluorophenyl)acetamid, N-(4-chlorophenyl)acetamid, N-(naphthalen-1-yl)acetamid, N-benzhydrylacetamid, N-(2,6-diisopropylphenyl)acetamid, 1-Anthracenyl, Corannulen, Porphyrin, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenyl, 3,5-(Trifluoromethyl)-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, tert-Butyl, tris-Mesityl-silyl, tris-Phenyl-silyl, 4-Nitrophenyl und 2,6-Methyl-4-butyl-phenyl, Trifluormethyl, unverzweigte (lineare) und verzweigte (C₁-C₁₂-Perfluoralkyle, 3,4,5-Trifluorphenyl, 1,3-bis(perfluoropropan-2-yl)-phenyl, 1,3-bis(perfluorobutyl)-phenyl und/oder Pentafluorphenyl sowie Chlorid, Jodid, Fluorid, B(OH)₂, B(alkyl)₂, B(Oalkyl)₂, B(pinakol), BF₃X X=Na oder K, OTf, MgCl, MgBr, ZnCl.

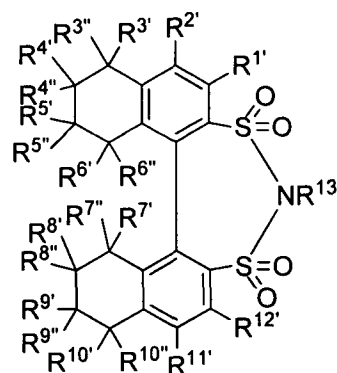
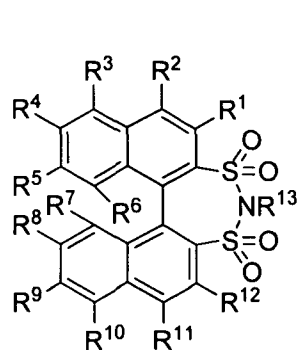
4. Chirale Disulfonimide nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens einer der Reste R^4 und R^9 bzw. $R^{4'}$ und $R^{9'}$ ausgewählt aus NO_2 oder I.
5. Chirale Disulfonimide nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R^{13} für H, F, Cl, Br, I oder $\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ steht, wobei R^{14} , R^{15} , R^{16} für C_1 - C_6 -Alkyl-, C_2 - C_6 -Alkenyl- oder C_2 - C_6 -Alkynyl ist.
6. Chirale Disulfonimide nach Ansprüche 5, dadurch gekennzeichnet, dass R^{13} für $\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$, worin R^{14} , R^{15} und R^{16} wie in Anspruch 2 definiert sind, oder J steht.
7. Chirale Disulfonsäureimide nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet dass die Enantiomeren der Verbindungen IV bzw. V



in denen die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} , $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{3''}$, $R^{4'}$, $R^{4''}$, $R^{5'}$, $R^{5''}$, $R^{6'}$, $R^{6''}$, $R^{7'}$, $R^{7''}$, $R^{8'}$, $R^{8''}$, $R^{9'}$, $R^{9''}$, $R^{10'}$, $R^{10''}$, $R^{11'}$ und $R^{12'}$ sowie R^{13} wie oben definiert sind, in einem Verhältnis von 98 : 2 bis 100 : 0 vorliegen.

8. Verfahren zur Herstellung von substituierten Disulfonimiden mit der allgemeinen Formel IV bzw. V

- 36 -



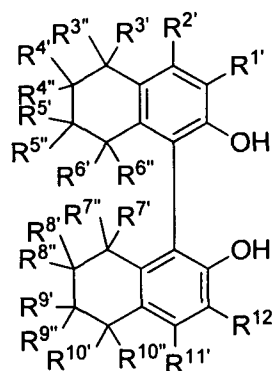
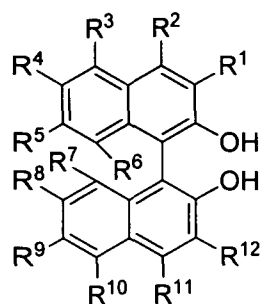
(IV) und (V)

in denen

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{3''}, R^{4'}, R^{4''}, R^{5'}, R^{5''}, R^{6'}, R^{6''}, R^{7'}, R^{7''}, R^{8'}, R^{8''}, R^{9'}, R^{9''}, R^{10'}, R^{10''}, R^{11'}$ und $R^{12'}$ und R^{13} wie oben definiert sind,

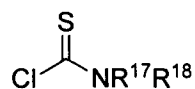
worin

(A) ein Binolderivat mit der allgemeinen Formel X oder ein H8-Binolderivat mit der allgemeinen Formel XI



(X) und (XI)

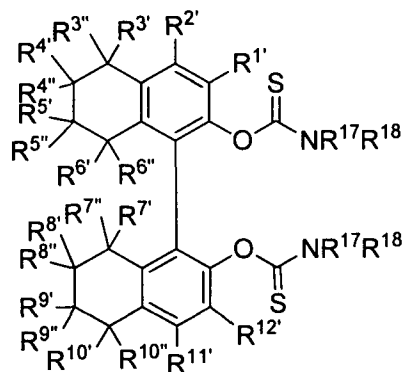
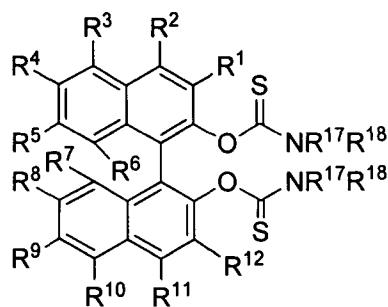
mit einem Thiocarbamoylchlorid der allgemeinen Formel XII



(XII)

in der R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sein können und für eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe stehen,

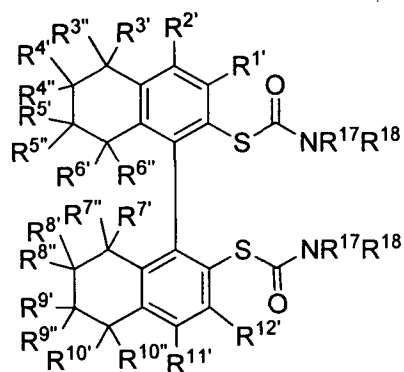
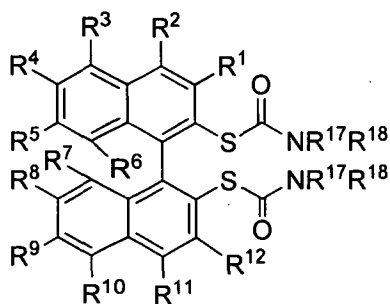
unter Bildung eines O-Arylthiocarbamates mit der allgemeinen Formel XIII bzw. XIV.



(XIII) und (XIV)

umgesetzt wird,

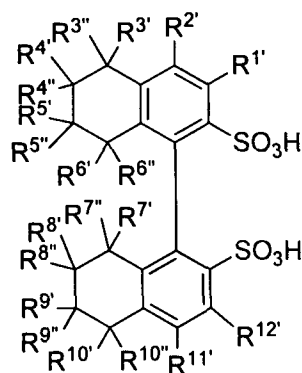
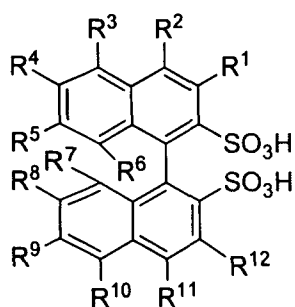
(B) das O-Arylthiocarbamat mit der Formel XII in das entsprechende S-Arylthiocarbamat mit der Formel XV bzw. XVI.



(XV) und (XVI)

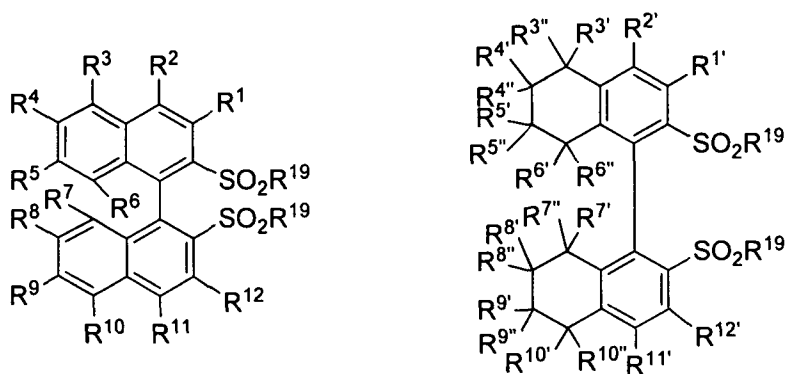
umgewandelt wird, und

(C) das S-Arylthiocarbamat in Gegenwart eines Oxidationsmittels in die Verbindung mit der Formel XVII bzw. XVIII umgewandelt wird,



(XVII) und (XVIII)

D) die in Schritt C erhaltenen Sulfonsäuren in an sich bekannter Weise in die Säurehalogenide mit der Formel XIX bzw. XX

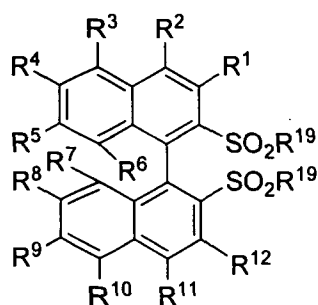


(XIX) und (XX)

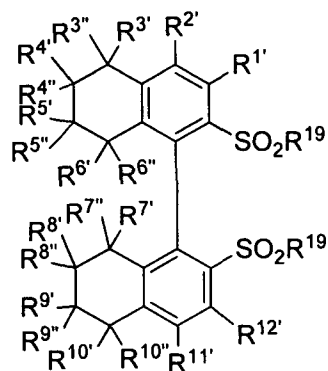
in denen $R^{19} = \text{Cl, Br, I oder F}$ bedeutet,
überführt werden und in einem nachfolgenden Verfahrensschritt

(E) mit Ammoniak oder einem primären Amin in das entsprechende Imid mit der Formel IV bzw. V umgewandelt werden.

9. Verfahren zur Herstellung von substituierten Disulfonimiden mit der allgemeinen Formel IV bzw. V, in welchem die Verfahrensschritte A bis B gemäß Anspruch 8 durchgeführt werden und das S-Arylthiocarbamat mit der Formel XV bzw. XVI in einem (D1) direkt in die Verbindungen mit der Formel XIX bzw. XX umgewandelt werden,



(XIX)

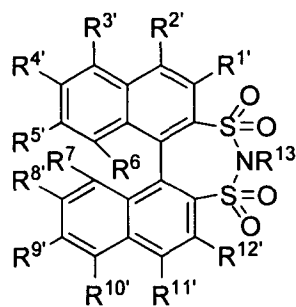


(XX)

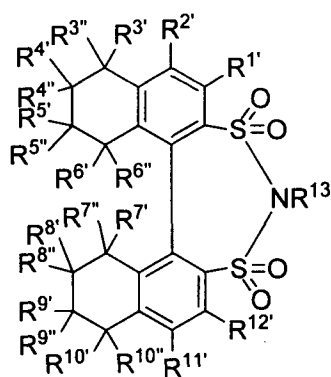
wobei $R^{19} = \text{Cl, Br, I oder F}$.

10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit den allgemeinen Formeln IV oder V sowie deren organische Salze, Metallsalze und Metallkomplexe

- 39 -



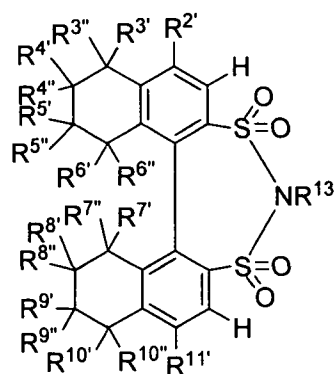
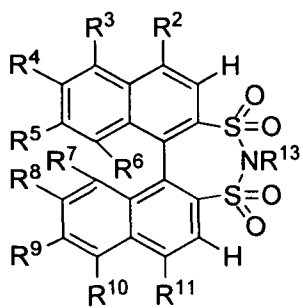
(IV)



(V)

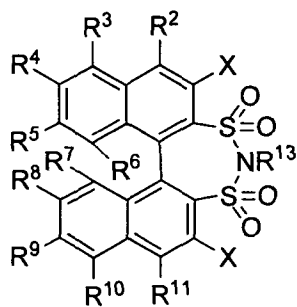
in denen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} , $R^{3''}$, $R^{4''}$, $R^{5''}$, $R^{6''}$, $R^{7''}$, $R^{8''}$, $R^{9''}$, $R^{10''}$, $R^{11''}$, und R^{12} , R^{13} wie in Anspruch 2 definiert sind,
in welchem

- F) ein 3,3'-unsubstituiertes Disulfonimid mit der allgemeinen Formel IVa bzw Va aus (R^1 , $R^{12} = H$ bzw. R^1 , $R^{12} = H$)



(IVa) und (Va)

in ein 3,3'-Dihalogenid oder ein 3,3'-Ditriflat mit der allgemeinen Formel XX bzw. XXI umgewandelt wird

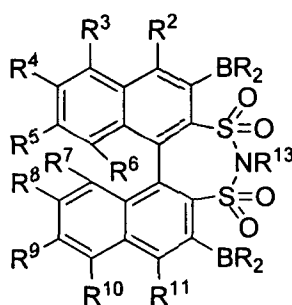


X = Cl, Br, I, F oder OTf

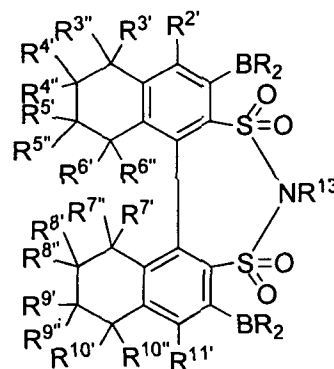
(XX) und (XXI)

oder

- G) die Disulfonimide IVa bzw. Va ein 3,3'-Diboronat mit der allgemeinen Formel XXII bzw. XXIII umgewandelt werden



(XXII)



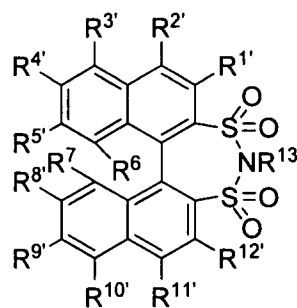
(XXIII)

in denen die Reste BR^2 in XXII und XXIII gleich oder verschieden sein können und für $B(OH)_2$, $B(alkyl)_2$, $B(Oalkyl)_2$, $B(pinakol)$, BF_3X $X=Na, K$ bzw. $R^{1'}$, $R^{12'} = B(OH)_2$, $B(alkyl)_2$, $B(Oalkyl)_2$, $B(pinakol)$, BF_3X $X=Na, K$, stehen, und

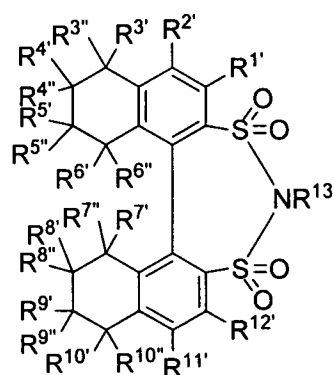
- H) in einem weiteren Verfahrensschritt werden die Verbindungen mit den allgemeinen Formeln XX bzw. XXI oder XXII bzw. XXIII über Kupplungsreaktionen zu den Imiden mit der Formel IV bzw. V überführt werden.

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit den allgemeinen Formeln IV oder V sowie deren organische Salze, Metallsalze und Metallkomplexe

- 41 -

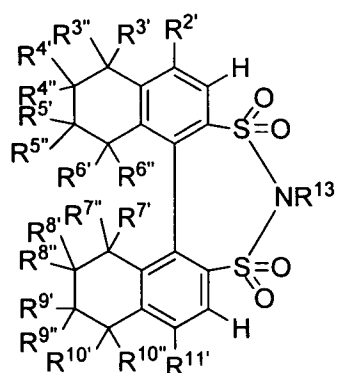
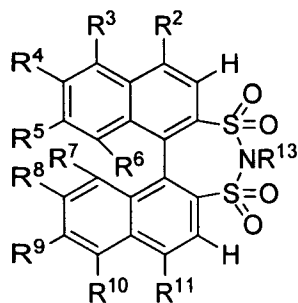


(IV)



(V)

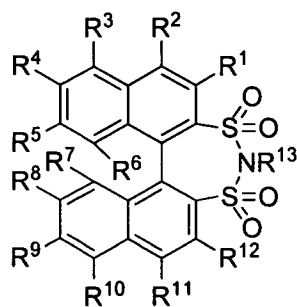
in denen $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$, $R^{9'}$, $R^{10'}$, $R^{11'}$ und $R^{12'}$, $R^{3''}$, $R^{4''}$, $R^{5''}$, $R^{6''}$, $R^{7''}$, $R^{8''}$, $R^{9''}$, $R^{10''}$, $R^{11''}$, und $R^{12'}$, R^{13} wie in Anspruch 2 definiert sind,
in welchem



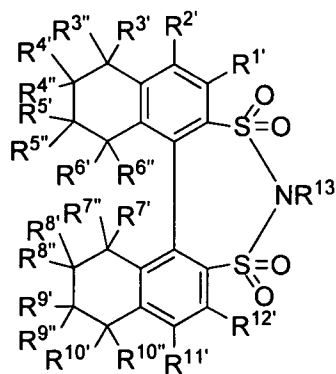
(IVa) und (Va)

eine dirigierende ortho-Metallierung durchgeführt wird und die *in situ* gebildeten Metallspezies der Verbindungen IV bzw. V, in denen R^1 , $R^{12} = \text{Li, Mg, Zn, Cu}$ bzw. $R^{1'}$, $R^{12'} = \text{Li, Mg, Zn, Cu}$ bedeuten, mit geeigneten Elektrophilen, wie CO_2 , Perfluoralkyliodiden oder Isocyanaten, Aldehyden oder Ketonen, umgesetzt werden.

12. Verwendung von chiralen Disulfonimide mit der allgemeinen Formel IV und/oder V



(IV)



(V)

in der

$R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$, $R^{9'}$, $R^{10'}$, $R^{11'}$ und $R^{12'}$ gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander H, OH, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, NO, SO₂, SO₃H, NH₂, PH₃, COOH, SO₃X, COOY, worin X und Y für Na oder K steht, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₂-C₂₀-Alkenyl- oder C₂-C₂₀-Alkynyl-, Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl-Gruppe, die ggf. substituiert sein können, bedeuten,

R^{13} H, F, Cl, Br, I oder SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶ steht, wobei R^{14} , R^{15} , R^{16} für C₁-C₆-Alkyl-, C₂-C₆-Alkenyl- oder C₂-C₆-Alkynyl-, Aryl-, Aryl-(C₁-C₆)-alkyl, Hetero-(C₁-C₆)-alkyl-, Heteroaryl, die ggf. substituiert sein können, steht,

sowie Salze oder Metallkomplexe als chirale Brønsted-Säure-Katalysatoren oder chirale Lewis-Säure-Katalysatoren.

13. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R^{13} für SiR¹⁴R¹⁵R¹⁶, worin R^{14} , R^{15} und R^{16} wie in Anspruch 2 definiert sind, oder I steht.
14. Verwendung von Verbindungen mit den Formeln I, II oder III als NMR-Shift Reagenzien und als Reagenzien zur Racematspaltung.
15. Verwendung der Verbindungen mit den Formeln I, II oder III als chirale Brønsted-Säure-Katalysatoren bzw. chirale Lewis-Säure-Katalysatoren zur Aktivierung von Ketonen, Aldehyden und Alkenen.
16. Verwendung der Verbindungen mit den Formeln I, II oder III als Katalysatoren in Aldol-Reaktionen, vinylogenen Aldol-Reaktionen, Mukaiyama-Aldol-Reaktionen, vinylogenen Mukaiyama-Aldol-Reaktionen, Mukaiyama-Michael-Reaktionen, Michael-Additionen, Mannich-Reaktionen, TMS-CN Additionen an Aldehyden und Ketonen, Veresterungen, Veretherungen, Pinakol-Umlagerungen, Acetalisierungen und

verwandte Reaktionen, Cycloadditionen, Hydroaminierungen, Hydroalkoxilierung, Hydratisierungen, Olefinaktivierungen im Allgemeinen, Friedel-Crafts-Reaktionen, Epoxidöffnungen, Ritter-Reaktionen, nucleophilen Substitutionen von Alkoholen, asymmetrische Ringöffnungen, asymmetrische Reduktionen, transfer Hydrierungen, Alkin-Additionen, Allylierungen, Epoxidierungen, Olefin-Metathese, Isomerisierungen, Iminiumkatalyse und Enaminkatalyse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2010/000226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D285/01

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 122 088 A (CONROW RANSOM BROWN ET AL) 24 October 1978 (1978-10-24) column 3	1-16
A	----- FARRAR W V: "Reactions of some arenesulphonyl chlorides" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL SOCIETY, LETCHWORTH; GB LNKD- DOI:10.1039/JR9600003063, no. 7, 1 July 1960 (1960-07-01), pages 3063-3069, XP002186710 ISSN: 0368-1769 Examples ----- -/--	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2010

Date of mailing of the international search report

22/07/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baston, Eckhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2010/000226

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	GARCIA-GARCIA PILAR: "A Powerful Chiral Counteranion Motif for Asymmetric Catalysis" ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 48, 13 May 2009 (2009-05-13), pages 4363-4366, XP002590493 Schemes 1 and 2 -----	1-16
X,P	TRESKOW, M. ET AL.: "BINBAM - A new Motif for Strong and Chiral Bronsted Acids" EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 17 June 2009 (2009-06-17), pages 3693-3697, XP002590494 figure 2 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2010/000226

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4122088	A	24-10-1978	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2010/000226

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07D285/01

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 122 088 A (CONROW RANSOM BROWN ET AL) 24. Oktober 1978 (1978-10-24) Spalte 3	1-16
A	----- FARRAR W V: "Reactions of some arenesulphonyl chlorides" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL SOCIETY, LETCHWORTH; GB LNKD- DOI:10.1039/JR9600003063, Nr. 7, 1. Juli 1960 (1960-07-01), Seiten 3063-3069, XP002186710 ISSN: 0368-1769 Examples ----- -/--	1-16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juli 2010	22/07/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Baston, Eckhard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2010/000226

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	GARCIA-GARCIA PILAR: "A Powerful Chiral Counteranion Motif for Asymmetric Catalysis" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 48, 13. Mai 2009 (2009-05-13), Seiten 4363-4366, XP002590493 Schemes 1 and 2 -----	1-16
X,P	TRESKOW, M. ET AL.: "BINBAM - A new Motif for Strong and Chiral Bronsted Acids" EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 17. Juni 2009 (2009-06-17), Seiten 3693-3697, XP002590494 Abbildung 2 -----	1-16

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/DE2010/000226

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)