



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 012 755 T2** 2009.04.09

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 658 298 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 012 755.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2004/051915**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 766 606.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/021562**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.08.2004**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.03.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.05.2006**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.04.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 9/6506** (2006.01)
C07C 251/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

148403 29.08.2003 CH

(73) Patentinhaber:

Solvias AG, Basel, CH

(74) Vertreter:

**Hollatz, C., Dipl.-Chem. Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR**

(72) Erfinder:

**MENGES, Frederik, 16548 Glienicke/ Nordbahn,
DE; PFALTZ, Andreas, CH-4102 Binningen, CH**

(54) Bezeichnung: **PHOSPHOR-ENTHALTENDE IMIDAZOLINE UND METALLKOMPLEXE DAVON**

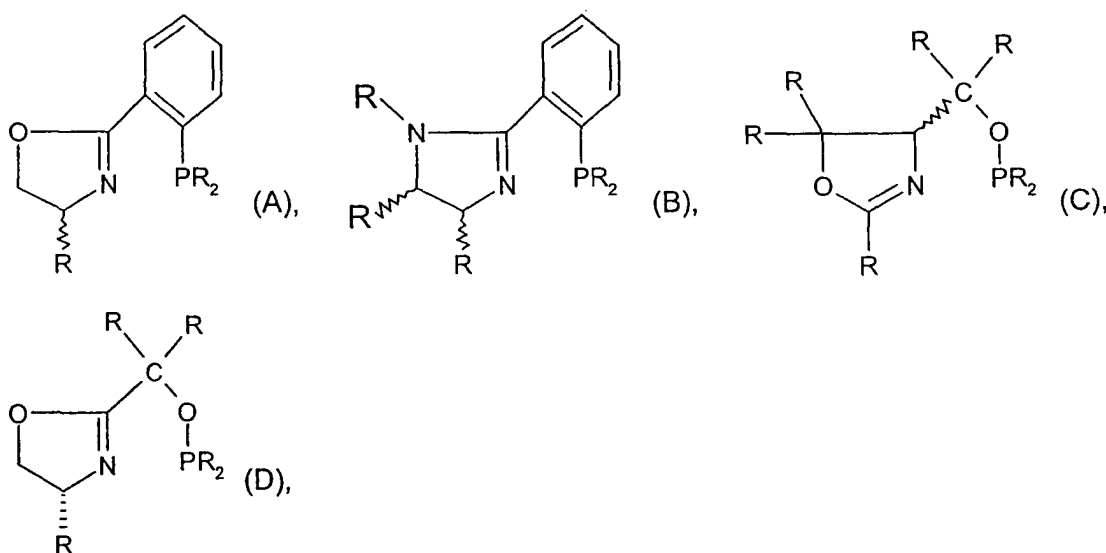
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft chirale Phosphor-imidazoline; ein Verfahren zu deren Herstellung; Metallkomplexe mit Metallen ausgewählt aus den Nebengruppen I und VIII des Periodensystems der Elemente (d-10 und d-8 Metalle, nachfolgend als TM8-Metalle bezeichnet) und Phosphor-imidazolin als Liganden; ein Verfahren zur asymmetrischen Synthese durch Anlagerung von Wasserstoff, Borhydriden, oder Silanen an eine Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatommehrfachbindung in prochiralen organischen Verbindungen, bzw. Anlagerung von C-Nukleophilen oder Aminen an allylische Verbindungen, besonders zur asymmetrischen Hydrierung von Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatommehrfachbindungen mit Wasserstoff, in Gegenwart katalytischer Mengen der Metallkomplexe; und die Verwendung der Metallkomplexe als Katalysatoren zur asymmetrischen Synthese durch Anlagerung von Wasserstoff, Borhydriden, oder Silanen, an eine Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatommehrfachbindungen in prochiralen organischen Verbindungen, beziehungsweise von C-Nukleophilen oder Aminen an allylische Verbindungen, besonders zur asymmetrischen Hydrierung von Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatommehrfachbindungen mit Wasserstoff.

[0002] Chirale Liganden auf der Basis von mit komplexierenden Gruppen substituierten Oxazolin und Imidazolin haben in letzter Zeit Interesse gefunden. Metallkomplexe mit solchen Liganden sind gute Katalysatoren für chirale Synthesen durch Anlagerungsreaktion an organische Verbindungen mit Doppelbindungen. Folgende Strukturen (A) bis (D) sind in der Literatur beschrieben:



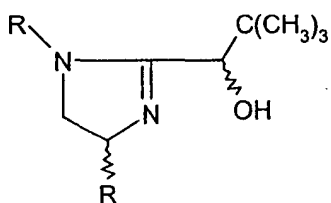
A) G. Helmchen und A. Pfaltz, Accounts of Chemical Research, Band 33, Nummer 6, Seiten 336 bis 345 (2000);

B) WO 01/18012, F. Menges et al., Organic Letters (2002), Vol. 4, No. 26, Seiten 4713–4716; C. A. Busacca et al., Organic Letters (2003), Vol. 5, Nummer 4, Seiten 595 bis 598, und

C) EP-A2-1 191 030, A. Pfaltz et al., Adv. Synth. Catal. 2003, 345, Nummern 1 + 2, Seiten 33 bis 43.

[0003] Weitere Oxazoline sind beschrieben in DE 42 43 030.

[0004] M. Casey et al. beschreiben in Synlett 2003, Nummer 1, Seiten 102 bis 106 sekundäre Imidazolinalkohole der Formel



als direkte Katalysatoren für die enantioselektive Umsetzung von Diethylzink mit Aldehyden zu sekundären Alkoholen.

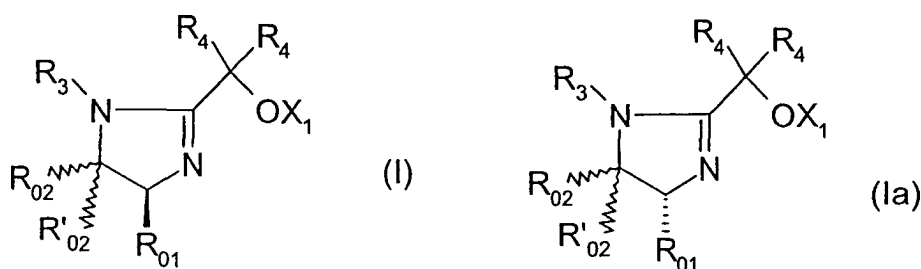
[0005] Die Phosphinitoxazoline, Phosphinoxazoline und Phosphinimidazoline haben sich als wertvolle Liganden für chirale Metallkomplex-Katalysatoren erwiesen, mit denen neben einer guten katalytischen Aktivität,

vom Substrat abhängig, auch eine gewisse bis hervorragende Enantioselektivität erzielt werden kann. Aus den Untersuchungen ist bekannt, dass die erzielbare Selektivität stark vom Substrat abhängig ist, so dass nicht jede Problemstellung mit den bekannten Liganden gelöst werden kann. Es besteht daher ein Bedarf für weitere Liganden, um die Möglichkeit der wirkungsvollen enantioselektiven Umsetzung von Substraten zu erweitern.

[0006] Es wurde überraschend gefunden, dass man in einfacher Weise P,N-Liganden von Imidazolin herstellen kann, deren Phosphor-O-methylgruppe in α -Stellung zu beiden N-Atomen an ein nicht-chirales C-Atom im Imidazolinring gebunden ist, und die im Imidazolinring wenigstens ein chirales C-Atom enthalten. Diese substituierten Imidazoline bilden mit TM8-Metallen chirale Komplexe, die hervorragende Katalysatoren für die enantioselektive Anlagerung von Wasserstoff, Borhydriden, oder Silanen, an eine Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatommehrfachbindungen in prochiralen organischen Verbindungen, beziehungsweise von C-Nukleophilen oder Aminen an allylische Verbindungen oder die enantioselektive Kupplung von Aryl- oder Alkenyltriflaten an Olefine (Heck-Reaktion) darstellen. Die Katalysatoraktivität ist überraschend hoch und vergleichbar oder besser in Bezug auf Metallkomplexe mit zuvor genannten Liganden. Mit der Substitution am N-Atom kann sowohl die Stereoselektivität als auch die Katalysatoraktivität stark beeinflusst und auf prochirale Substrate abgestimmt werden. Die Phosphor-imidazoline haben sich besonders bei der Hydrierung von prochiralen Z-Isomeren von Olefinen bezüglich Enantioselektivität als überlegen erwiesen, selbst von Diolefinen mit zwei prochiralen Zentren bei hoher erzielbarer Diastereoselektivität.

[0007] Die Herstellung der Liganden kann über ein einfaches, neues Verfahren durch Umsetzung eines zentralen Zwischenproduktes mit primären, aromatischen Aminen erfolgen. Das Verfahren erlaubt mit dem nachfolgenden Einführen der Phosphor-Gruppe eine hohe Modularität, so dass man die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden bezüglich der katalytischen Aktivität und sterischen Selektivität hervorragend an die umzusetzenden Substrate anpassen kann.

[0008] Ein Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formeln I und Ia,



worin

X_1 Sekundärphosphino bedeutet;

R_3 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen über ein C-Atom gebundenen Heterokohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Atomen und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, S, NH und NR, oder einen $-SO_2-R$ Rest darstellt;

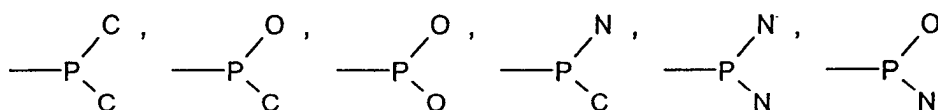
R C_{1-18} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet;

die R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen, oder beide R_4 zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen drei- bis achtgliedrigen Kohlenwasserstoffring bilden;

R_{01} einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt; und

R_{02} und R'_{02} für ein Wasserstoffatom steht oder unabhängig die Bedeutung von R_{01} hat, oder R_{01} und R_{02} zusammen mit den C-Atomen, an das sie gebunden sind, einen drei- bis achtgliedrigen Kohlenwasserstoff- oder Heterokohlenwasserstoffring bilden.

[0009] Im Rahmen der Erfindung werden von dem Begriff Sekundärphosphino Strukturen der Formeln



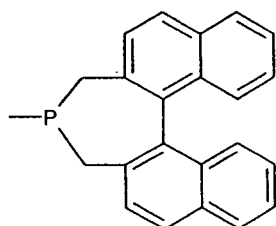
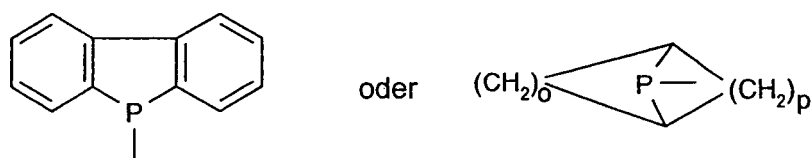
umfasst, wobei die C-Atome mit Wasserstoff oder mit 1-3 Kohlenwasserstoffresten und die O-Atome mit einem sowie die N-Atome mit zwei Kohlenwasserstoffresten substituiert sind, oder zwei Kohlenwasserstoffreste mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen vier- bis achtgliedrigen Ring bilden und die N-Atome einen weiteren Kohlenwasserstoffrest enthalten. Die N-Atome können auch mit Kohlenwasserstoff-sulfonylresten substituiert sein. Die nachfolgend für die erste Formel dargestellten Kohlenwasserstoffreste gelten auch für die

restlichen Formeln, indem man in offenkettigen oder zyklischen Kohlenwasserstoffresten zwischen der P-C-Bindung O-Atome, N-Kohlenwasserstoffreste oder N-Kohlenwasserstoffsulfonylreste einschiebt.

[0010] X1 als Phosphingruppe P(C)C kann zwei gleiche oder zwei verschiedene Kohlenwasserstoffreste enthalten, oder die beiden Kohlenwasserstoffreste können mit dem P-Atom einen 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden. Bevorzugt enthält die Phosphingruppe zwei gleiche Kohlenwasserstoffreste. Die Kohlenwasserstoffreste können unsubstituiert oder substituiert sein und sie können 1 bis 22, und bevorzugt 1 bis 12 C-Atome enthalten. Unter den Verbindungen der Formeln I und Ia sind solche besonders bevorzugt, worin die Phosphingruppe zwei gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt aus der Gruppe lineares oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl-CH₂-; Phenyl oder Benzyl; oder mit Halogen (zum Beispiel F, Cl und Br), C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl (zum Beispiel Trifluormethyl), C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy (zum Beispiel Trifluormethoxy), (C₆H₅)₃Si, (C₁-C₁₂-Alkyl)₃Si, Sekundäramino oder -CO₂-C₁-C₆-Alkyl (zum Beispiel -CO₂CH₃) substituiertes Phenyl oder Benzyl, enthält.

[0011] Die beiden Reste in der Phosphingruppe können je zusammen auch unsubstituiertes oder mit Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Dimethylen, Trimethylen, Tetramethylen oder Pentamethylen bedeuten. Die Substituenten sind bevorzugt in den beiden Orthostellungen zum P-Atom gebunden.

[0012] Bei den Phosphingruppen kann es sich auch um solche der Formeln

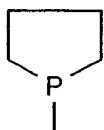


oder

handeln, worin o und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 10 sind, und die Summe von o + p 4 bis 12 und bevorzugt 5 bis 8 ist, und die Phenylringe unsubstituiert oder mit C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind. Beispiele sind [3.3.1]- und [4.2.1]-Phobyl der Formeln



[0013] Beispiele für sekundäre Phosphingruppen, in denen die beiden Kohlenwasserstoffreste mit dem P-Atom einen 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden, sind insbesondere solche der Formel



die in einer oder beiden Orthostellungen und gegebenenfalls den Methastellungen zum P-Atom mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können.

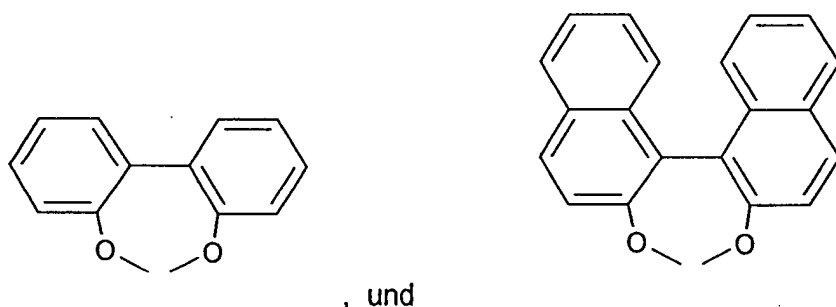
[0014] Beispiele für P-Substituenten als Alkyl, das bevorzugt 1 bis 6 C-Atome enthält, sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, und die Isomeren von Pentyl und Hexyl. Beispiele für P-Substituenten als gegebenenfalls mit Alkyl substituiertes Cycloalkyl sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methyl- und Ethylcyclohexyl, und Dimethylcyclohexyl. Beispiele für P-Substituenten als mit Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl und/oder Ha-

logenalkoxy substituiertes Phenyl und Benzyl sind Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Methylbenzyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Trifluormethylphenyl, Bis-trifluormethylphenyl, Tris-trifluormethylphenyl, Trifluormethoxyphenyl und Bis-trifluormethoxyphenyl.

[0015] Bei X_1 als Sekundärphosphino mit O-Atomen können die P-Substituenten zum Beispiel lineares oder verzweigtes C_1 - C_{12} -Alkoxy; unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkoxy oder C_5 - C_{12} -Cycloalkyl-methoxy-; Phenoxy oder Benzyloxy sein, wobei die cyclischen Reste mit Halogen (zum Beispiel F, Cl und Br), C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl (zum Beispiel Trifluormethyl), C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy (zum Beispiel Trifluormethoxy), $(C_6H_5)_3Si$, $(C_1-C_{12}-Alkyl)_3Si$, Sekundäramino oder $-CO_2-C_1-C_6-Alkyl$ (zum Beispiel $-CO_2CH_3$) substituiert sind. Einige Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i- und t-Butoxy, Cyclohexyloxy, Phenoxy, und Benzyloxy.

[0016] Bei X_1 als Sekundärphosphino mit N-Atomen können die P-Substituenten zum Beispiel offenkettiges oder zyklisches Sekundäramino oder Disulfonylamido sein. Einige Beispiele sind Dimethylamino, Diethylamino, Di-n- und i-propylamino, Di-n-butylamino, Methyl-propylamino, Phenyl-methylamino, Pyrrolidin-N-yl, Piperidin-N-yl, Morpholin-N-yl, Di(methylsulfonyl)amido, Di(ethylsulfonyl)amido, Di(propylsulfonyl)amido, Di(butylsulfonyl)amido, Di(methylsulfonyl)amido, Di(p-toluylsulfonyl)amido, Di(trifluormethylsulfonyl)amido.

[0017] Beispiele für einen Zyklus bildende bivalente Reste sind $-(C_1-C_4-Alkyl)N-C(R')_2-[C(R'')]_{1-4}-N(C_1-C_4-Alkyl)-$, $-O-C(R')_2-[C(R'')]_{1-4}-N(C_1-C_4-Alkyl)-$, $-O-C(R')_2-[C(R'')]_{1-4}-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$, und $-CH_2-CH_2-CH_2-N(C_1-C_4-Alkyl)-$, worin R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen. Andere Beispiele für zyklische Phoshynguppen mit in α -Stellung gebundenen O-Atomen sind solche der Formeln



[0018] Bevorzugte Phoshynguppen X_1 sind solche, die gleiche oder verschiedene und bevorzugt gleiche Reste ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, Benzyl und besonders Phenyl, die unsubstituiert oder substituiert sind mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, F, Cl, C_1 - C_4 -Fluoralkyl oder C_1 - C_4 -Fluoralkoxy, enthalten.

[0019] In den Verbindungen der Formel I stellt X_1 bevorzugt die Gruppe $-PR_1R_2$ dar, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen, der unsubstituiert oder substituiert ist mit Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, $(C_6H_5)_3Si$, $(C_1-C_{12}-Alkyl)_3Si$, oder $-CO_2-C_1-C_6-Alkyl$; oder worin R_1 und R_2 je zusammen unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Dimethylen, Trimethylen, Tetramethylen, oder Pentamethylen bedeuten.

[0020] Bevorzugt sind R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene und insbesondere gleiche Reste, ausgewählt aus der Gruppe verzweigtes C_3 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Benzyl, und insbesondere unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-NH_2$, OH, F, Cl, C_1 - C_4 -Fluoralkyl oder C_1 - C_4 -Fluoralkoxy substituiertes Phenyl.

[0021] Besonders bevorzugt bedeuten R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene und insbesondere gleiche Reste, ausgewählt aus der Gruppe unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Fluoralkyl substituiertes Phenyl.

[0022] Die Reste R_3 und R_4 können unsubstituiert oder substituiert sein, zum Beispiel mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Cyclohexyl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkyl- C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_7 - C_{12} -Aralkyl, $-CO-OR_5$, Halogen (bevorzugt F oder Cl) $-CO-NR_6R_7$ oder $-NR_6R_7$ substituiert sind, worin R_5 für H, ein Alkalimetall, C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl steht, und R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl darstellen.

len, oder R_6 und R_7 zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentilen bedeuten.

[0023] Der Kohlenwasserstoffrest R_3 enthält bevorzugt 1 bis 16, und besonders bevorzugt 1 bis 12 C-Atome. Bei dem Kohlenwasserstoffrest R_3 kann es sich um C_1 - C_{18} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_{12} -Alkyl und besonders bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl; C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, bevorzugt C_4 - C_8 -Cycloalkyl und besonders bevorzugt C_5 - C_6 -Cycloalkyl; oder C_6 - C_{16} -Aryl und bevorzugt C_6 - C_{12} -Aryl handeln.

[0024] Wenn R_3 Alkyl bedeutet, so handelt es sich bevorzugt um C_1 - C_8 -Alkyl. Beispiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Penta-decyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl und Eicosyl. Beispiele für verzweigtes Alkyl sind Isopropyl, Isobutyl, Tertiärbutyl, Isopentyl, Isohexyl und 1,1,2,2-Tetramethylethyl.

[0025] Wenn R_3 Cycloalkyl bedeutet, so kann es sich zum Beispiel um Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl oder Cyclododecyl handeln.

[0026] Der aromatische Kohlenwasserstoffrest R_3 enthält bevorzugt 6 bis 18, und besonders bevorzugt 6 bis 14 C-Atome. Der heteroaromatische Kohlenwasserstoffrest R_3 enthält bevorzugt 3 bis 14, und besonders bevorzugt 3 bis 11 C-Atome. Bei dem Kohlenwasserstoffrest R_3 kann es sich um C_6 - C_{14} -Aryl und bevorzugt C_6 - C_{10} -Aryl, oder um C_3 - C_{11} -Aryl und bevorzugt C_4 - C_{10} -Heteroaryl handeln.

[0027] Einige Beispiele für Aryl sind Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthryl und Biphenyl.

[0028] Der Heterokohlenwasserstoffrest R_3 enthält bevorzugt insgesamt 2 bis 16, und besonders bevorzugt insgesamt 2 bis 12 Atome und 1 bis 3 Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe O, S und NR. Bei dem Heterokohlenwasserstoffrest R_3 kann es sich um C_2 - C_{18} -Heteroalkyl, bevorzugt C_2 - C_{12} -Heteroalkyl und besonders bevorzugt C_2 - C_8 -Heteroalkyl; C_3 - C_{12} -Heterocycloalkyl, bevorzugt C_4 - C_8 -Heterocycloalkyl und besonders bevorzugt C_4 - C_5 -Heterocycloalkyl; oder C_3 - C_{16} -Heteroaryl und bevorzugt C_4 - C_{11} -Heteroaryl handeln.

[0029] Wenn R_3 Heteroalkyl bedeutet, so handelt es sich bevorzugt um C_2 - C_8 -Alkyl. Beispiele für Heteroalkyl sind Methoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, Isopropoxymethyl, Isopropoxyethyl, Isobutoxyethyl, Tertiärbutoxyethyl, Methylthioethyl, Dimethylaminoethyl.

[0030] Wenn R_3 Heterocycloalkyl bedeutet, so kann es sich zum Beispiel um Oxetanyl, Tetrahydrofuranyl, Oxacyclohexyl, Dioxanyl, Pyrrolidinyl, und N-Methylazacyclohexyl handeln.

[0031] Wenn R_3 Heteroaryl bedeutet, so kann es sich zum Beispiel um Furanyl, Thiophenyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Benzofuranyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Chinazolinyl, Chinoxalyl, Indolyl, Benzimidazolyl, Chinolyl, Isochinolyl oder Acridinyl handeln.

[0032] Bevorzugte Substituenten für R_3 sind C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Cyclohexyl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkyl- C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_7 - C_{12} -Aralkyl, -CO-OR₅, Halogen (bevorzugt F oder Cl) -CO-NR₆R₇ oder -NR₆R₇, worin R₅ für C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl steht, und R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl darstellen, oder R_6 und R_7 zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentilen bedeuten

[0033] In einer bevorzugte Untergruppe bedeutet R_3 einen Kohlenwasserstoffrest ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, und C_6 - C_{12} -Aryl, wobei die cyclischen Reste unsubstituiert oder mit Halogen (F, Cl, Br), C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Perfluoralkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sind.

[0034] R_4 enthält als Kohlenwasserstoffrest bevorzugt 1 bis 16, besonders bevorzugt 1 bis 12, und insbesondere bevorzugt 1 bis 8 C-Atome. Bei dem Kohlenwasserstoffrest R_4 kann es sich um C_1 - C_{18} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_{12} -Alkyl und besonders bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl; C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, bevorzugt C_4 - C_8 -Cycloalkyl und besonders bevorzugt C_5 - C_6 -Cycloalkyl; C_6 - C_{16} -Aryl und bevorzugt C_6 - C_{12} -Aryl, oder C_7 - C_{16} -Aralkyl und bevorzugt C_7 - C_{12} -Aralkyl handeln.

[0035] Wenn beide R_4 zusammen einen Kohlenwasserstoffrest bedeuten, so handelt es sich um Alkylen, das bevorzugt 3 bis 7 und besonders bevorzugt 4 bis 6 C-Atome enthält. Beispiele sind 1,3-Propylen, 1,3- oder 1,4-Butylen, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentylen und 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,5-, 2,6- oder 1,6-Hexylen.

[0036] Wenn R_4 Alkyl bedeutet, so handelt es sich bevorzugt um lineares oder verzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl. Bei-

spiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl und Eicosyl. Beispiele für verzweigtes Alkyl sind Isopropyl, Isobutyl, Tertiärbutyl, Isopentyl, Isohexyl und 1,1,2,2-Tetramethylethyl.

[0037] Wenn R_4 Cycloalkyl bedeutet, so kann es sich zum Beispiel um Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl oder Cyclododecyl handeln.

[0038] Wenn R_4 Aryl bedeutet, so kann es sich zum Beispiel um Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthryl oder Biphenyl handeln.

[0039] Wenn R_4 Aralkyl bedeutet, so kann es sich um Benzyl oder Naphthylmethyl handeln.

[0040] Bevorzugte Substituenten für R_4 sind Halogen (F, Cl, Br), C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy.

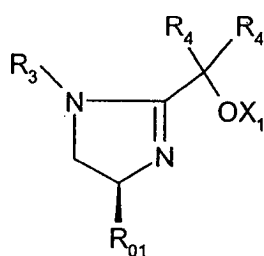
[0041] In einer bevorzugte Untergruppe bedeutet R_4 einen Kohlenwasserstoffrest ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl und Benzyl, wobei die cyclischen Reste unsubstituiert oder mit Halogen (F, Cl, Br), C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl (zum Beispiel Trifluormethyl) oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sind.

[0042] R_{01} enthält als Kohlenwasserstoffrest bevorzugt 1 bis 16, besonders bevorzugt 1 bis 12, und insbesondere bevorzugt 1 bis 8 C-Atome. Bei dem Kohlenwasserstoffrest R_{01} kann es sich um C_1 - C_{18} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_{12} -Alkyl und besonders bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl; C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, bevorzugt C_4 - C_8 -Cycloalkyl und besonders bevorzugt C_5 - C_6 -Cycloalkyl; C_6 - C_{16} -Aryl und bevorzugt C_6 - C_{12} -Aryl, oder C_7 - C_{16} -Aralkyl und bevorzugt C_7 - C_{12} -Aralkyl handeln. Für R_{01} , R_{02} und R'_{02} gelten unabhängig die für R_4 gegebenen Ausführungsformen und Bevorzugungen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform bedeutet R_{01} α -verzweigtes Alkyl mit wenigstens 3 C-Atomen, zum Beispiel α -verzweigtes C_3 - C_{12} -Alkyl und bevorzugter C_3 - C_8 -Alkyl. Beispiele für α -verzweigtes Alkyl sind i-Propyl, But-2-yl, t-Butyl, Pent-2- oder -3-yl, Hex-2- oder -3-yl, Hept-2-, -3- oder -4-yl, und Isooctyl (1,1,3,3,3-Pentamethyl-prop-1-yl).

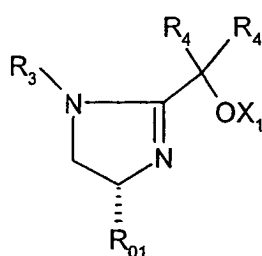
[0043] Wenn R_{01} und R_{02} zusammen mit den C-Atomen, an das sie gebunden sind, einen drei- bis achtegliedrigen Kohlenwasserstoff- oder Heterokohlenwasserstoffring bilden, handelt es sich um aliphatische, olefinisch ungesättigte oder aromatische kondensierte Ringsysteme mit bevorzugt 3 bis 8, und besonders bevorzugt 5 oder 6 Ringatomen. Beispiele für kondensierte aliphatische Kohlenwasserstoffringe sind Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,2-diyl, Cyclopentan-1,2-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl, Cycloheptan-1,2-diyl und Cyclooctan-1,2-diyl. Beispiele für kondensierte heteroaliphatische Kohlenwasserstoffringe sind Oxetan-1,2-diyl, Tetrahydrofuran-1,2-diyl, Oxacyclohex-1,2-diyl, Dioxan-1,2-diyl, Pyrrolidin-1,2-diyl, und N-Methylazacyclohex-1,2-diyl. Beispiele für kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffringe sind 1,2-Phenylene und 1,2-Naphthylene. Beispiele für kondensierte heteroaromatische Kohlenwasserstoffringe sind Furan-1,2-diyl, Thiophen-1,2-diyl, Pyrrol-1,2-diyl, Imidizolin-1,2-diyl, Oxazolin-1,2-diyl, Thiazol-1,2-diyl, Pyrazolin-1,2-diyl, Benzofuran-1,2-diyl, Pyridin-1,2-diyl, Pyrimidin-1,2-diyl, Pyridazin-1,2-diyl, Pyrazin-1,2-diyl, Chinazolin-1,2-diyl, Chinoxalin-1,2-diyl, Indol-1,2-diyl, Benzimidazol-1,2-diyl, Chinolin-1,2-diyl, Isochinolin-1,2-diyl oder Acridin-1,2-diyl.

[0044] Wenn R_{02} und R'_{02} unterschiedliche Reste sind oder R_{01} und R_{02} gemeinsam einen Ring bilden, enthalten die Verbindungen der Formeln I und Ia ein weiteres chirales C-Atom. Erfindungsgemäss werden Racemate oder Diastereomere dieser Verbindungen umfasst. Die relative Konfiguration der Diastereomere kann die Enantioselektivität bei erfindungsgemäss katalysierten Anlagerungsreaktionen positiv beeinflussen. Bevorzugt bedeutet R_{02} und R'_{02} Wasserstoff. In einer anderen bevorzugten Gruppe bedeutet R_{02} und R'_{02} Wasserstoff und stellt R_{01} α -verzweigtes C_3 - C_8 -Alkyl dar.

[0045] Eine bevorzugte Untergruppe der erfindungsgemässen Verbindungen sind solche der Formeln Ib und Ic,



(Ib),



(Ic),

worin

X_1 für $-PR_1R_2$ steht,

R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene und insbesondere gleiche Reste darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α -verzweigtes C_3 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes, mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Fluoralkyl substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Dimethylen, Trimethylen, Tetramethylen oder Hexamethylen;

R_3 Benzyl oder C_6 - C_{12} -Aryl ist, und Aryl und Benzyl unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sind;

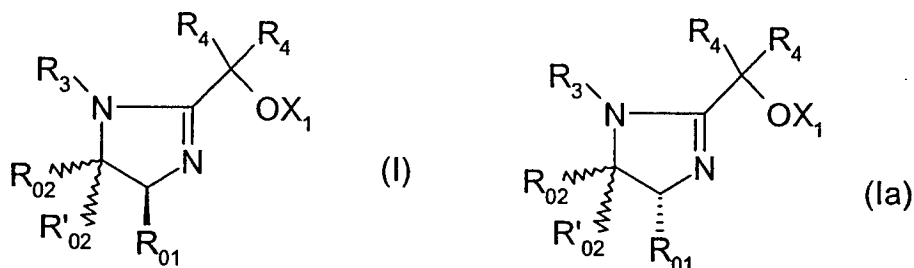
R_4 C_1 - C_6 -Alkyl oder Benzyl darstellt, und

R_{01} α -verzweigtes C_3 - C_8 -Alkyl bedeutet.

[0046] Die Verbindungen der Formeln I und Ia können in an sich bekannter Weise durch die Umsetzung von Imidazolinmethanolen mit sekundären Halogenphosphinen in Gegenwart von organischen Metallverbindungen, zum Beispiel Lithiumalkylen, hergestellt werden. Die Herstellung von Imidazolinmethanolen ist von M. Casey et al. in Synlett 2003, Nr. 1, Seiten 102 bis 106 beschrieben.

[0047] Die Verbindungen der Formeln I und Ia können nach einem neuen Verfahren über einen Halogeniminer als zentrales Zwischenprodukt in wenigen Verfahrensstufen hergestellt werden. Mit dem neuen Verfahren sind unterschiedliche Kombinationen an Substitutionen zugänglich.

[0048] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln I und Ia,



worin R_{01} , R_{02} , R'_{02} , R_3 , R_4 und X_1 die zuvor angegebenen Bedeutungen haben, und \sim für die R- oder S-Form steht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

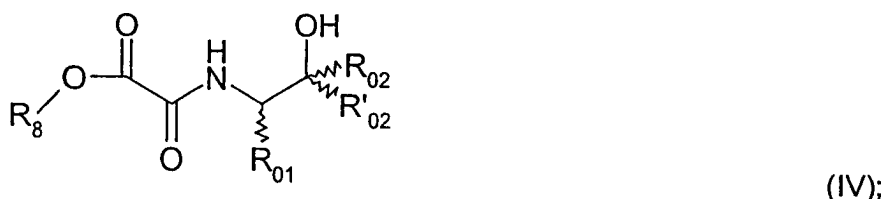
a) eine Verbindung der Formel II



worin R_8 für C_1 - C_8 -Alkyl steht, und Hal für Cl, Br oder I steht, in Gegenwart eines tertiärenamins mit wenigstens einer äquivalenten Menge einer Verbindung der Formel III,

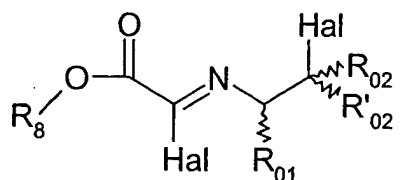


worin R_{01} und R_{02} die zuvor angegebenen Bedeutungen hat, zu einer Verbindung der Formel IV umsetzt,



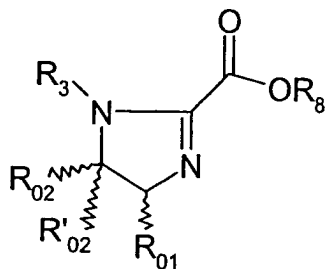
b) die Verbindung der Formel IV mit wenigstens äquivalenten Mengen eines Halogenierungsmittels zu einer

Verbindung der Formel V umgesetzt,



(V);

c) die Verbindung der Formel V mit einem primären Amin der Formel R_3-NH_2 (X) in Gegenwart eines tertiärenamins zu einer Verbindung der Formel VI cyclisiert,



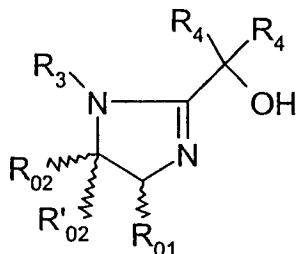
(VI),

d) die Verbindung der Formel VI mit wenigstens 2 Äquivalenten einer metallorganischen Verbindung der Formel VII oder wenigstens 1 Äquivalent einer metallorganischen Verbindung der Formel VIIa

R_4-X_2 (VII),

$R_4-(X_2)_2$ (VIIa),

worin R_4 die zuvor angegebene Bedeutung hat, X_2 ein Alkalimetall oder $-Me_1X_3$ darstellt, Me_1 für Mg oder Zn steht, und X_3 für Cl, Br oder I steht, zu einer Verbindung der Formel VIII



(VIII),

umsetzt; und

e) die Hydroxylgruppe in der Verbindung der Formel VIII metallisiert und anschliessend mit einem Halogenphosphin der Formel IX,

X_1-Y_1 (IX),

worin X_1 die zuvor angegebene Bedeutung hat und Y_1 für Cl, Br oder I steht, zu einer Verbindung der Formel Ia oder Ib umgesetzt.

[0049] Hal steht bevorzugt für Cl oder Br und besonders bevorzugt für Cl. R_8 bedeutet bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl und besonders bevorzugt Isopropyl.

Verfahrensstufe a

[0050] Oxalsäuremonoesterhalogenide sind bekannt und teilweise käuflich, oder sie können in einfacher Weise durch Veresterung von Oxalsäuremonohalogeniden hergestellt werden. Die Reaktion wird zweckmässig bei Temperaturen von -20 bis $20^\circ C$ durchgeführt werden. Die Reaktion wird vorteilhaft ohne Lösungsmittel durchgeführt.

[0051] Verbindungen der Formel III sind ebenfalls bekannt und käuflich oder nach bekannten beziehungsweise

se analogen Verfahren herstellbar.

[0052] Die Umsetzung wird vorteilhaft in inerten Lösungsmitteln wie Alkanolen (Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether), Ethern (Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran und Dioxan) oder halogenierten Kohlenwasserstoffen (Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorethan und Chlorbenzol) bei niedrigen Temperaturen (zum Beispiel -20 bis 20°C), durchgeführt.

[0053] Die tertiären Amine dienen zur Bindung entstehende Halogenwasserstoffs und sie werden zweckmässig in wenigstens äquimolaren Mengen zugegeben. Geeignete tertiäre Amine sind zum Beispiel Trialkylamine (Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl-, Tributyl-, Methyl-diethyl- oder Dimethylethylamin), und cyclische oder polycyclische Amine, deren N-Atome mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sind (N-Methylpiperidin und N-Methylmorpholin).

[0054] Die Verbindungen der Formel IV werden in hohen Ausbeuten erhalten. Sie können in an sich bekannter Weise isoliert und gereinigt werden.

Verfahrensstufe b)

[0055] Die Umlagerung der Verbindungen der Formel IV unter Halogenierung zu Halogenimininen der Formel V wird vorteilhaft bei höheren Temperaturen, zum Beispiel 50 bis 150°C durchgeführt. Wenn das Halogenierungsmittel flüssig ist, braucht kein Lösungsmittel mitverwendet werden. Die Reaktion kann und wird bei festen Halogenierungsmitteln in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels wie zum Beispiel halogenierten Kohlenwasserstoffen (Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorethan und Chlorbenzol) durchgeführt. Zur Beschleunigung der Reaktion können Halogenierungskatalysatoren mitverwendet werden, zum Beispiel tertiäre Amine, N,N-dialkylierte Säureamide oder N-alkylierte Lactame (Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Diazabicycloundecan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon). Die Menge beträgt zum Beispiel $0,1$ bis 5 Mol-%, bezogen auf die Verbindung der Formel IV. Der Halogenierungskatalysator kann auch gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet. Geeignete Halogenierungsmittel sind zum Beispiel SOCl_2 , SOBr_2 , PCl_3 , PCl_5 und OPCl_3 . Das Halogenierungsmittel wird vorteilhaft im Überschuss eingesetzt. Die Halogenimine der Formel V werden in sehr hohen Ausbeuten erhalten.

Verfahrensstufe c)

[0056] Die Cyclisierung der Halogenimine zu Verbindungen der Formel IV wird vorteilhaft bei höheren Temperaturen, zum Beispiel 70 bis 150°C , und in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol) oder halogenierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorethan und Chlorbenzol). Die tertiären Amine dienen zur Bindung entstehenden Halogenwasserstoffs und sie werden zweckmässig in wenigstens äquimolaren Mengen zugegeben. Geeignete tertiäre Amine sind zum Beispiel Trialkylamine (Trimethyl-, Triethyl-, Tripropyl-, Tributyl-, Methyl-diethyl- oder Dimethylethylamin), und cyclische oder polycyclische Amine, deren N-Atome mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sind (N-Methylpiperidin und N-Methylmorpholin). Die Amine der Formel X werden in äquimolaren Mengen oder einem geringen Überschuss zugegeben.

Verfahrensstufe d)

[0057] Die Umsetzung von Carbonsäureestern mit Metall- beziehungsweise Metallhalogenidkohlenwasserstoffen ist an sich bekannt. Wenn X_2 ein Alkalimetall bedeutet, so kann es sich um Na, K und besonders Li handeln. In der Gruppe Me_1X_3 kann Me_1 zum Beispiel für Mg oder Zn stehen. Die Reaktion wird zweckmässig so geführt, dass man die Verbindung der Formel VII oder VIIa bei tiefen Temperaturen, zum Beispiel -30 bis -80°C zu einer Lösung der Verbindung der Formel VI gibt und danach erwärmen lässt, zum Beispiel auf Raumtemperatur. Die Reaktion kann dann bei dieser Temperatur oder höheren Temperaturen (bis zur Siedetemperatur verwendeter Lösungsmittel) beendet werden. Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran und Dioxan.

Verfahrensstufe e)

[0058] Die Metallisierung der Verbindung der Formel VIII zur Bildung von Metallalkoholaten kann mit Alkalimetallalkylen und besonders Lithiumalkyl, zum Beispiel Lithiummethyl-, -ethyl-, -propyl oder -butyl, oder mit Grignardreagenzien wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Benzylmagnesiumhalogeniden erfolgen. Man verwendet vorteilhaft äquivalente Mengen oder einen geringen Überschuss an Alkalimetallalkylen oder Grignardreagenzien. Die Zugabe wird zweckmässig bei tieferen Temperaturen, zum Beispiel -20 bis -80°C durchge-

führt. Die Gegenwart von tertiären Aminen wie zum Beispiel Trimethyl-, Triethyl-, Tributylamin oder Tetramethylethyldiamin kann vorteilhaft sein. Anschliessend kann man bei Raumtemperatur die Reaktion vervollständigen, das Halogenphosphin der Formel IX zugeben und bei dieser Temperatur die Reaktion beenden. Die Reaktion wird bevorzugt in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln durchgeführt, zum Beispiel Ethern oder Kohlenwasserstoffen (Pentan, Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol).

[0059] Die Verbindungen der Formeln Ia und Ib werden in guten Gesamtausbeuten erhalten. Mit der Wahl der Ausgangsverbindungen können die erfindungsgemässen Verbindungen modular aufgebaut werden, wobei die einfachen Startverbindungen bezüglich R_3 und R_4 eine grosse Vielzahl an Substitutionen ermöglichen.

[0060] Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I und Ia sind Liganden für Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe der TM8-Metalle, besonders aus der Gruppe Ru, Rh und Ir, die hervorragende Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer für asymmetrische Synthesen, zum Beispiel die asymmetrische Hydrierung von prochiralen, ungesättigten, organischen Verbindungen darstellen. Werden prochirale ungesättigte organische Verbindungen eingesetzt, kann ein sehr hoher Überschuss optischer Isomere bei der Synthese organischer Verbindungen induziert und ein hoher chemischer Umsatz in kurzen Reaktionszeiten erzielt werden. Die Enantioselektivität ist bei ausgewählten Substraten sehr hoch im Vergleich zu bekannten Liganden erheblich höher.

[0061] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Metallkomplexe von Metallen ausgewählt aus der Gruppe der TM8-Metalle mit Verbindungen der Formeln I und Ia als Liganden.

[0062] Als Metalle kommen zum Beispiel Cu, Ag, Au, Ni, Co, Rh, Pd, Ir, Ru und Pt in Frage. Bevorzugte Metalle sind Rhodium und Iridium sowie Ruthenium, Platin und Palladium.

[0063] Besonders bevorzugte Metalle sind Ruthenium, Rhodium und Iridium.

[0064] Die Metallkomplexe können je nach Oxidationszahl und Koordinationszahl des Metallatoms weitere Liganden und/oder Anionen enthalten. Es kann sich auch um kationische Metallkomplexe handeln. Solche analoge Metallkomplexe und deren Herstellung sind vielfach in der Literatur beschrieben.

[0065] Die Metallkomplexe können zum Beispiel den allgemeinen Formeln XI und XII entsprechen,



worin A_1 für eine Verbindung der Formeln I oder Ia steht,

L für gleiche oder verschiedene monodentate, anionische oder nicht-ionische Liganden steht, oder zwei L für gleiche oder verschiedene bidentate, anionische oder nicht-ionische Liganden steht;

n für 2, 3 oder 4 steht, wenn L einen monodentaten Liganden bedeutet, oder n für 1 oder 2 steht, wenn L einen bidentaten Liganden bedeutet;

z für 1, 2 oder 3 steht;

Me ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Rh und Ir bedeutet; wobei das Metall die Oxidationsstufen 0, 1, 2, 3 oder 4 aufweist;

E^- das Anion einer Sauerstoffsäure oder Kompleksäure ist; und

die anionischen Liganden die Ladung der Oxidationsstufen 1, 2, 3 oder 4 des Metalls ausgleichen.

[0066] Für die Verbindungen der Formel XI und XII gelten die zuvor beschriebenen Bevorzugungen und Ausführungsformen.

[0067] Monodentate nicht-ionische Liganden können zum Beispiel ausgewählt sein aus der Gruppe der Olefine (zum Beispiel Ethylen, Propylen), Allyle (Allyl, 2-Methallyl), solvatisierenden Lösungsmitteln (Nitrile, lineare oder cyclische Ether, gegebenenfalls N-alkylierte Amide und Lactame, Amine, Phosphine, Alkohole, Carbonsäureester, Sulfonsäureester), Stickstoffmonoxid und Kohlenmonoxid.

[0068] Monodentate anionische Liganden können zum Beispiel ausgewählt sein aus der Gruppe Halogenid (F, Cl, Br, I), Pseudohalogenid (Cyanid, Cyanat, Isocyanat) und Anionen von Carbonsäuren, Sulfonsäuren und Phosphonsäuren (Carbonat, Formiat, Acetat, Propionat, Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat, Phenylsulfonat, Tosylat).

[0069] Bidentate nicht-ionische Liganden können zum Beispiel ausgewählt sein aus der Gruppe der linearen oder cyclischen Diolefine (zum Beispiel Hexadien, Cyclooctadien, Norbornadien), Dinitrile (Malondinitril), gegebenenfalls N-alkylierte Carbonsäurediamide, Diaminen, Diphosphinen, Diolen, Acetylacetonate, Dicarbonsäurediester und Disulfonsäurediester.

[0070] Bidentate anionische Liganden können zum Beispiel ausgewählt sein aus der Gruppe der Anionen von Dicarbonsäuren, Disulfonsäuren und Diphosphonsäuren (zum Beispiel von Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Methylenedisulfonsäure und Methylenediphosphonsäure).

[0071] Bevorzugte Metallkomplexe sind auch solche, worin E für $-\text{Cl}^-$, $-\text{Br}^-$, $-\text{I}^-$, ClO_4^- , CF_3SO_3^- , CH_3SO_3^- , HSO_4^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{Phenyl})_4^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{B}(3,5\text{-Bistrifluormethyl-phenyl})_4^-$ (BAR_F), Tetra($\text{C}_1\text{-C}_5\text{-perfluoralkyl}$)aluminat wie $(\text{CF}_5\text{CF}_2\text{O})_4\text{Al}^-$, PF_6^- , SbCl_6^- , AsF_6^- oder SbF_6^- steht.

[0072] Insbesondere bevorzugte Metallkomplexe, die besonders für Hydrierungen geeignet sind, entsprechen den Formeln XIII und XIV,



worin

A_1 für eine Verbindung der Formeln I oder Ia steht;

Me_1 Rhodium oder Iridium bedeutet;

Y für zwei Olefine oder ein Dien steht;

Z Cl, Br oder I bedeutet; und

E_1^- das Anion einer Sauerstoffsäure oder Komplexsäure darstellt.

[0073] Für die Verbindungen der Formeln I und Ia gelten die zuvor beschriebenen Ausführungsformen und Bevorzugungen.

[0074] Bei Y in der Bedeutung als Olefin kann es sich um $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -, bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_6$ - und besonders bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Olefine handeln. Beispiele sind Propen, But-1-en und besonders Ethylen. Das Dien kann 5 bis 12 und bevorzugt 5 bis 8 C-Atome enthalten und es kann sich um offenkettige, cyclische oder polycyclische Diene handeln. Die beiden Olefingruppen des Diens sind bevorzugt durch ein oder zwei CH_2 -Gruppen verbunden. Beispiele sind 1,3-Pentadien, Cyclopentadien, 1,5-Hexadien, 1,4-Cyclohexadien, 1,4- oder 1,5-Heptadien, 1,4- oder 1,5-Cycloheptadien, 1,4- oder 1,5-Octadien, 1,4- oder 1,5-Cyclooctadien und Norbornadien. Bevorzugt stellt Y zwei Ethylen oder 1,5-Hexadien, 1,5-Cyclooctadien oder Norbornadien dar.

[0075] In Formel XI II steht Z bevorzugt für Cl oder Br. Beispiele für E_1 sind ClO_4^- , CF_3SO_3^- , CH_3SO_3^- , HSO_4^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{Phenyl})_4^-$, BAR_F , PF_6^- , SbCl_6^- , AsF_6^- oder SbF_6^- .

[0076] Erfindungsgemässe Rutheniumkomplexe können zum Beispiel der Formel XV entsprechen,



worin

Z Cl, Br oder I bedeutet; A_1 für eine Verbindung der Formeln I oder Ia steht; L für gleiche oder verschiedene Liganden steht; E^- das Anion einer Sauerstoffsäure, Mineralsäure oder Komplexsäure ist; S für ein koordinationsfähiges Lösungsmittel als Ligand steht; und a 1 bis 3, b 0 bis 4, c 0 bis 6, d 1 bis 3, e 0 bis 4, f 1 bis 3, g 1 bis 4, h 0 bis 6 und k 1 bis 4 bedeuten, wobei die Gesamtladung des Komplexes neutral ist.

[0077] Für die Verbindungen der Formel XV gelten die zuvor dargestellten Bevorzugungen für Z, A_1 , L und E^- . Bei den Liganden L kann es sich zusätzlich um Arene oder Heteroarene (zum Beispiel Benzol, Naphthalin, Methylbenzol, Xylol, Cumol, 1,3,5-Mesitylen, Pyridin, Biphenyl, Pyrrol, Benzimidazol oder Cyclopentadienyl) und Metallsalze mit Lewisäurefunktion (zum Beispiel ZnCl_2 , AlCl_3 , TiCl_4 und SnCl_4) handeln. Bei den Lösungsmittelliganden kann es sich zum Beispiel um Alkohole, Amine, Säureamide, Lactame und Sulfone handeln.

[0078] Komplexe dieser Art sind in der nachfolgend erwähnten Literatur und der darin zitierten Literatur beschrieben:

D. J. Ager, S. A. Laneman, Tetrahedron: Asymmetry, 8, 1997, 3327–3355;

T. Ohkuma, R. Noyori in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Eds.), Springer, Berlin, 1999, 199–246;
 J. M. Brown in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Eds.), Springer, Berlin, 1999, 122–182;
 T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd Edition (I. Ojima, Ed.), Wiley-VCH New York, 2000, 1–110;
 N. Zanetti, et al. *Organometallics* 15, 1996, 860.

[0079] Die erfindungsgemässen Metallkomplexe werden nach in der Literatur bekannten Methoden hergestellt (siehe auch US-A-5,371,256, US-A-5,446,844, US-A-5,583,241, und E. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.), *Comprehensive Asymmetric Catalysis I bis III*, Springer Verlag, Berlin, 1999, und darin zitierte Literatur).

[0080] Die erfindungsgemässen Metallkomplexe stellen homogene Katalysatoren oder unter den Reaktionsbedingungen aktivierbare Katalysatorvorläufer dar, die für asymmetrische Additionsreaktionen an prochirale, ungesättigte, organische Verbindungen eingesetzt werden können.

[0081] Die Metallkomplexe können zum Beispiel zur asymmetrischen Hydrierung (Addition von Wasserstoff) oder Transferhydrierung in Gegenwart von Wasserstoffdonoren wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ameisensäure, von prochiralen Verbindungen mit Kohlenstoff/Kohlenstoff- oder Kohlenstoff/Heteroatomdoppelbindungen verwendet werden. Derartige Hydrierungen mit löslichen homogenen Metallkomplexen sind zum Beispiel in *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 68, No. 1, pp. 131–138 (1996) beschrieben. Bevorzugte zu hydrierende ungesättigte Verbindungen enthalten die Gruppen C=C, C=N und/oder C=O. Für die Hydrierung werden erfindungsgemäss bevorzugt Metallkomplexe von Ruthenium, Rhodium und Iridium verwendet.

[0082] Die erfindungsgemässen Metallkomplexe können auch als Katalysatoren zur asymmetrischen Hydroborierung (Addition von Borhydriden) von prochiralen organischen Verbindungen mit Kohlenstoff/Kohlenstoffdoppelbindungen eingesetzt werden. Derartige Hydroborierungen sind zum Beispiel von Tamio Hayashi in E. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.), *Comprehensive Asymmetric Catalysis I bis III*, Springer Verlag, Berlin, 1999, Seiten 351 bis 364 beschrieben. Geeignete Borhydride sind zum Beispiel Katecholborane. Die chiralen Borverbindungen können in Synthesen eingesetzt und/oder in an sich bekannter Weise zu anderen chiralen organischen Verbindungen umgesetzt werden, die wertvolle Bausteine für die Herstellung chiraler Zwischenprodukte oder Aktivsubstanzen darstellen. Ein Beispiel für eine solche Umsetzung ist die Herstellung von 3-Hydroxy-tetrahydrofuran (gemäss DE 19,807,330).

[0083] Die erfindungsgemässen Metallkomplexe können auch als Katalysatoren zur asymmetrischen Hydrosilylierung (Addition von Silanen) von prochiralen organischen Verbindungen mit Kohlenstoff/Kohlenstoff- oder Kohlenstoffheteroatomdoppelbindungen eingesetzt werden. Derartige Hydrosilylierungen sind zum Beispiel von G. Pioda und A. Togni in *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, 9, 3093 oder von S. Uemura, et al. in *Chem. Commun.* 1996, 847, beschrieben. Geeignete Silane sind zum Beispiel Trichlorsilan oder Diphenylsilan. Zur Hydrosilylierung von zum Beispiel C=O- und C=N-Gruppen verwendet man bevorzugt Metallkomplexe von Rhodium und Iridium. Zur Hydrosilylierung von zum Beispiel C=C-Gruppen verwendet man bevorzugt Metallkomplexe von Palladium. Die chiralen Silylverbindungen können in Synthesen eingesetzt und/oder in an sich bekannter Weise zu anderen chiralen organischen Verbindungen umgesetzt werden, die wertvolle Bausteine für die Herstellung chiraler Zwischenprodukte oder Aktivsubstanzen darstellen. Beispiele für solche Umsetzungen sind die Hydrolyse zu Alkoholen.

[0084] Die erfindungsgemässen Metallkomplexe können auch als Katalysatoren für asymmetrische allylische Substitutionsreaktionen (Addition von C-Nukleophilen an Allylverbindungen) eingesetzt werden. Derartige Allylierungen sind zum Beispiel von A. Pfaltz und M. Lautens in E. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.), *Comprehensive Asymmetric Catalysis I bis III*, Springer Verlag, Berlin, 1999, Seiten 833 bis 884 beschrieben. Geeignete Vorläufer für Allylverbindungen sind zum Beispiel 1,3-Diphenyl-3-acetoxy-1-propen oder 3-Acetoxy-1-cyclohexen. Für diese Reaktion verwendet man bevorzugt Metallkomplexe von Palladium. Die chiralen Allylverbindungen können in Synthesen zur Herstellung von chiralen Zwischenprodukten oder Aktivsubstanzen eingesetzt werden.

[0085] Die erfindungsgemässen Metallkomplexe können auch als Katalysatoren zur asymmetrischen Aminierung (Addition von Aminen an Allylverbindungen) oder Veretherung (Addition von Alkoholen oder Phenolen an Allylverbindungen) eingesetzt werden. Derartige Aminierungen und Veretherungen sind zum Beispiel von A. Pfaltz und M. Lautens in E. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto (Eds.), *Comprehensive Asymmetric Catalysis*

I bis III, Springer Verlag, Berlin, 1999, Seiten 833 bis 884 beschrieben. Geeignete Amine sind neben Ammoniak primäre und sekundäre Amine. Geeignete Alkohole sind Phenole und aliphatische Alkohole. Zur Aminierung oder Veretherung der Allylverbindungen verwendet man bevorzugt Metallkomplexe von Palladium. Die chiralen Amine und Ether können in Synthesen zur Herstellung von chiralen Zwischenprodukten oder Aktivsubstanzen eingesetzt werden.

[0086] Die erfindungsgemässen Metallkomplexe können auch als Katalysatoren zur asymmetrischen Isomerisierung verwendet werden, siehe M. Geller et al. in Transition Metals for Organic Synthesis, Band 1, Wiley-VCH, Weinheim 1998, Seiten 147–156.

[0087] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemässen Metallkomplexe als homogene Katalysatoren zur Herstellung chiraler organischer Verbindungen durch asymmetrische Anlagerung von Wasserstoff, Borhydriden oder Silanen an eine Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatommehrfachbindung in prochiralen organischen Verbindungen, oder die asymmetrische Addition von C-Nukleophilen oder Aminen an Allylverbindungen.

[0088] Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung chiraler organischer Verbindungen durch asymmetrische Anlagerung von Wasserstoff, Borhydriden oder Silanen an eine Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatommehrfachbindung in prochiralen organischen Verbindungen, oder die asymmetrische Addition von C-Nukleophilen, Alkoholen oder Aminen an Allylverbindungen in Gegenwart eines Katalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Anlagerung in Gegenwart katalytischer Mengen wenigstens eines erfindungsgemässen Metallkomplexes durchführt.

[0089] Bevorzugte zu hydrierende prochirale, ungesättigte Verbindungen können ein oder mehrere, gleiche oder verschiedene Gruppen C=C, C=N und/oder C=O, in offenkettigen oder cyclischen organischen Verbindungen enthalten, wobei die Gruppen C=C, C=N und/oder C=O Teil eines Ringsystems sein können oder exocyclische Gruppen darstellen. Bei den prochiralen ungesättigten Verbindungen kann es sich um Alkene, Cycloalkene, Heterocycloalkene, kondensierte Heteroaromaten sowie um offenkettige oder cyclische Ketone, Ketimine und Kethydrazone handeln. Sie können zum Beispiel der Formel XVI entsprechen,



worin R_{15} und R_{16} so ausgewählt sind, dass die Verbindung prochiral ist, und unabhängig voneinander einen offenkettigen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest oder Heterokohlenwasserstoffrest mit Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe O, S und N darstellen, die 1 bis 30 und bevorzugt 1 bis 20 C-Atome enthalten; D für O oder einen Rest der Formeln $CR_{17}R_{18}$ oder NR_{19} steht;

R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie R_{15} und R_{16} haben,

R_{19} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl- C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_{11} -Heterocycloalkyl, C_3 - C_{11} -Heterocycloalkyl- C_1 - C_6 -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_5 - C_{13} -Heteroaryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl oder C_6 - C_{14} -Heteroaralkyl bedeutet,

R_{15} und R_{16} zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Kohlenwasserstoffring oder Heterokohlenwasserstoffring mit 3 bis 12 Ringgliedern bilden;

R_{15} und R_{17} je zusammen mit der C=C-Gruppe, an die sie gebunden sind, einen Kohlenwasserstoffring oder Heterokohlenwasserstoffring mit 3 bis 12 Ringgliedern bilden;

R_{15} und R_{19} je zusammen mit der C=N-Gruppe, an die sie gebunden sind, einen Kohlenwasserstoffring oder Heterokohlenwasserstoffring mit 3 bis 12 Ringgliedern bilden;

die Heteroatome in den heterocyclischen Ringen ausgewählt sind aus der Gruppe O, S und N;

und R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} und R_{19} unsubstituiert oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Cyclohexyl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_1 - C_4 -Alkyl- C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_4 -Alkyl- C_7 - C_{12} -Aralkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_7 - C_{12} -Aralkyl, -OH, =O, - $NR_{21}R_{22}$, -CO-OR₂₀, oder -CO- $NR_{21}R_{22}$ substituiert sind, worin R_{20} für H, ein Alkalimetall, C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl steht, und R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl darstellen, oder R_{21} und R_{22} zusammen Tetramethylen, Pentamethylen oder 3-Oxapentylen bedeuten.

[0090] Beispiele und Bevorzugungen für Substituenten sind zuvor genannt worden.

[0091] Bei R_{15} und R_{16} kann es sich zum Beispiel um C_1 - C_{20} -Alkyl und bevorzugt C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Heteroalkyl und bevorzugt C_1 - C_{12} -Heteroalkyl mit Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl und bevorzugt C_4 - C_8 -Cycloalkyl, C-gebundenes C_3 - C_{11} -Heterocycloalkyl und bevorzugt C_4 - C_8 -Heterocycloalkyl mit Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl- C_1 - C_6 -Alkyl und bevor-

zugt C₄-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₁₁-Heterocycloalkyl-C₁-C₆-Alkyl und bevorzugt C₄-C₈-Heterocycloalkyl-C₁-C₆-Alkyl mit Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N, C₆-C₁₄-Aryl und bevorzugt C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₁₃-Heteroaryl und bevorzugt C₅-C₉-Heteroaryl mit Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N, C₇-C₁₅-Aralkyl und bevorzugt C₇-C₁₁-Aralkyl, C₆-C₁₂-Heteroaralkyl und bevorzugt C₆-C₁₀-Heteroaralkyl mit Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe O, S und N.

[0092] Wenn R₁₅ und R₁₆, R₁₅ und R₁₇, oder R₁₅ und R₁₉ je zusammen mit der Gruppe, an die sie gebunden sind, einen Kohlenwasserstoffring oder Heterokohlenwasserstoffring bilden, so enthält der Ring bevorzugt 4 bis 8 Ringglieder. Der Heterokohlenwasserstoffring kann zum Beispiel 1 bis 3, und vorzugsweise ein oder zwei Heteroatome enthalten.

[0093] R₁₉ bedeutet bevorzugt Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₄-C₈-Cycloalkyl, C₄-C₈-Cycloalkyl-C₁-C₄-Alkyl, C₄-C₁₀-Heterocycloalkyl, C₄-C₁₀-Heterocycloalkyl-C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₅-C₉-Heteroaryl, C₇-C₁₂-Aralkyl und C₅-C₁₃-Heteroaralkyl.

[0094] Einige Beispiele für ungesättigte organische Verbindungen sind Imine von Acetophenon, 4-Methoxyacetophenon, 4-Tri-fluormethylacetophenon, 4-Nitroacetophenon, 2-Chloracetophenon, unsubstituiertes oder substituiertes Benzocyclohexanon oder Benzocyclopentanon, Imine aus der Gruppe unsubstituiertes oder substituiertes Tetrahydrochinolin, Tetrahydropyridin und Dihydropyrrrol, und Z- und E-Isomere prochiraler Olefine wie Methylstilbene, Methoxyphenylbuten, ungesättigte Carbonsäureester, -amide und -salze wie zum Beispiel α- und gegebenenfalls β-substituierte Acrylsäuren, Crotonsäuren, oder Zimtsäuren, und olefinisch ungesättigte Alkohole oder Ether. Bevorzugte Carbonsäureester sind solche der Formel



sowie Salze und Amide der Säure, worin R₂₃ C₁-C₆-Alkyl, unsubstituiertes oder mit 1 bis 4 C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit 1 bis 4 C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy substituiertes C₆-C₁₀-Aryl und bevorzugt Phenyl darstellt, R₂₄ lineares oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl (zum Beispiel Isopropyl), unsubstituiertes oder wie zuvor definiert substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder geschütztes Amino (zum Beispiel Acetylamino) bedeutet, und R₂₅ C₁-C₄-Alkyl ist. Weitere geeignete Substrate für die Hydrierung sind zum Beispiel prochirale Allylalkohole und β-Enamide.

[0095] Geeignete Substrate für die Hydrierung mit Rutheniumkomplexen sind zum Beispiel prochirale α- und β-Ketocarbonsäuresalze, -ester und -amide, prochirale 1,3-Diketone und prochirale Ketone, α- und β-Alkoxy- und α- und β-Hydroxyketone, α- und β-Haloketone, und α- und β-Aminoketone.

[0096] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei tiefen oder erhöhten Temperaturen, zum Beispiel Temperaturen von -40 bis 150°C, bevorzugt von -20 bis 100°C, und besonders bevorzugt von 0 bis 80°C durchgeführt werden. Die optischen Ausbeuten können durch die Wahl der Temperatur beeinflusst werden, wobei auch bei höheren Temperaturen höhere optische Ausbeuten erzielt werden können.

[0097] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Normaldruck oder Überdruck durchgeführt werden. Der Druck kann zum Beispiel von 10⁵ bis 2 × 10⁷ Pa (Pascal) betragen. Hydrierungen werden bevorzugt bei Normaldruck oder Überdruck durchgeführt.

[0098] Katalysatoren werden bevorzugt in Mengen von 0,00001 bis 10 Mol-%, besonders bevorzugt 0,0001 bis 5 Mol-%, und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 5 Mol-% verwendet, bezogen auf die zu hydrierende Verbindung.

[0099] Die Herstellung der Liganden und Katalysatoren sowie die Anlagerung kann ohne oder in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden, wobei ein Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln eingesetzt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (Pentan, Hexan, Petroether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol), aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Di- und Tetrachlorethan), Nitrile (Acetonitril, Propionitril, Benzonitril), Ether (Diethylether, Dibutylether, t-Butylmethylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylenglykolmonomethyl- oder monoethylether), Ketone (Aceton, Methylisobutylketon), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethyl- oder -methylester, Valerolacton), N-substituierte Lactame (N-Methylpyrrolidon), Carbonsäureamide (Dimethylacetamid, Dimethylformamid), acyclische Harnstoffe (Dimethylimidazolin), und Sulfoxide

und Sulfone (Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, Tetramethylsulfoxid, Tetramethylsulfon) und Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether) und Wasser. Die Lösungsmittel können alleine oder in Mischung von wenigstens zwei Lösungsmitteln verwendet werden.

[0100] Die Reaktionen können in Gegenwart von Cokatalysatoren durchgeführt werden, zum Beispiel quaternären Ammoniumhalogeniden (Tetrabutylammoniumiodid) und/oder in Gegenwart von Protonenkomplexsäuren, zum Beispiel HBar_F , durchgeführt werden (siehe zum Beispiel US-A-5,371,256, US-A-5,446,844 und US-A-5,583,241 und EP-A-0 691 949). Die Cokatalysatoren sind besonders für Hydrierungen geeignet.

[0101] Die als Katalysatoren verwendeten Metallkomplexe können als getrennt hergestellte isolierte Verbindungen zugegeben werden, oder auch in situ vor der Reaktion gebildet und dann mit dem zu hydrierenden Substrat vermischt werden. Es kann vorteilhaft sein, bei der Reaktion unter Verwendung von isolierten Metallkomplexen zusätzlich Liganden zuzugeben, oder bei der in situ Herstellung einen Überschuss der Liganden einzusetzen. Der Überschuss kann zum Beispiel 1 bis 10 und vorzugsweise 1 bis 5 Mol betragen, bezogen auf die zur Herstellung verwendete Metallverbindung.

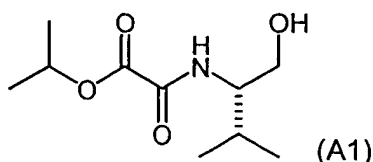
[0102] Die erfindungsgemäss zu verwendenden Katalysatoren können vor der Reaktion in situ hergestellt werden. Für diesen Zweck können, und dies ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung, Metallverbindung und erfindungsgemässer Ligand gegebenenfalls in Lösung getrennt als Kit in je einem Behälter in den Handel gebracht werden.

[0103] Das erfindungsgemässe Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, dass man den Katalysator vorlegt und dann das Substrat, gegebenenfalls Reaktionshilfsmittel und die anzulagernde Verbindung zugibt, und danach die Reaktion startet. Gasförmige anzulagernde Verbindungen, wie zum Beispiel Wasserstoff oder Ammoniak, werden vorzugsweise aufpresst. Das Verfahren kann in verschiedenen Reaktortypen kontinuierlich oder satzweise durchgeführt werden.

[0104] Die erfindungsgemäss herstellbaren chiralen organischen Verbindungen sind aktive Substanzen oder Zwischenprodukte zur Herstellung solcher Substanzen, insbesondere im Bereich der Herstellung von Pharmazeutika, Duftstoffen und Agrochemikalien.

[0105] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A) Herstellung von Vor- und Zwischenprodukten



Beispiel A1: Herstellung von

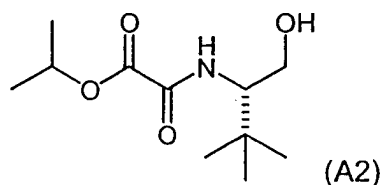
(A1)

a) In einem Dreihalskolben wird Oxalylchlorid (40 ml, 0,47 mol) vorgelegt und mittels Eisbad auf 0°C gekühlt. Aus einem Tropftrichter wird langsam Isopropanol (18 ml, 0,24 mol) zugegeben. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird das Produkt (26,0 g, 36%, farbloses Öl) mittels fraktionierter Destillation (Normaldruck) bei 132°C abdestilliert. $^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1,39 (d, J = 6,4 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5,18 (sep, J = 6,4 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21,7 ($2 \times \text{CH}_3$), 74,4 (CH), 155,6 (C=O), 161,7 (O=C=O) ppm.

b) (S)-Valinol (3,00 g, 29 mmol) wird in 50 ml Isopropanol gelöst und mit Triethylamin (4,10 ml, 29 mmol) versetzt. Unter Eiskühlung wird langsam der Oxalsäuremonoisopropylesterchlorid (3,73 ml, 29 mmol) zugegeben. Nach 4h Rühren wird die Lösung im Vakuum eingedunstet und danach in 110 ml Essigsäureethylester/ H_2O (12:1) aufgenommen. Die wässrige Phase wird einmal mit 15 ml Essigester extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte dreimal mit je 5 ml 2N wässriger HCl-Lösung gewaschen. Anschliessend wird die Lösung über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Es werden 5,92 g (27,26 mmol, 94%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,93 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,96 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,36 (d, J = 6,4 Hz, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,94 (sep, J = 6,8 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,31 (br s, 1H, OH), 3,72 (m, 3H, CH_2 und CH), 5,12 (sep, J = 6,4 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 7,28 (br s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18,8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19,5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21,6 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 28,9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 57,8 ($\text{CH}(\text{CH}_2)$), 63,1 (CH_2), 71,7 (OCH), 157,5 (N=C=O), 160,4 (O=C=O) ppm.

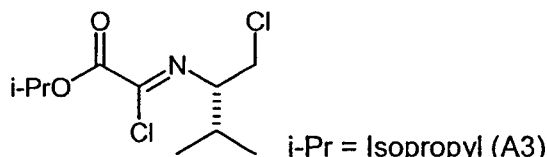
**Beispiel A2:** Herstellung von

(A2)

[0106] Gemäss Beispiel A1b werden, ausgehend von 4,00 g (34 mmol) (S)-tert-Leucinol, 5,37 g (23,12 mmol, 68%) des Amids A2 hergestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,35 (d, J = 7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,24 (br s, 1H, OH), 3,61 (t, J = 7,6 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,85 (m, 2H, CH_2), 5,12 (m, 1H, OCH), 7,27 (br s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21,6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 60,5 (CH_2), 62,4 (NCH), 71,8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 157,8 (N-C=O), 160,5 (O-C=O) ppm.

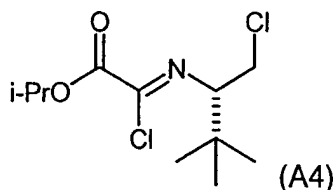
**Beispiel A3:** Herstellung von

i-Pr = Isopropyl (A3)

[0107] Das Amid A1 (0,50 g, 2,2 mmol) wird in SOCl_2 (3,0 ml) gelöst und nach Zugabe von Dimethylformamid (DMF) (4 μl , 2,5 mol%) für 16 h unter Rückfluss bei 85°C erhitzt. Nachdem am Hochvakuum das SOCl_2 entfernt ist, erhält man quantitativ das Chlorimin A3 in Form eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,91 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,95 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,05 (sep, J = 6,8 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,67 (m, 2H, CH_2), 3,93 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_2)$), 5,16 (sep, J = 6,0, 1H, OCH(CH_3)) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18,3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19,3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21,6 (OCH(CH_3)), 31,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 45,3 (CH_2), 71,0 ($\text{CH}(\text{CH}_2)$), 72,0 (OCH(CH_3)), 136,5 (COCl), 158,6 (CO) ppm.

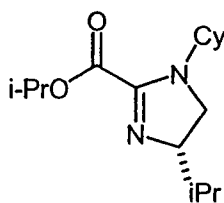
**Beispiel A4:** Herstellung von

(A4)

[0108] Das Amid A2 (5,00 g, 21,6 mmol) wird in SOCl_2 (12,0 ml) gelöst und nach Zugabe von DMF (40 μl , 2,5 mol%) für 16 h unter Rückfluss bei 85°C erhitzt. Nachdem am Hochvakuum das SOCl_2 entfernt ist, wird das Rohprodukt mittels einer Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur: 100°C/0,15 mbar). Man erhält das Produkt in Form eines farblosen Öls (5,21 g/19,4 mmol/90%).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,35 (d, J = 12 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,67 (t, J = 10,6 Hz, 1H, CH_2), 3,87 (m, 2H, CH_2 und CH), 5,16 (sep, J = 6,4 Hz, 1H, OCH(CH_3)) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21,6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35,6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44,8 (CH_2), 71,8 ($\text{CH}(\text{CH}_2)$), 74,6 (OCH(CH_3)), 136,6 (COCl), 158,7 (O-C=O) ppm.

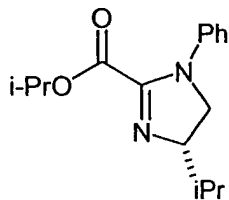
**Beispiel A5 (Vergleich):** Herstellung von

Cy = Cyclohexyl (A5)

[0109] Chlorimin A3 (560 mg, 2,2 mmol) wird in absolutem Toluol (5 ml) gelöst und mit Triethylamin (2 ml) versetzt. Nachdem das in 3 ml Toluol gelöste Cyclohexylamin (290 μl , 2,5 mmol) langsam zugetropft ist, wird 12 h lang auf 110°C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Gemisch wird zweimal mit je 3 ml 1N wässriger KOH-Lösung gewaschen, ausgeschüttelt und die wässrige Phase zweimal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Nach der Trocknung über MgSO_4 und Filtration wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleibt ein gelbes Öl, das durch Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether/Triethylamin, 8:1:1) gereinigt wird. Es werden 360 mg des reinen Imidazolins A5 erhalten (1,28 mmol, 56%).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,84 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,95 (d, J = 7,2 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,27-1,25 (m, 5H, Cy), 1,32 (d, J = 6,0 Hz, 6H, $\text{O-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,55-1,90 (m, 6H; 5H Cy, 1H $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,08 (t, J = 9,6 Hz, 1H, CH_2), 3,36 (t, J = 9,6 Hz, 1H, CH_2), 3,57 (t, J = 9,6 Hz, 1H, CH, Im), 3,81 (q, J = 4,8 Hz, 1H, CH, Cy), 5,18 (sep, J = 6,0 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 17,9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19,2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21,7 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 25,5 (CH_2 , Cy), 25,6 (CH_2 , Cy), 25,8 (CH_2 , Cy), 30,8 (CH_2 , Cy), 31,6 (CH_2 , Cy), 33,0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 46,7 (CH_2 , Im), 54,8 (CH, Cy), 69,9 (CH, Im), 70,5 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 156,6 (C=N), 161,5 (C=O) ppm.



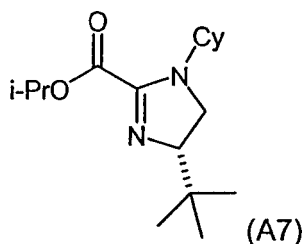
Beispiel A6: Herstellung von

Ph = Phenyl (A6)

[0110] Gemäss Beispiel A5 wird aus Chlorimin A3 (406 mg, 1,6 mmol) und Anilin (290 μL , 3,2 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) das Imidazolin A6 in Form eines gelben Öls (275 mg, 1,00 mmol, 63%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,93 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,03 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,15 (d, J = 6,4 Hz, 3H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,18 (d, J = 6,4 Hz, 3H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,91 (sep, J = 6,4 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,59 (t, J = 9,2 Hz, 1H, CH_2), 3,92 (t, J = 9,2 Hz, 1H, CH_2), 4,10 (m, 1H, CH, Im), 5,10 (sep, J = 6,4 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6,95 (d, J = 8,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,09 (t, J = 7,6 Hz, 1H, Ar-H), 7,28 t, J = 7,6 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21,4 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 32,9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 54,9 (CH_2), 70,4 (CH), 71,6 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 121,1 (CH, Ar), 124,5 (CH, Ar-C), 129,2 (CH, Ar-C), 141,5 (C-N, Ar-C), 154,3 (N-C=N), 161,0 (C=O) ppm.



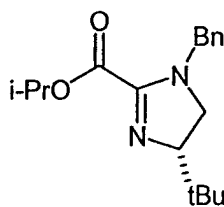
Beispiel A7 (Vergleich): Herstellung von

(A7)

[0111] Gemäss Beispiel A5 wird aus Chlorimin A4 (400 mg, 1,49 mmol) und Cyclohexylamin (256 μL , 2,24 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether (Et_2O)/Triethylamin 7:2:1), Imidazolin A7 in Form eines farblosen Öls (294 mg, 1,00 mmol, 67%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,87 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,01-1,85 (m, 10H, Cy-H), 1,32 (d, J = 6,3 Hz, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 3,16 (m, 1H, Im-H), 3,31 (m, 1H, Im-H), 3,48 (m, 1H, Cy-H), 3,76 (m, 1H, Im-H), 5,19 (sep, J = 6,3 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 22,3 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 25,8 (CH_2 , Cy), 25,9 (CH_2 , Cy), 26,1 (CH_2 , Cy), 26,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30,8 (CH_2 , Cy), 31,6 (CH_2 , Cy), 34,7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45,6 (CH_2 , Im), 55,1 (CH, Cy), 70,2 (CH, Im), 74,4 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 157,0 (C=N), 162,0 (C=O) ppm.



Beispiel A8: Herstellung von

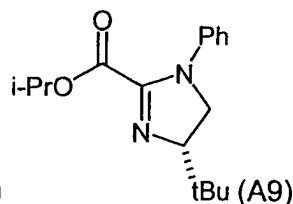
tBu (Bn = Benzyl; tBu = Tertiärbutyl) (A8)

[0112] Gemäss Beispiel A5 wird aus Chlorimin A4 (590 mg, 2,2 mmol) und Benzylamin (280 μL , 2,6 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/ Et_2O /Triethylamin 8:1:1), 280 mg eines gelben Öls (0,93 mmol, 43%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,86 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,32 (dd, J = 6,4, 3,5 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,06 (t, J = 9,6 Hz, 1H, (CH_2 , Im), 3,26 (t, J = 9,6 Hz, 1H, CH, Im), 3,83 (t, J = 9,6 Hz, 1H, (CH_2 , Im), 4,43 (s br, 2H, CH_2Ph), 5,20 (sep, J = 6,4 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7,25-7,45 (m, 5H, Ph-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21,7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 51,0 (CH_2 , Bn-H), 51,4 (CH_2), 70,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 74,5 (CH), 127,6 (CH, Ar-C), 127,8 (CH, Ar-C), 128,7 (CH, Ar-C), 137,3 (C, ipso,

Ar-C), 156,5 (N-C=N), 161,0 (C=O) ppm.

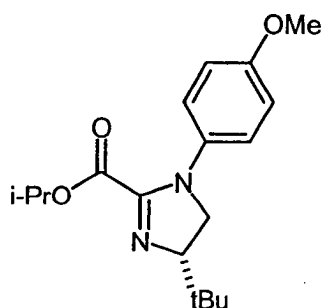


Beispiel A9: Herstellung von

[0113] Gemäss Beispiel A2 wird aus Clorimin A4 (1,15 g, 4,3 mmol) und Anilin (475 μ L, 5,2 mmol), nach Säulenchromatographie (Pentan/ Et_2O /Triethylamin 4:5:1), Imidazolin A9 als orangefarbenes Öl (900 mg, 3,12 mmol, 72%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,11 (d, J = 6,0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,16 (d, J = 6 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,65 (t, J = 9,4 Hz, 1H, CH_2), 3,87 (t, J = 9,2 Hz, 1H, $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 4,00 (t, J = 9,2 Hz, 1H, CH_2), 5,09 (sep, J = 6,4 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6,94 (dd, J = 8,8, 1,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,08 (t, J = 7,2 Hz, 1H, para-Ar-H), 7,27 (t, J = 7,6 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21,3 und 21,4 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 26,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53,5 (CH_2), 70,3 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 75,1 ($\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 121,0 (CH, Ar), 124,4 (CH, para, Ar), 129,2 (CH, Ar), 141,5 (C, Ar), 154,3 (N-C=N), 161,0 (C=O) ppm.



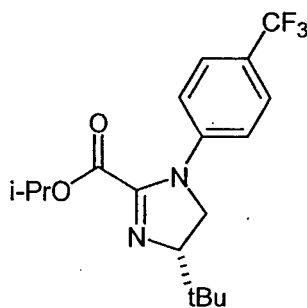
Beispiel A10: Herstellung von

(Me = Methyl) (A10)

[0114] Gemäss Beispiel A5 wird aus Chlorimin A4 (1,15 g, 4,3 mmol) und p-Anisidin (1,07 g, 8,6 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/ Et_2O /Triethylamin 8:1:1), Imidazolin A10 als gelbes, dickflüssiges Öl (420 mg, 1,32 mmol, 31%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,07 (d, J = 6,0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,13 (d, J = 6,0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,54 (t, J = 9,2 Hz, 1H, CH_2), 3,77 (s, 3H, OCH_3), 3,81 (t, J = 9,2 Hz, 1H, CH), 3,97 (t, J = 9,2 Hz, 1H, CH_2), 5,02 (sep, J = 6,4 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6,81 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 6,94 (d, J = 9,0 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21,4 und 21,5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54,7 (CH_2), 55,6 (OCH_3), 70,0 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 75,3 (CH), 114,5 (CH, Ar-C), 124,1 (CH, Ar-C), 135,2 (N-C, Ar-C), 155,2 (C-O, Ar-C), 157,3 (N-C=N), 160,9 (C=O) ppm.



Beispiel A11: Herstellung von

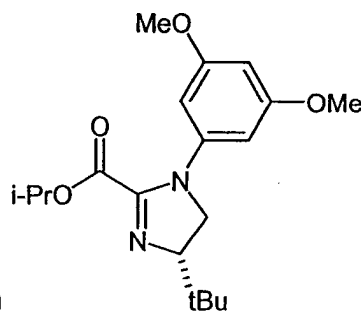
(A11)

[0115] Gemäss Beispiel A5 wird aus Chlorimin A4 (1,15 g, 4,3 mmol) und 4-Aminobenzotrifluorid (1,07 ml, 8,6 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Triethylamin 9:1), Imidazolin A11 als rotes Öl erhalten (1,10 g, 3,07 mmol, 71%).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,23 (d, J = 6,4 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,25 (d, J = 6,4 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,72 (t, J = 8,8 Hz, 1H, CH_2), 3,90 (t, J = 9,2 Hz, 1H, $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 4,03 (t, J = 8,8 Hz, 1H, CH_2), 5,17 (sep, J = 6,4 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 6,96 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,52 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21,4 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$), 25,9 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 34,2 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 52,6 (CH_2), 65,9 (OCH), 75,1 (CH, Im), 119,2 (CH, Ar), 126,4 (CH, Ar), 143,9 (C-N, Ar), 152,8 (N-C=N), 160,8 (C=O) ppm.

^{19}F -NMR (376,4 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -63,2 ppm.



Beispiel A12: Herstellung von

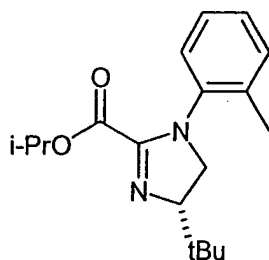
(MeO = Methoxy) (A12)

[0116] Gemäss Beispiel A5 wird aus Chlorimin A4 (400 mg, 1,49 mmol) und 3,5-Dimethoxyanilin (342 mg, 2,24 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Triethylamin 9:1), Imidazolin A12 als farbloses Öl erhalten (117 mg, 0,336 mmol, 23%).

^1H -NMR (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,19 (d, J = 6,6 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$), 1,22 (d, J = 7,0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,64 (t, J = 8,8 Hz, 1H, CH_2), 3,85 (dd, J = 10,9 Hz, 9,2 Hz, 1H, $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 3,74 (s, 6H, MeO), 3,99 (dd, J = 11,1 Hz, 8,8 Hz, 1H, CH_2), 5,13 (sep, J = 6,3 Hz), 6,11 (d, J = 2,3 Hz, 2H, Ar-H), 6,20 (t, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21,8 ($\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$), 26,9 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 34,5 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 53,6 (CH_2), 55,7 (CH_3O), 70,8 (OCH), 75,3 (CH, Im), 96,5 (CH, Ar), 99,7 (CH, Ar), 143,9 (C-N, Ar), 154,5 (N-C=N), 161,6 (C=O und C-O, Ar) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18,1 (Ar- CH_3), 21,4 und 21,6 (je $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$), 26,5 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 34,6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 54,8 (CH_2), 70,1 (OCH), 76,0 (CH, Im), 126,4 (C, Ar), 127,3 (CH, Ar), 127,8 (C, Ar), 131,4 (CH, Ar), 136,4 (C), 157,1 (C) ppm.



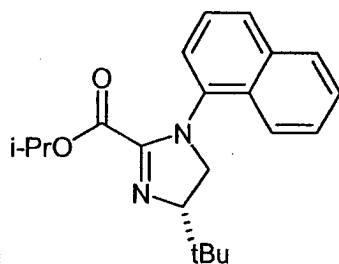
Beispiel A13: Herstellung von

(A13)

[0117] Gemäss Beispiel A5 wird aus Chlorimin A4 (0,50 g, 1,86 mmol) und o-Toluidin (0,30 ml, 2,80 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Triethylamin 9:1), Imidazolin A1 als farbloses Öl erhalten (160 mg, 0,652 mmol, 35%).

^1H -NMR (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,92 (d, J = 6,0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,00 (br, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,32 (s, 3H, Ar- CH_3), 3,45 (br, 1H, CH_2), 3,72 (br, 1H, $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$), 4,06 (dd, J = 11,4 Hz, 9,6 Hz, 1H, CH_2), 4,91 (sep, J = 6,3 Hz), 6,96 (m br, 1H, Ar-H), 7,11-7,24 (m, 3H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18,1 (Ar- CH_3), 21,4 und 21,6 (je $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$), 26,5 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$), 34,6 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 54,8 (CH_2), 70,1 (OCH), 76,0 (CH, Im), 126,4 (C, Ar), 127,3 (CH, Ar), 127,8 (C, Ar), 131,4 (CH, Ar), 136,4 (C), 157,1 (C) ppm.



Beispiel A14: Herstellung von

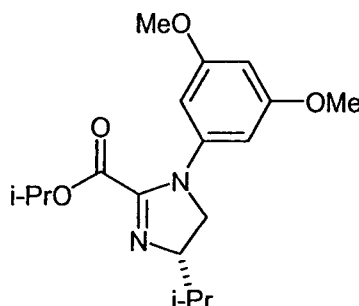
(A14)

[0118] Gemäss Beispiel A5 wird aus Chlorimin A4 (0,50 g, 1,86 mmol) und 1-Naphthylamin (0,347 g, 2,42 mmol) unter Zusatz von Tetrabutylammoniumiodid (0,343 g, 0,93 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1), Imidazolin A14 als farbloser Feststoff erhalten (0,445 g,

1,31 mmol, 71%).

$^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,55-0,92 (m br, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,08 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3,35-4,27 (br, 3H, CH_2 und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,82 (sep, J = 6,4 Hz, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 7,21 (br, 1H, Ar-H), 7,43 (pt, 1H, Ar-H), 7,56 (m, 2H, Ar-H), 7,78 (d, J = 13,1 Hz, 1H, Ar-H), 7,90 (m, 1H, Ar-H), 8,09 (br, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 21,3 und 22,0 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 26,6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35,6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 56,5 (CH_2), 69,9 ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 76,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123,7, 126,0, 126,8, 127,0, 127,8, 128,6, 131,4, 134,8 (je Ar-C), 157,4 ($\text{C}=\text{N}$), 160,4 ($\text{C}=\text{O}$) ppm.



Beispiel A15: Herstellung von

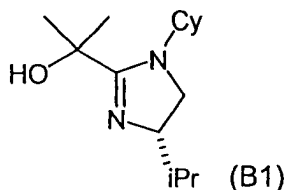
(A15)

[0119] Gemäss Beispiel A5 wird aus Chlorimin A3 (584 mg, 2,30 mmol) und 3,5-Dimethoxyanilin (458 mg, 2,99 mmol), nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Triethylamin 9:1), Imidazolin A15 als farbloses Öl erhalten (339 mg, 1,01 mmol, 44%).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,91 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,02 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,20 (d, J = 6,3 Hz, 3H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,22 (d, J = 6,3 Hz, 3H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,89 (sept, J = 6,8 Hz, 1H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 3,56 (pt, 1H, CH_2), 3,73 (s, 6H, OCH_3), 3,88 (dd, J = 10,6 Hz, 9,1 Hz, 1H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 4,00 (m, 1H, CH_2), 5,12 (sept, J = 6,3 Hz), 6,10 (d, J = 2,0 Hz, 2H, Ar-H), 6,19 (t, J = 2,3 Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19,5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21,8 (2C, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 33,2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 55,8 (CH_2 , Im), 55,7 (2C, CH_3O), 70,8 (OCH), 75,3 (CH, Im), 96,6 (CH, Ar), 99,7 (CH, Ar), 143,4 (C-N, Ar), 154,5 (N-C=N), 161,5, 161,6 ($\text{C}=\text{O}$ und C-O, Ar) ppm.

B) Herstellung von Imidazolinmethanolen



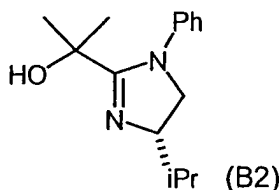
Beispiel B1: Herstellung von

(B1)

[0120] In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird das Imidazolin A5 (200 mg, 0,71 mmol) vorgelegt und in absolutem Diethylether (8 ml) gelöst. Anschliessend wird bei -78°C eine Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M, in Et_2O , 0,72 ml, 2,14 mmol) unter kräftigem Rühren langsam zugegeben. Man lässt die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für weitere 14 h.

[0121] Zur Aufarbeitung wird kalte, wässrige- NH_4Cl -Lösung (8 ml) zugegeben. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase zweimal mit Et_2O (10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung zur Herstellung des Phosphinites eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K, Rohproduktspektrum): δ = 0,85 (d, J = 6,5 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,95 (d, J = 6,5 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,00-1,50 (m, 5H, (CH_2 , Cy), 1,50 (s, 6H, $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2$), 1,50-2,0 (m, 6H, CH_2 (Cy), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,30 (t, J = 9,5 Hz, 1H, Im), 3,40 (m, 2H, Im), 3,80 (m, 1H, CH, Cy) ppm.



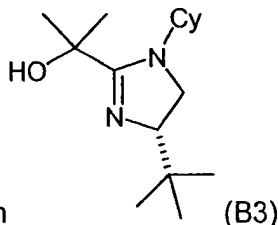
Beispiel B2: Herstellung von

(B2)

[0122] Gemäss Beispiel B1 wird Imidazolin A6 (200 mg, 0,73 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (0,73 ml, 2,19 mmol) zum Alkohol B2 umgesetzt. Man erhält ein sehr reines Rohprodukt (165 mg, 0,67 mmol, 92%).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,93 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,00 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,15 (s, 3H, CH_3), 1,20 (s, 3H, CH_3), 1,81 (sep, J = 6,8 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,59 (t, J = 7,2 Hz, 1H, CH_2), 3,84 (m, 2H, CH_2 und CH, Im), 4,77 (s br, 1H, OH), 7,23 (d, J = 4,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,30 (t, J = 6,8 Hz, 1H, Ar-H), 7,37 (t, J = 7,2 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18,7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28,8 ($\text{HO-C}(\text{CH}_3)_2$), 29,3 ($\text{HO-C}(\text{CH}_3)_2$), 61,4 (CH_2), 68,0 (CH, Im), 69,5 ($\text{HO-C}(\text{CH}_3)_2$), 127,8 (CH, Ar-C), 129,1 und 129,5 (CH, Ar-C), 142,8 (C, ipso, Ar), 170,5 (C=N) ppm.

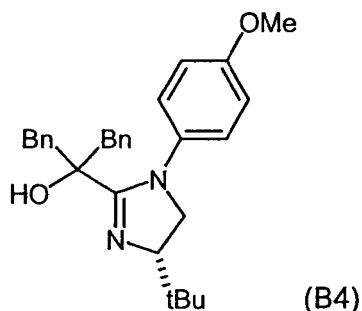


Beispiel B3: Herstellung von

[0123] Gemäss Beispiel B1 wird Imidazolin A7 (260 mg, 0,88 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (0,88 ml, 2,65 mmol) zum Alkohol B3 umgesetzt. Man erhält ein sehr reines Rohprodukt (180 mg, 0,67 mmol, 77%).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,84 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,09 (m, 1H, Cy), 1,26 (m, 2H, Cy), 1,42 (s, 3H, CH_3), 1,44 (s, 3H, CH_3), 1,46-1,84 (br m, 7H, Cy), 3,31-3,42 (m, 2H, Cy und Im), 3,47 (m, 1H, CH_2), 3,58 (m, 1H, Im) ppm.

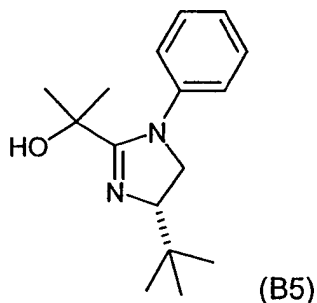
$^{13}\text{C-NMR}$ (100,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 25,7 (Cy), 25,9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26,2 (Cy), 26,3 (Cy), 28,2 ($\text{HO-C}(\text{CH}_3)_2$), 29,0 ($\text{HO-C}(\text{CH}_3)_2$), 34,9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47,7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 68,0 (Im), 70,2 (Im), 170,5 (C=N) ppm.



Beispiel B4: Herstellung von

[0124] Imidazolin A10 (250 mg, 0,83 mmol) wird gemäss Beispiel B1 mit Benzylmagnesiumbromid (1M, in Diethylether, 2,5 ml, 2,5 mmol) umgesetzt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1). Es werden 250 mg (0,566 mmol, 68%) eines gelben Öls isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,86 (s br, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,16 (s br, 1H, OH), 2,77 (m, 2H, CH_2 , Bn-H), 3,00 (m, 1H, CH_2 , CH_2Ph), 3,45 (t, J = 9,0 Hz, 1H, Im), 3,67 (m, 2H, Im), 3,81 (s, 3H, OCH_3), 4,40 (s br, 1H, CH_2 , Bn-H), 6,90 (m, 2H, Ar-H), 7,10-7,40 (m, 12H, Ar-H) ppm.

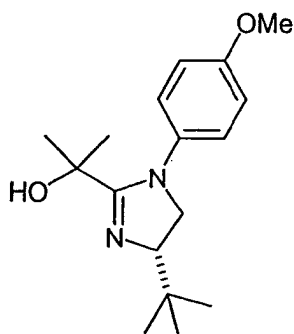


Beispiel B5: Herstellung von

[0125] Gemäss Beispiel B1 wird Imidazolin A9 (200 mg, 0,73 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (0,73 ml, 2,19 mmol) zum Alkohol B4 umgesetzt. Man erhält ein sehr reines Rohprodukt (165 mg, 0,67 mmol, 92%).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,93 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,00 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,15 (s, 3H, CH_3), 1,20 (s, 3H, CH_3), 1,81 (sep, J = 6,8 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,59 (t, J = 7,2 Hz, 1H, CH_2), 3,84 (m, 2H, CH_2 und CH, Im), 4,77 (s br, 1H, OH), 7,23 (d, J = 4,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,30 (t, J = 6,8 Hz, 1H, Ar-H), 7,37 (t, J = 7,2 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (100,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 18,1 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 18,7 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 28,8 ($\text{HO}-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 29,3 ($\text{HO}-\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 61,4 (CH_2), 68,0 (CH , Im), 69,5 ($\text{HO}-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$), 127,8 (CH , Ar-C), 129,1 und 129,5 (CH , Ar-C), 142,8 (C , ipso, Ar), 170,5 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.



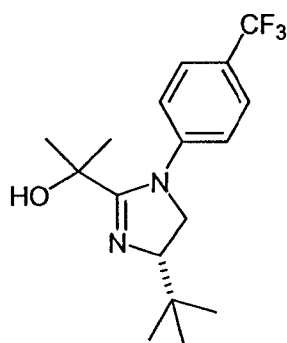
Beispiel B6: Herstellung von

(B6)

[0126] Gemäss Beispiel B1 wird Imidazolin A10 (400 mg, 1,26 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (1,26 ml, 3,78 mmol, in Et_2O) umgesetzt. Man erhält ein gelbes Öl (130 mg, 36%).

^1H -NMR (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,95 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,16 (s, 3H, CH_3), 1,20 (s, 3H, CH_3), 3,64 (t, J = 8,8 Hz, 1H, CH_2), 3,78 (m, 2H, CH und CH_2 , Imidazolin), 3,81 (s, 3H, OCH_3), 5,23 (br s, 1H, OH), 6,87 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,13 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 25,7 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 28,5 (CH_3), 29,3 (CH_3), 34,4 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 55,6 (OCH_3), 60,1 (CH_2), 69,4 ($\text{C}-\text{OH}$), 114,7 (CH , Ar-C), 130,3 (CH , Ar-C), 159,1 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}$) ppm.



Beispiel B7: Herstellung von

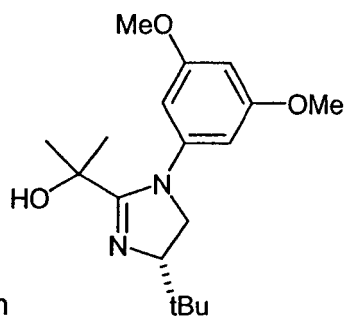
(B7)

[0127] Gemäss Beispiel B1 wird das Imidazolin B7 (200 mg, 0,56 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Et_2O , 0,56 ml, 1,68 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (165 mg, 90%) wird als Rohprodukt weiter eingesetzt.

^1H -NMR (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,95 (s, 9H, $\text{O}(\text{CH}_3)_3$), 1,19 (s, 3H, CH_3), 1,23 (s, 3H, CH_3), 3,67 (t, J = 8,4 Hz, 1H, CH_2), 3,83 (m, 2H, CH_2 und CH , Im), 4,73 (s br, 1H, OH), 7,34 (d, J = 8,8 Hz, 2H, Ar-H), 7,63 (d, J = 8,0 Hz, 2H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 25,8 ($\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 28,9 (CH_3), 29,6 (CH_3), 34,3 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 59,7 (CH_2), 69,6 ($\underline{\text{C}}-\text{OH}$), 71,7 (CH , Im), 122,5 ($\underline{\text{C}}\text{CF}_3$), 125,2 ($\underline{\text{C}}\text{CF}_3$), 126,7 (CH , Ar-C), 129,0 (CH , Ar-C), 146,3 ($\text{C}-\text{N}$, Ar), 169,6 ($\text{C}=\text{N}$) ppm.

^{19}F -NMR (376,4 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = -63,6 ppm.



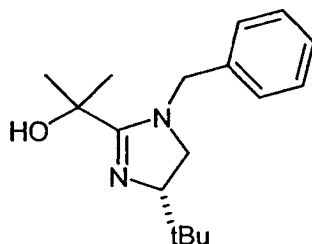
Beispiel B8: Herstellung von

(B8)

[0128] Gemäss Beispiel 81 wird das Imidazolin A12 (98 mg, 0,28 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Et_2O , 0,34 ml, 1,03 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (83 mg, 92%) wird als Rohprodukt weiter eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (500,1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0,94 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,23 (s, 3H, CH_3), 1,27 (s, 3H, CH_3), 3,64 (dd, J = 9,0 Hz, 8,0 Hz, 1H, CH_2), 3,77 (m, 7H, $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ und CH_3O), 3,85 (dd, J = 10,8 Hz, 9,0 Hz, 1H, CH_2), 5,10 (br, 1H, OH), 6,36-6,41 (m, 3H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 25,7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28,7 und 29,5 (je OCH_3), 34,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55,5 (CH_2 und OCH_3), 59,6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 69,5 (OCH), 71,1 (CH, Im), 99,4 (CH, Ar), 107,1 (CH, Ar), 144,4 (C-N, Ar), 161,2 (N-C=N), 170,2 (C-OMe, Ar) ppm.



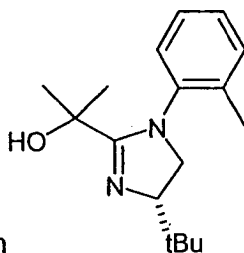
Beispiel B9: Herstellung von

(B9)

[0129] Gemäss Beispiel B1 wird das Imidazolin A8 (111 mg, 0,367 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Et_2O , 0,37 ml, 1,10 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (80 mg, 0,292 mmol, 80%) wird als Rohprodukt weiter eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,85 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,53 (s, 6H, CH_3), 3,09 (m, 1H, CH_2), 3,29 (m, 1H, CH_2), 3,64 (dd, J = 11,1 Hz, 8,3 Hz, 1H, CH_2), 4,37 (d, J = 15,2 Hz, CH_2Ph), 4,48 (d, J = 15,4 Hz, CH_2Ph), 7,24-7,38 (m, 5H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 26,1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28,5 und 29,2 (je CH_3), 34,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52,4 (CH_2Ph), 54,0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 69,0 (OCH), 71,4 (CH, Im), 127,4, 128,0, 129,2, 137,7 (je Ar-C), 170,9 (N-C=N) ppm.



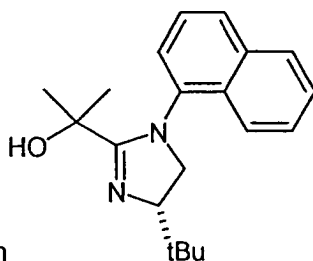
Beispiel B10: Herstellung von

(B10)

[0130] Gemäss Beispiel B1 wird das Imidazolin A13 (149 mg, 0,493 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Et_2O , 0,49 ml, 1,48 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (94 mg, 0,343 mmol, 70%) wird als Rohprodukt weiter eingesetzt. Aufgrund der Bildung von zwei Diastereomeren werden in den NMR-Spektren teilweise doppelte Signalsätze beobachtet. Das Gemisch konnte nicht getrennt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,94 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,08 (s, 3H, CH_3), 1,23 (s, 3H, CH_3), 2,28 (s, 3H, PhCH_3), 3,38, 3,53, 3,75-3,90 (je m, insgesamt 3H, CH und CH_2), 5,12 (br s, 1H, OH), 7,08-7,29 (m, 4H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125,8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 18,1 und 18,5 (PhCH_3), 26,1 und 26,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27,1, 28,0, 29,0, 30,6 (CH_3), 34,6 und 34,7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 58,1 und 58,3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 69,6 und 69,7 (OCH), 72,0 und 72,1 (CH, Im), 127,2, 128,6, 130,2, 130,5, 131,6, 137,6, 138,0, 140,9, 141,1 (je Ar-C), 170,6 und 171,0 (N-C=N) ppm.



Beispiel B11: Herstellung von

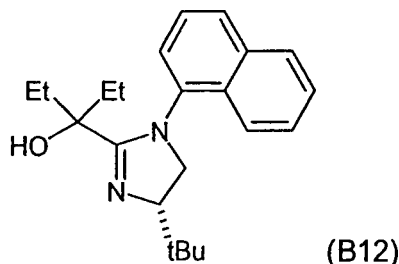
(B11)

[0131] Gemäss Beispiel B1 wird das Imidazolin A14 (80 mg, 0,236 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (3 M in Et_2O , 0,29 ml, 0,863 mmol) umgesetzt. Der erhaltene Alkohol (73 mg, 0,235 mmol, 99%) wird als Rohprodukt weiter eingesetzt. Diastereomerenbildung führt zu einer Verdopplung der Signale im NMR-Spektrum.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 und 0,97 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,20 und 1,22 (s, 3H, CH_3), 1,27 und 1,29 (s, 3H, CH_3), 3,61, 3,74, 4,00, 4,12 (je m, insgesamt 3H, CH und CH_2), 5,20 (br s, 1H, OH), 7,34, 7,43-7,59,

7,84-7,93, 8,00 (m, insgesamt 7H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 25,7 und 25,9 ($\text{O}(\text{CH}_3)_3$), 26,7, 27,7, 28,5, 30,1 (CH_3), 34,3, 34,4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59,3 (CH_2), 65,9 und 69,5 (C-OH), 71,4 und 71,6 (CH), 123,2, 125,5, 125,6, 126,6, 126,7, 127,0, 127,1, 127,2, 127,6, 128,6, 128,7, 128,8, 131,7, 134,6 (Ar-C) ppm (C-N, Ar und C=N nicht detektiert).

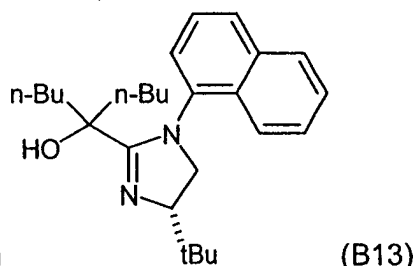


Beispiel B12: Herstellung von

[0132] Gemäss Beispiel B1 wird das Imidazolin A14 (140 mg, 0,40 mmol) mit Ethylmagnesiumchlorid-Lösung (3 M in Et_2O , 0,40 ml, 1,20 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Pentan/Ethylether/Triethylamin 8:1:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt fällt in Form eines farblosen Öls an (60 mg, 0,177 mmol, 44%). Diastereomerenbildung führt zu einer Verdopplung der Signale im NMR-Spektrum.

^1H -NMR (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,83-1,39 (m, 19H, Et und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3,56, 3,72, 3,98-4,10 (je m, insgesamt 3H, CH und CH_2), 5,04 (br s, 1H, OH), 7,37, 7,41-7,56, 7,83-7,95, 8,06 (m, insgesamt 7H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8,7 und 8,8 (je CH_3), 26,5 und 26,6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31,9, 32,1, 32,7, 32,7 (CH_2), 34,2, 34,6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59,7 und 60,3 (C-OH), 72,5 (br, CH_2), 75,4 und 75,5 (CH), 123,4, 123,5, 125,9, 126,0, 126,3, 126,9, 127,0, 127,1, 127,2, 128,9, 128,9, 129,0, 132,0, 132,3, 134,9, 135,0 (Ar-C) 168,1 (C=N) ppm.

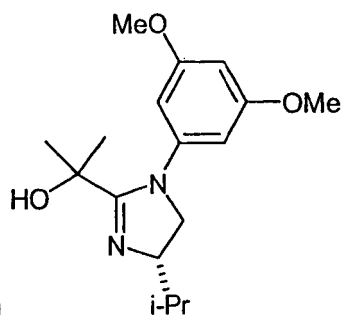


Beispiel B13: Herstellung von

[0133] Gemäss Beispiel B1 wird das Imidazolin A14 (150 mg, 0,44 mmol) mit n-Butylmagnesiumchlorid-Lösung (1 M in Et_2O , 1,53 ml, 1,33 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Pentan/Ethylether/Triethylamin 8:1:1) gereinigt. Das gewünschte Produkt fällt in Form eines farblosen Öls an (15 mg, 0,038 mmol, 9%). Diastereomerenbildung führt zu einer Verdopplung der Signale im NMR-Spektrum.

^1H -NMR (500,1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0,68-1,64 (m, 27H, n-Bu und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3,57, 3,74, 3,96-4,17 (je br m, insgesamt 3H, CH und CH_2), 5,07 (br s, 1H, OH), 7,34, 7,39, 7,44, 7,82-7,95, 8,07 (m, insgesamt 7H, Ar-H) ppm.

^{13}C -NMR (125,8 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 14,0 und 14,2 (je CH_3), 22,5, 22,8, 25,6, 25,8, 25,9, 26,1, 26,5, 26,9 (CH_3 und CH_2), 33,9 und 34,2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59,3 und 59,8 (C-OH), 72,1 (br, CH_2), 74,5 und 76,7 (CH), 122,9, 125,4, 125,5, 126,0, 126,6, 126,9, 128,5, 128,6, 134,6, 138,7 (Ar-C) 165,7 (C=N) ppm.



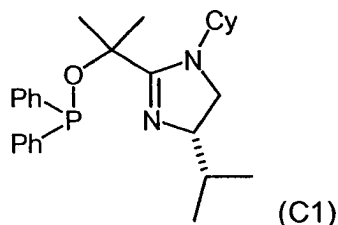
Beispiel B14: Herstellung von

[0134] Gemäss Beispiel B1 wird Imidazolin A15 (147 mg, 0,44 mmol) mit Methylmagnesiumbromid-Lösung (0,44 ml, 1,32 mmol, 3 M in Et_2O) umgesetzt. Man erhält ein gelbes Öl (120 mg, 89%).

$^1\text{H-NMR}$ (500,1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0,96 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,23 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 1,28 (s, 3H, CH_3), 1,31 (s, 3H, CH_3), 1,88 (sept, J = 6,5 Hz, 1H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 3,63 (m, 1H, CH_2), 3,78 (s, 6H, OCH_3), 3,91 (m, 1H, CH, Im), 3,96 (m, 1H, CH_2 , Im), 5,21 (br s, 1H, OH), 6,38 (d, J = 2,2 Hz, 2H, Ar-H), 6,43 (t, J = 2,1 Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 17,7, 18,4 (je $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28,7 (CH_3), 29,1 (CH_3), 33,0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 55,6 (OCH_3), 60,8 (CH_2), 66,3 (CH, Im), 69,9 (C-OH), 99,9 (CH, Ar-C), 106,7 (CH, Ar-C), 114,7 (CH, Ar-C), 161,3 (C-N, Ar-C), 171,4 (N-C=N) ppm.

C) Herstellung von Phosphiniten



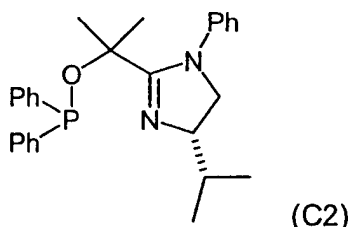
Beispiel C1: Herstellung von

[0135] Der Alkohol B1 (60 mg, 0,24 mmol) wird in 15 ml Pentan suspendiert. Bei -78°C werden $n\text{-ButylLi}$ (1,6 M in Hexan, 0,20 ml, 0,31 mmol) und anschliessend Tetramethylethyldiamin (TMEDA) (62 μl) zugetropft. Nach der Entfernung des Kühlbads wird diese Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wird Diphenylchlorphosphan (Ph_2PCl) (57 μl , 0,31 mmol) bei 0°C zugegeben. Man lässt die Lösung über Nacht rühren.

[0136] Zur Aufarbeitung wird zunächst die Suspension bis auf etwa 1 ml eingengt. Dieser Rückstand wird anschliessend direkt auf die vorbereitete Kieselgelsäule aufgetragen. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt mittels Säulenchromatographie (Pentan/Triethylamin 9:1). Das Phosphinit C1 wird als farbloses Öl (32 mg, 30%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,83 (d, J = 6,4 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,88 (d, 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,20-1,37 (m, 11H, CH_2 Cy und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,67 (s, 6H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 3,12 (s br, 1H, Cy), 3,34 (s br, 1H, Im), 3,76 (s br, 2H, Im), 7,30 (m, 6H, Ar-H), 7,51 (m, 4H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,9 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 86,9 (96%) und $-23,9$ (Phosphinat, 4%) ppm.

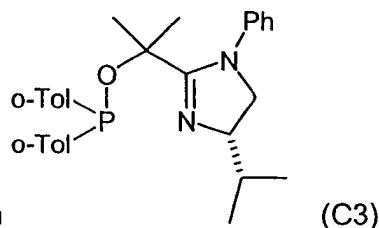


Beispiel C2: Herstellung von

[0137] Beispiel C1 wird der Alkohol B2 (135 mg, 0,49 mmol) mit Ph_2PCl (120 μl , 0,64 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischen Reinigung (Pentan/ Et_2O /Triethylamin 8:1:1) wird eine hellgelbe Flüssigkeit (80 mg, 0,19 mmol, 38%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,91 (d, J = 6,4 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,95 (d, J = 6,8 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,87 (sep, J = 6,8 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,45 (q, J = 7,2 Hz, 1H, CH_2), 3,77 (t, J = 9,6 Hz, 1H, CH), 3,88 (m, 1H, CH_2), 6,95-7,10 (m, 5H, Ar-H), 7,26 (m br, 10H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,9 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 87,9 ppm.

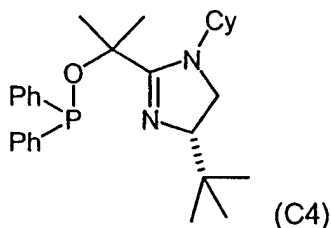


Beispiel C3: Herstellung von

[0138] Gemäss Beispiel C1 wurde Alkohol B2 (120 mg, 0,487 mmol) mit Bis-(ortho-Tolyl)-chlorphosphan (172 mg, 0,633 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie erhält man ein farbloses Öl (71 mg, 0,155 mmol, 32%).

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,97 (d, J = 7,0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,01 (d, 7,0 Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,89 (sep, J = 7,0 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,60 (s, 6H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 2,29 (s, 3H, CH_3 , Tol), 2,34 (s, 3H, CH_3 , Tol), 3,50 (dd, J = 9,0 Hz, 7,4 Hz, CH_2 , Im-H), 3,82 (dd, J = 10,5 Hz, 9,0 Hz, (CH_2) , Im-H), 3,94 (m, 1H, CH, Im-H), 6,85-7,34 (m, 13H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (161,9 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 72,8 und -35,3 (Phosphinat, 5%) ppm.

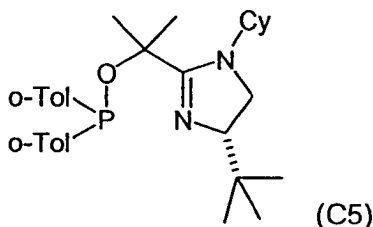


Beispiel C4: Herstellung von

[0139] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol 63 (70 mg, 0,26 mmol) mit Diphenyl-chlorphosphan (63 μl , 0,34 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie erhält man ein farbloses Öl (38 mg, 0,087 mmol, 33%).

$^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,67 (m, 2H, Cy), 0,90 (s br, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,27-1,77 (m br, 14H, CH_2 , Cy-H und $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,65 (s br, 6H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 3,15-3,47 (m br, 2H, Cy-H und Im-H), 3,55-3,75 (s br, 2H, Im-H), 7,31-7,58 (m, 10H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101,2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 86,6 ppm.

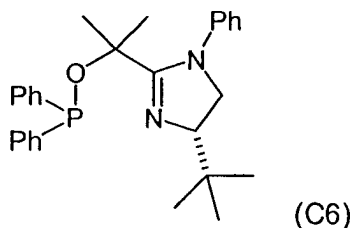


Beispiel C5: Herstellung von

[0140] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol B3 (70 mg, 0,26 mmol) mit Bis-(ortho-Tolyl)-chlorphosphan (93 mg, 0,34 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie erhält man ein farbloses Öl (29 mg, 0,062 mmol, 24%).

$^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,88 (s br, 11H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und Cy-H), 1,20-1,64 (m, 8H, CH_2 , Cy-H), 1,65 (s br, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2,35 (s, 3H, CH_3 , o-Tol), 2,42 (s, 3H, CH_3 , o-Tol), 3,12-3,35 (m br, 2H, Cy-H und Im-H), 3,57-3,76 (s br, 2H, Im-H), 6,95-7,27 (m, 6H, Ar-H), 7,45-7,56 (m, 2H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101,3 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 71,8 ppm.

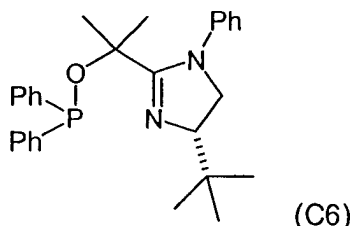


Beispiel C6: Herstellung von

[0141] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol B5 (150 mg, 0,58 mmol, 79%) mit Ph_2PCl (106 μl , 0,57 mmol) umgesetzt. Man erhält nach Säulenchromatographie (Pentan/Triethylamin 9:1) eine hellgelbe Flüssigkeit (125 mg, 64%).

$^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 (s, 9H, $\text{O}(\text{CH}_3)_3$), 1,60 (s, 3H, CH_3), 1,63 (s, 3H, CH_3), 3,55 (m, 1H, Im), 3,80 (d, J = 2,5 Hz, 2H, Im), 7,05 (d, J = 2,3 Hz, 5H, Ar-H), 7,29 (m, 10H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{P-NMR}$ (101,2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 87,5 ppm.



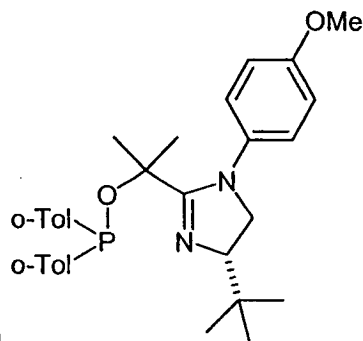
Beispiel C6: Herstellung von

[0142] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol 66 (175 mg, 0,60 mmol) mit Ph_2PCl (0,78 mmol) umgesetzt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Et₂O/Triethylamin 8:1:1) erhält man ein klares Öl (162 mg, 0,34 mmol, 57%).

¹H-NMR (250,1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0,93 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,59 (s, 3H, CH₃), 1,62 (s, 3H, CH₃), 3,50 (m, 1H, CH₂), 3,73 (s, 3H, OCH₃), 3,76 (m, 2H, CH₂ und CH), 6,52 (d, J = 9,0 Hz, 2H, p-MeOPh), 6,97 (d, J = 9,0 Hz, 2H, p-MeOPh), 7,29 (br s, 10H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (101,2 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 87,2.



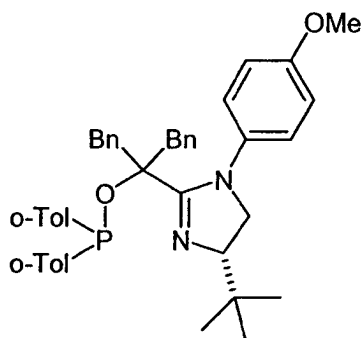
(C8)

Beispiel C8: Herstellung von

[0143] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol 66 (90 mg, 0,31 mmol) mit o-Toluy₂PCl (100 mg, 0,40 mmol) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (Pentan/Triethylamin 9:1) erhält man das Produkt (40 mg, 26%) als farbloses Öl.

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0,95 (s, 9H, O(CH₃)₃), 1,55 (s, 6H, o-Tolyl), 2,23 (d, J = 1,2 Hz, 3H, CH₃), 2,32 (d, J = 1,0 Hz, 3H, CH₃), 3,48 (t, J = 5,6 Hz, 1H, CH₂), 3,67 (s, 3H, OCH₃), 3,74 (m, 2H CH₂ und CH), 6,37 (d, J = 9,2 Hz, 2H, p-MeOPh), 6,85 (d, J = 8,8 Hz, 2H, p-MeOPh), 7,04-7,26 (diverse m, 8H, o-Tolyl) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 72,5 ppm.



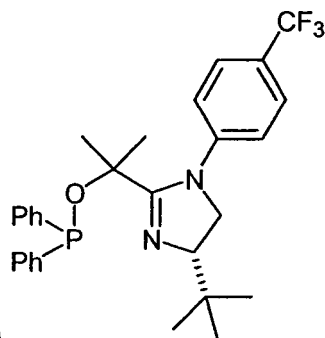
(C9)

Beispiel C9: Herstellung von

[0144] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol B4 (150 mg, 0,34 mmol) mit Ph₂PCl (0,442 mmol) umgesetzt. Das Phosphinit C9 wird als farbloses Öl (200 mg, 29 mmol, 86%, Rohprodukt) erhalten.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0,70 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2,30 (s, 6H, Toly₂-CH₃), 3,15-3,80 (m br, 10H, OCH₃, CH₂Ph und Im-H), 6,60-7,80 (m, 22H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (101,2 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 87,4.



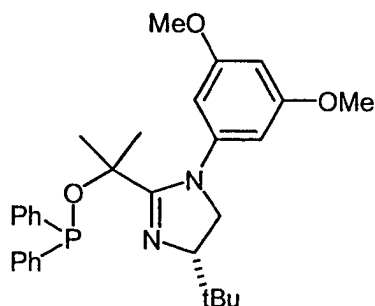
(C10)

Beispiel C10: Herstellung von

[0145] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol B7 (109 mg, 0,33 mmol) mit Ph₂PCl (80 µl, 0,43 mmol) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Pentan/Triethylamin 9:1) wird das Phosphinit C10 als blassgelbes Öl (113 mg, 0,22 mmol, 66%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,65 (s, 3H, CH_3), 1,70 (s, 3H, CH_3), 3,57 (m, 1H, CH_2), 3,83 (m, 2H, CH und CH_2), 7,13 (s, 4H, Ar-H), 7,30 (d, J = 2,5 Hz, 10H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101,2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 88,3 ppm.

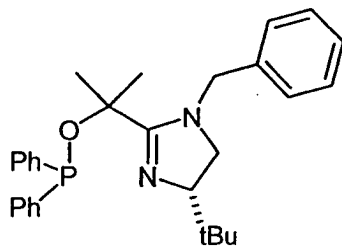


Beispiel C11: Herstellung von (C11)

[0146] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol B8 (77 mg, 0,24 mmol) mit Ph_2PCI (60 μl , 0,327 mmol) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Pentan/Triethylamin 9:1) wird das Phosphinit C11 als blassgelbes Öl (38 mg, 0,075 mmol, 31%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz, CDCl_3 , 295 K): δ = 0,94 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,74 (s, 6H, CH_3), 3,52-3,87 (br m, 9H, CH, CH_2 und CH_3O), 6,15 (s, 1H, Ar-H), 6,37 (s, 2H, Ar-H), 7,20-7,68 (m, 10H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101,2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 88,5 ppm.

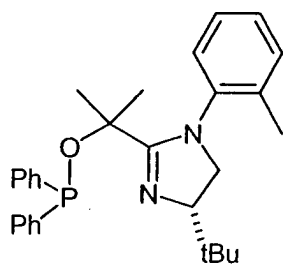


Beispiel C12: Herstellung von (C12)

[0147] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol B9 (80 mg, 0,29 mmol) mit Ph_2PCI (70 μl , 0,38 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischen Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) wird das Phosphinit C12 als blassgelbes Öl (51 mg, 0,11 mmol, 38%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,93 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,78 (s, 6H, CH_3), 2,89-3,78 (br m, 3H, CH_2), 4,06 (d, J = 15,2 Hz, CH_2Ph), 4,28 (d, J = 15,9 Hz, CH_2Ph), 6,97-7,90 (m, 15H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101,2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 88,4 ppm.

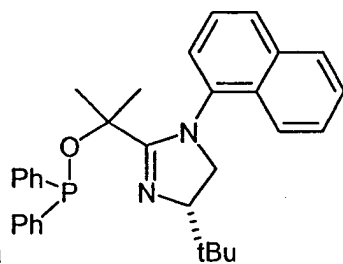


Beispiel C13: Herstellung von (C13)

[0148] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol 610 (94 mg, 0,343 mmol) mit Ph_2PCI (83 μl , 0,45 mmol) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) wird das Phosphinit C13 als blassgelbes Öl (61 mg, 0,132 mmol, 39%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (250,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,67 (s, 6H, CH_3), 2,15 und 2,18 (je s, insgesamt 3H, PhCH_3), 3,11-3,97 (br m, insgesamt 3H, CH und CH_2), 6,83-7,67 (m, 14H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101,2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 87,8 ppm.

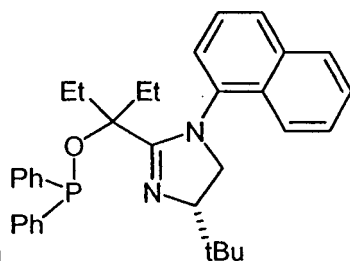
**Beispiel C14:** Herstellung von

(C14)

[0149] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol B11 (60 mg, 0,20 mmol) mit Ph_2PCI (48 μl , 0,26 mmol) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 8:1:1) wird das Phosphinit C14 als blassgelbes Öl (48 mg, 0,097 mmol, 48%) isoliert.

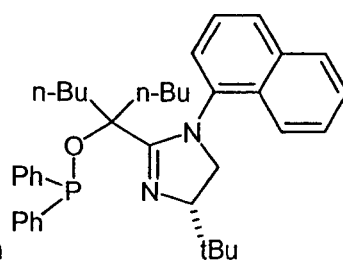
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 1.00 und 1.03 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.54, 1.60 und 1.70 (s, 6H, CH_3), 3.40-4.16 (br m, insgesamt 3H, CH und CH_2), 6.96-8.10 (insgesamt 17H, Ar-H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (101.2 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 87.5 ppm.

**Beispiel C15:** Herstellung von

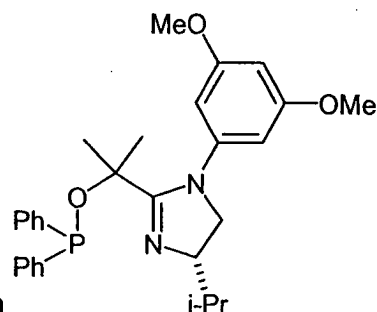
(C15)

[0150] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol B12 (60 mg, 0,18 mmol) mit Ph_2PCI (43 μl , 0,26 mmol) umgesetzt. Das Phosphinit C15 wird nach Entfernen des Lösungsmittels in situ zum entsprechenden Iridium-Komplex umgesetzt.

**Beispiel C16:** Herstellung von

C16

[0151] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol B13 (15 mg, 0,063 mmol) mit Ph_2PCI (9,2 μl , 0,082 mmol) umgesetzt. Das Phosphinit C16 wird nach Entfernen des Lösungsmittels in situ zum entsprechenden Iridium-Komplex umgesetzt.

**Beispiel C17:** Herstellung von

(C17)

[0152] Gemäss Beispiel C1 wird der Alkohol B14 (120 mg, 0,392 mmol) mit Ph_2PCI (94 μl , 0,51 mmol) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Pentan/Diethylether/Triethylamin 9:1) wird das Phosphinit C17 als blassgelbes Öl (20 mg, 0,041 mmol, 10%) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 0,96 (pt, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,73 (br s, 6H, CH_3), 1,96 (br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,52-3,97 (br m, 9H, CH, CH_2 und CH_3O), 6,13 (t, J = 2,0 Hz, 1H, Ar-H), 6,37 (d, J = 2,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,20-7,68 (m, 10H, Ar-H) ppm.

^{31}P -NMR (101,2 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 89,2$ ppm.

D) Herstellung von Metallkomplexen

Beispiel D1: Ir-Komplex D1 mit Phosphinit C1 (COD ist Cyclooctadien)

[0153] $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (27 mg, 0,039 mmol) wird in Dichlormethan (0,5 ml) vorgelegt. Zu dieser Lösung wird das Phosphinit C1 (32 mg, 0,071 mmol, gelöst in Dichlormethan, 4,0 ml) zugetropft und anschliessend auf 45°C erhitzt. Nach 2h wird die Lösung mit Natrium-tetra(bis(trifluormethyl)phenyl)-borat (NaBAR_F) (74 mg, 0,078 mmol) und Wasser versetzt. Nach erfolgter Phasentrennung und Extraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan (10 ml) trocknet man die vereinigten organischen Extrakte über MgSO_4 und entfernt anschliessend das Dichlormethan am Rotationsverdampfer. Der gebildete orangefarbene Schaum wird über Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Dichlormethan). Der Komplex D1 wird auf diese Weise als orangefarbener Feststoff (105 mg, 91%) isoliert.

^1H -NMR (500,1 MHz, CDCl_3 , 295 K): $\delta = -0,04$ (d, $J = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,74 (d, $J = 7,0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,05 (m, 1H, CH_2), 1,23 (m, 2H, CH_2), 1,40-1,70 (m, 5H, COD und Cy), 1,70-1,80 (m, 5H, COD und Cy), 1,80 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,90 (d, $J = 2,0$ Hz, 3H, CH_3), 1,94 (m, 1H, CH_2), 2,10 (m, 1H, CH_2), 2,34 (m, 1H, CH_2), 2,34 (s, 3H, CH_3), 2,41 (m, 1H, CH_2), 2,55 (m, 2H, CH_2), 3,23 (m, 1H, CH, COD), 3,39 (dd, $J = 11,0, 5,0$ Hz, 1H, CH_2 , Im), 3,46 (t, $J = 11,5$ Hz, 1H, CH_2 , Im), 3,64 (m, 1H, CH, Im), 3,85 (m, 1H, CH, Cy), 5,04 (m, 1H, CH, COD), 5,20 (m, 1H, CH, COD), 7,11 (m, 2H, Ar-H), 7,41-7,47 (m, 6H, Ar-H), 7,52 (s br, 3H, BAR_F), 7,54 (m, 1H, Ar-H), 7,71 (s, 8H, BAR_F), 7,83 (2H, N-Ar-H) ppm.

^{31}P -NMR (161,9 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 94,7$ ppm.

Beispiel D2: Ir-Komplex D2 mit Phosphinit C2

[0154] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C2 (80 mg, 0,186 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (69 mg, 0,102 mmol) und NaBAR_F (193 mg, 0,205 mmol) der Komplex D2 erhalten (210 mg, 71%).

^1H -NMR (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0,10$ (d, $J = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,77 (d, $J = 7,2$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,17 (s, 3H, CH_3), 1,60 (m, 1H, (CH_2 , COD), 1,80 (m, 1H, CH_2 , COD), 1,91 (m, 1H, (CH_2 , COD), 1,99 (m, 1H, (CH_2 , COD), 2,16 (m, 1H, CH_2 , COD), 2,38 (m, 2H, (CH_2 , COD), 2,42 (s, 3H, CH_3), 2,59 (m, 3H: CH (COD) und CH_2 , (COD) und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,37 (m, 1H, CH, COD), 3,72 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, Im), 3,85 (t, $J = 8,5$ Hz, 1H, Im), 5,08 (m, 1H, CH, COD), 5,31 (m, 1H, CH, COD), 7,09 (m, 4H, Ar-H), 7,41 (s, 6H, Ar-H), 7,52 (s, 7H, Ar-H und BAR_F), 7,71 (s, 8H, BAR_F), 7,86 (m, 2H, Ar-H) ppm.

^{31}P -NMR (161,9 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 93,8$ ppm.

Beispiel D3: Ir-Komplex D3 mit Phosphinit C3

[0155] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C3 (72 mg, 0,157 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (58 mg, 0,0864 mmol) und NaBAR_F (161 mg, 0,173 mmol) der Komplex D3 erhalten (198 mg, 78%).

^1H -NMR (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0,30$ (d, $J = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,85 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,26 (s br, 4H, CH_3 und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,72 (m, 1H, CH_2 , COD), 1,80 (m, 1H, (CH_2 , COD), 2,05-2,50 (m, 15H, COD, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ und Toly- CH_3), 3,12 (m, 3H, CH(COD), 3,67-3,91 (m, 3H, Im-H), 5,06 (m, 1H, CH, COD), 5,30 (m, 1H, CH, COD), 6,97 (m, 2H, Ar-H), 7,19-7,52 (m br, 16H, Ar-H und BAR_F), 7,71 (s, 8H, BAR_F), 8,31 (m, 1H, Ar-H) ppm.

^{31}P -NMR (161,9 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 101,0$ ppm.

Beispiel D4: Ir-Komplex D4 mit Phosphinit C4

[0156] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C4 (38 mg, 0,087 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (32 mg, 0,0479 mmol) und NaBAR_F (89 mg, 0,0957 mmol) der Komplex D4 erhalten (82 mg, 0,0508 mmol, 58%).

^1H -NMR (400,1 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0,53$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,06 (m, 1H, CH_2), 1,29 (m, 2H, CH_2), 1,46-2,10 (m, 12H, CH_2 und CH_3), 2,36 (m, 6H, CH_2 und CH_3), 2,55 (m, 3H, CH und $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3,37-3,58 (m, 4H, CH, Im-H, Cy-H, COD), 3,80 (m, 1H, CH), 5,15 (s br, 2H, CH(COD)), 7,18 (m, 2H, Ar-H), 7,40 (m, 3H, Ar-H), 7,51 (s br, 7H, Ar-H und BAR_F), 7,71 (s, 8H, BAR_F), 7,75 (m, 2H, Ar-H) ppm.

^{31}P -NMR (161,9 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 94,6$ ppm.

Beispiel D5: Ir-Komplex D5 mit Phosphinit C5

[0157] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C5 (29 mg, 0,0624 mmol), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (23 mg, 0,0343 mmol) und NaBAR_F (64 mg, 0,0686 mmol) der Komplex D5 erhalten (65 mg, 0,0396 mmol, 63%).

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0,89 (s, 9H, C(CH₃)), 1,20 (m, 4H, CH₂), 1,45-2,05 (m, 19H), 2,20-2,47 (m, 12H, CH₂ und CH₃), 3,12 (m, 1H, CH(COD)), 3,45-3,62 (m, 4H, CH, Im-H, Cy-H), 4,88 (m, 1H, CH(COD)), 5,34 (s br, 1H, CH(COD)), 7,03-7,52 (m, 13H, Ar-H und BAR_F), 7,71 (s, 8H, BAR_F), 7,98 (m, 1H, Ar-H) ppm.
³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 106,2 ppm (Verunreinigung bei 38.8 ppm).

Beispiel D6: Ir-Komplex D6 mit Phosphinit C6

[0158] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C6 (125 mg, 0,28 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (103 mg, 0,154 mmol) und NaBAR_F (264 mg, 0,28 mmol) der Komplex D6 erhalten (260 mg, 58 %).

¹H-NMR (500,1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0,68 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,26 (s, 3H, CH₃), 1,54 (m, 1H, (CH₂, COD), 1,73 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,00 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,08 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,38 (m, 2H, CH₂, COD), 2,53 (s, 3H, CH₃), 2,62 (m, 3H, CH₂ und CH, COD), 3,61 (d, J = 11,5 Hz, 1H, CH, Im), 3,64 (m, 1H, CH, COD), 3,80 (t, J = 11,5 Hz, 1H, (CH₂, Im), 3,88 (d, J = 11,5 Hz, 1H, CH₂, Im), 5,02 (m, 1H, CH, COD), 5,29 (m, 1H, CH, COD), 7,14 (m, 4H, Ar-H), 7,39-7,43 (m, 6H, Ar-H), 7,54 (s br, 7H, BAR_F und Ar-H), 7,71 (s br, 9H, BAR_F und Ar-H), 7,76 (m, 1H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 91,1 ppm.

Beispiel D7: Ir-Komplex D7 mit Phosphinit C7

[0159] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C7 (80 mg, 0,17 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (63 mg, 0,0935 mmol) und NaBAR_F (159 mg, 0,17 mmol) der Komplex D7 erhalten (175 mg, 63%).

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0,67 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,30 (s, 3H, CH₃), 1,53 (m, 1H, CH₂, COD), 1,70 (m, 1H, CH₂, COD), 2,0 (m, 2H, (CH₂, COD), 2,37 (m, 2H, CH₂, COD), 2,51 (s, 3H, CH₃), 2,61 (m, 3H, CH₂ und CH, COD), 3,60 (m, 2H, CH (COD), CH₂ (Im)), 3,84 (s, 3H, OCH₃), 3,85 (m, 1H, CH, Im), 3,87 (d, J = 7,6 Hz, 1H, CH₂, Im), 5,03 (m, 1H, CH, COD), 5,28 (m, 1H, CH, COD), 6,92 (d, J = 8,8 Hz, 2H, 4-MeOPh), 7,05 (m, 2H, Ar-H), 7,15 (d × d, J = 11,0 Hz, 2H, 4-MeOPh), 7,39 (s br, 4H, BAR_F, Ar-H), 7,52 (s br, 7H, BAR_F, Ar-H), 7,71 (s br, 8H, BAR_F) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 91,1 ppm.

Beispiel D8: Ir-Komplex D8 mit Phosphinit C8

[0160] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C8 (40 mg, 0,082 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (30 mg, 0,045 mmol) und NaBAR_F (77 mg, 0,082 mmol) der Komplex D8 erhalten (50 mg, 0,030 mmol, 37%).

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0,88 (s br, 9H, C(CH₃)₃), 1,26 (s, 3H, o-Tolyl), 1,52 (s, 3H, o-Tolyl), 1,66 (m, 1H, COD), 1,90-2,20 (m, 6H, COD), 2,29 (m, 1H, COD), 2,31 (s, 3H, CH₃), 2,35 (s, 3H, CH₃), 2,55 (m, 2H, COD), 3,72 (m, 1H, Im), 3,78 (s, 3H, OCH₃), 3,82 (m, 2H, Im), 4,91 (m, 1H, CH, COD), 5,33 (m, 1H, CH, COD), 6,89 (d, J = 8,8 Hz, 2H, meta, 4-MeOPh), 7,00-7,30 (m, 9H, Ar-H), 7,40 (t, J = 8,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,52 (s, br, 4H, BAR_F), 7,72 (s, br, 8H, BAR_F) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 101,8 ppm.

Beispiel D9: Ir-Komplex D9 mit Phosphinit C9

[0161] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C9 (213 mg, 0,34 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (126 mg, 0,187 mmol) und NaBAR_F (352 mg, 0,37 mmol) der Komplex D9 erhalten (380 mg, 62 %).

¹H-NMR (500,1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0,78 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,58 (m, 1H, (CH₂, COD), 1,85 (m, 1H, (CH₂, COD), 1,95 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,22 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,37 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,45 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,60 (m, 2H: 1H CH₂, COD; 1H von CH₂, Bn-H), 2,65 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,75 (m, 1H, CH, COD), 2,97 (d, J = 15,0 Hz, 1H, CH₂, Bn-H), 3,60 (m, 4H: 1H von CH, COD; 1H von CH₂, Bn-H; 1H von CH, Im; 1H von (CH₂, Im), 3,80 (s, 3H, OCH₃), 3,88 (t, J = 11,5 Hz, 1H, (CH₂, Im), 4,80 (dd, J = 9,0, 3,0 Hz, 1H, Ph-H), 5,36 (m, 1H, CH, COD), 5,37 (d, J = 12,0 Hz, 1H, CH₂, Bn-H), 5,51 (m, 1H, CH, COD), 6,43 (dd, J = 9,0, 3,0 Hz, 1H, Ar-H), 6,61 (dd, J = 9,0, 3,0 Hz, 1H, Ar-H), 6,71 (dd, J = 9,0 Hz, 3,0 Hz, 1H, Ar-H), 6,84 (m, 2H, Ar-H), 7,16-7,31 (m, 9H, Ar-H), 7,32 (td, J = 7,5, 1,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,51 (s br, 4H, BAR_F), 7,53-7,59 (m, 10H, Ar-H), 7,72 (s br, 8H, BAR_F), 7,92 (m, 2H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 89,6 ppm.

Beispiel D10: Ir-Komplex D10 mit Phosphinit C10

[0162] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C10 (110 mg, 0,22 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (81 mg, 0,121 mmol) und NaBAR_F (226 mg, 0,24 mmol) der Komplex D10 erhalten (200 mg, 55 %).

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0,69 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,28 (s, 3H, CH₃), 1,53 (m, 1H, CH₂, COD), 1,73

(m, 1H, CH₂, COD), 1,97 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,07 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,34 (m, 2H, (CH₂, COD), 2,55 (s, 3H, CH₃), 2,55 (m, 3H, CH und (CH₂, COD), 3,66 (m, 2H, 1H (COD) und 1H (Im)), 3,80 (t, J = 11,0 Hz, 1H, Im), 3,87 (d, J = 11,0 Hz, 1H, Im), 5,00 (m, 1H, CH, COD), 5,28 (m, 1H, CH, COD), 7,14 (t, J = 9,5 Hz, 2H, meta, Ar-H), 7,29 (d, J = 7,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (m, 3H, Ar-H), 7,51 (d, J = 10,8 Hz, 7H, BAr_F und Ar-H), 7,71 (s br, 8H, BAr_F), 7,75 (d, J = 10,5 Hz, 4H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 91,7 ppm.

¹⁹F-NMR (376,4 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = -64,1 (p-CF₃-Phenyl), -63,5 (CF₃, BAr_F) ppm.

Beispiel D11: Ir-Komplex D11 mit Phosphinit C11

[0163] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C11 (38 mg, 0,075 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (28 mg, 0,0414 mmol) und NaBAr_F (77 mg, 0,0825 mmol) der Komplex D11 erhalten (98 mg, 0,058 mmol, 78%).

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0,67 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,42 (d, J = 2,0 Hz, 3H, CH₃), 1,56 (m, 1H, (CH₂, COD), 1,72 (m, 1H, (CH₂, COD), 1,91-2,13 (m, 2H, (CH₂, COD), 2,37 (m, 2H, CH₂, COD), 2,56 (s, 3H, CH₃), 2,62 (m, 3H, CH₂ und CH, COD), 3,59 (m, 2H, CH (COD), CH₂ (Im)), 3,79-3,90 (s, 8H, CH, CH₂ (Im) und OCH₃), 5,01 (m, 1H, CH, COD), 5,28 (m, 1H, CH, COD), 6,23 und 6,27 (je s, 2H, 3,5-DiMeOPh), 6,51 (t, J = 2,3 Hz, 1H, 3,5-DiMeOPh), 7,15 (m, 2H, Ar-H), 7,40 (m, 3H, Ar-H), 7,52 (m, 7H, BAr_F, Ar-H), 7,70-7,81 (br, 10H, BAr_F) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 91,1 ppm.

Beispiel D12: Ir-Komplex D12 mit Phosphinit C12

[0164] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C12 (51 mg, 0,11 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (41 mg, 0,061 mmol) und NaBAr_F (114 mg, 0,122 mmol) der Komplex C12 erhalten (54 mg, 0,033 mmol, 30%).

¹H-NMR (500,1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0,61 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,62 (m, 1H, CH₂, COD), 1,80 (m, 1H, CH₂, COD), 2,01 (d, J = 2,3 Hz, 3H, CH₃), 2,16 (m, 1H, CH₂, COD), 2,36 (m, 1H, CH₂, COD), 2,40 (m, 2H, CH₂, COD), 2,51 (s, 3H, CH₃), 2,66 (m, 3H, CH₂ und CH, COD), 3,43 (m, 1H, COD), 3,61 (m, 3H, CH₂ und CH, Im), 4,52 (d, J = 16,4 Hz, 1H, PhCH₂), 4,97 (d, J = 16,4 Hz, 1H, PhCH₂), 5,11 (m, 1H, CH, COD), 5,20 (m, 1H, CH, COD), 5,33 (m, 1H, COD), 7,18-7,47 (m, 10H, Ar-H), 7,51 (s br, 7H, BAr_F und Ar-H), 7,71 (s br, 8H, BAr_F und Ar-H), 7,84 (m, 2H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 93,1 ppm.

Beispiel D13: Ir-Komplex D13 mit Phosphinit C13

[0165] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C13 (61 mg, 0,132 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (49 mg, 0,073 mmol) und NaBAr_F (135 mg, 0,145 mmol) der Komplex D13 erhalten (153 mg, 0,093 mmol, 71%).

¹H-NMR (500,1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0,73 und 0,74 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,29 (d, J = 2,3 Hz, 3H, CH₃), 1,63 (m, 1H, CH₂, COD), 1,78 (m, 1H, CH₂, COD), 1,97-2,17 (m, 2H, CH₂, COD), 2,29-2,33 (m, 3H, CH₂, COD), 2,45 (m, 2H, COD), 2,60 (m, 1H, CH₂, COD), 2,68 (m, 3H, CH und CH₂, COD), 3,45-3,97 (m, 3H, CH₂ und CH, Im), 5,06 (m, 1H, CH, COD), 5,33-5,40 (m, 3H, CH, COD), 7,05 (m, 1H, Ar-H), 7,22 (2H, Ar-H), 7,42 (m, 6H, Ar-H), 7,51 (s br, 7H, BAr_F und Ar-H), 7,71 (s br, 8H, BAr_F und Ar-H), 7,84 (m, 4H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 89,9 ppm.

Beispiel D14: Ir-Komplex D14 mit Phosphinit C14

[0166] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C14 (48 mg, 0,097 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (36 mg, 0,053 mmol) und NaBAr_F (100 mg, 0,107 mmol) der Komplex D14 erhalten (98 mg, 0,059 mmol, 61%).

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0,75 und 0,80 (s, 9H, O(CH₃)₃), 1,16 (s, 3H, CH₃), 1,58 (m, 1H, (CH₂, COD), 1,76 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,00 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,11 (m, 1H, (CH₂, COD), 2,40 (m, 2H, (CH₂, COD), 2,50 und 2,60 (je s, zusammen 3H, CH₃), 2,65 (m, 3H, CH₂ und CH, COD), 3,64-3,91 (m, 3H, CH Im und COD), 4,12-4,24 (m, 1H, CH Im), 5,06 (m, 1H, CH, COD), 5,38 (m, 1H, CH, COD), 7,16 (m, 2H, Ar-H), 7,28 (m, 1H, Ar-H), 7,39 (m, 3H, Ar-H), 7,46-7,68 (m, 10H, Ar-H und BAr_F-H), 7,72 (s br, 8H, BAr_F), 7,78 (m, 1H, Ar-H), 7,96 (m, 2H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 91,7 ppm.

Beispiel D15: Ir-Komplex D15 mit Phosphinit C15

[0167] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C15 in situ mit [Ir(COD)Cl]₂ (65 mg, 0,097 mmol) und NaBAr_F (182 mg, 0,195 mmol) der Komplex D15 erhalten (131 mg, 46%).

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0,75-0,89 (m, 12H, CH₃ und C(CH₃)₃), 1,11 (pt, 2H, CH₃), 1,28 (pt, 1H,

CH₃), 1,58 (m, 4H, CH₂, COD und Et), 1,76 (m, 1H, CH₂, COD), 2,00 (m, 1H, CH₂, COD), 2,11 (m, 1H, CH₂, COD), 2,40 (m, 2H, CH₂, COD), 2,65 (m, 3H, CH₂, COD und Et), 3,61-4,07 (m, 3H, CH Im und COD), 4,45 (m, 1H, CH Im), 4,98 (m, 1H, CH, COD), 5,37 (m, 1H, CH, COD), 7,06 (m, 1H, Ar-H), 7,15 (m, 2H, Ar-H), 7,39 (m, 3H, Ar-H), 7,46-7,68 (m, 10H, Ar-H und BAr_F-H), 7,72 (s br, 8H, BAr_F), 7,78 (m, 1H, Ar-H), 7,96 (m, 2H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 90,9 ppm.

Beispiel D16: Ir-Komplex D16 mit Phosphinit C16

[0168] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C16 in situ mit [Ir(COD)Cl]₂ (14 mg, 0,021 mmol) und NaBAr_F (39 mg, 0,042 mmol) der Komplex D16 erhalten (45 mg, 74%).

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 0,28 und 0,55 (pt, zusammen 3H, CH₃ Bu) 0,77-2,71 (m, 31H, CH₂ und CH₃ Bu, C(CH₃)₃, COD), 3,61-4,07 (m, 3H, CH Im und COD), 4,41 (m, 1H, CH Im), 5,04 (m, 1H, CH, COD), 5,38 (m, 1H, CH, COD), 7,12 (m, 3H, Ar-H), 7,39 (m, 3H, Ar-H), 7,46-7,68 (m, 10H, Ar-H und BAr_F-H), 7,72 (s br, 8H, BAr_F), 7,78 (m, 1H, Ar-H), 7,95 (m, 2H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 92,1 und 92,8 ppm.

Beispiel D17: Ir-Komplex D17 mit Phosphinit C17

[0169] Gemäss Beispiel D1 wird aus dem Phosphinit C17 (20 mg, 0,041 mmol), [Ir(COD)Cl]₂ (15 mg, 0,0224 mmol) und NaBAr_F (42 mg, 0,045 mmol) der Komplex D17 erhalten (36 mg, 0,022 mmol, 53%).

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 0,07 (d, J = 6,6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0,77 (d, J = 6,8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1,34 (d, J = 1,8 Hz, 3H, CH₃), 1,55-2,67 (br m, 10H, CH(CH₃)₂), CH und CH₂(COD)), 2,44 (s, 3H, CH₃), 3,36 (m, 1H, CH, COD), 3,71-3,82 (m, 9H, CH und CH₂ (Im), OCH₃), 5,06 (m, 1H, CH, COD), 5,28 (m, 1H, CH, COD), 6,12 und 6,24 (jes, 1H, Ar-H, 3,5-DiMeOPh), 6,48 (t, J = 2,3 Hz, 1H, 3,5-DiMeOPh), 7,10 (m, 2H, Ar-H), 7,41 (m, 3H, Ar-H), 7,52 (m, 7H, BAr_F, Ar-H), 7,71 (br, 8H, BAr_F), 7,85 (m, 2H, Ar-H) ppm.

³¹P-NMR (161,9 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 93,8 ppm.

E) Anwendungsbeispiele

Beispiel E1: Hydrierung von trans-α-Methylstilben

[0170] 19,4 mg (0,1 mmol) α-trans-Methylstilben werden mit 1,6 mg (0,002 mmol) Katalysator 6h in 0,5 ml Dichlormethan gelöst und in einen Stahlautoklaven mit Glaseinsatz und Magnetrührer überführt. Dann werden bei Raumtemperatur (RT) 50 bar H₂ aufgedrückt. Nach 2 Stunden wird entspannt, das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Heptan aufgenommen und über einen Spritzenfilter (CHROMAFIL 0–20/15 MS 0.2 µm, Macherey-Nagel) filtriert. GC/MS-Analyse (100°C für 2 Minuten, 7°C/min auf 250°C) der Lösung zeigt einen vollständigen Umsatz. Der Enantiomerenüberschuss wird mittels chiraler HPLC (Fliessrate: 0,5 ml/min bei 20°C; stationäre Phase: Daicel Chiralcel OJ, Heptan/Isopropanol 99:1) mit 85% (t_r: 13.4 (R), 20.4 (S) Minuten) bestimmt.

[0171] Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Katalysator	mol%	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
D1	1	2	30	21
D2	1	2	72	79
D3	1	2	> 99	86
D4	1	2	38	4
D6	1	2	92	55
D7	1	2	> 99	61
D8	1	2	42	90
D10	1	2	97	71
D11	1	2	15	60
D12	1	2	8	35
D13	1	2	39	19
D14	1	2	31	7
D15	1	2	18	3

Beispiel E2: Hydrierung von (E)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten

[0172] Die Durchführung erfolgte analog zu Beispiel E1. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wird mittels chiraler HPLC [Daicel Chiracel OD-H, 100% Heptan) durchgeführt (t_r: 13.8 (S), 15.5 (R)).

[0173] Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2:

Katalysator	mol%	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
D2	1	2	> 99	90
D3	1	2	> 99	91
D6	1	2	26	25
D7	1	2	85	50
D8	1	2	> 99	84
D9	1	2	5	45
D14	1	2	> 99	61
D15	1	2	> 99	32
D17	1	2	> 99	88

Beispiel E3: Hydrierung von (Z)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten

[0174] Die Durchführung erfolgte analog zu Beispiel E1. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wird mittels chiraler HPLC [Daicel Chiracel OD-H, 100% Heptan) durchgeführt (t_r: 13.8 (S), 15.5 (R)).

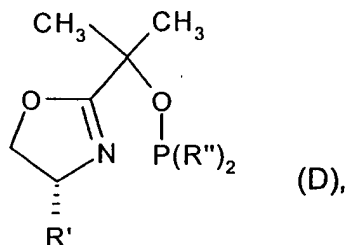
[0175] Die Resultate sind in Tabelle 3a angegeben.

Tabelle 3a:

Katalysator	mol%	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
D2	1	2	> 99	94
D3	1	2	> 99	92
D4	1	2	> 99	4
D5	1	2	> 99	82
D6	1	2	> 99	55
D7	1	2	> 99	61
D8	1	2	97	76
D9	1	2	18	17
D10	1	2	97	71
D11	1	2	75	73
D12	1	2	48	40
D13	1	2	> 99	32
D14	1	2	> 99	45
D15	1	2	> 99	7
D17	1	2	99	89

Vergleichsbeispiel:

[0176] Hydrierung von (Z)-2-(4-Methoxyphenyl)-2-buten mit analogen Phosphinit-Oxazolin-Liganden (Struktur (D))., Pfaltz et al., Adv. Synth. Catal. 2003, 345, Nummern 1 + 2, Seiten 33 bis 43):



[0177] S: R' ist i-Propyl, R'' ist Phenyl, T: R' ist i-Propyl, R'' ist o-Tolyl, U: R' ist t-Butyl, R'' ist o-Tolyl.

[0178] Die Resultate sind in Tabelle 3b angegeben.

Tabelle 3b:

Katalysator	mol%	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
S (Vergleich)	1	2	> 99	89
D2	1	2	> 99	94
T (Vergleich)	1	2	> 99	85
D3	1	2	> 99	92
U (Vergleich)	1	2	> 99	66
D8	1	2	> 99	76

[0179] Ein enantiomerer Überschuss von 90% und mehr hat insofern eine grosse wirtschaftliche Bedeutung, als man in nur einem oder sehr wenigen Umkristallisationsstufen das reine Diastereomer erhalten kann.

Beispiel E4: Hydrierung von 2-(4-Methoxyphenyl)-1-buten

[0180] Die Durchführung der Hydrierung erfolgt analog zu Beispiel E2.

[0181] Die Resultate sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4:

Katalysator	mol%	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]	T[°C]	p[bar]
D2	1	2	> 99	44	25	50
D3	1	2	> 99	37	25	50
D6	1	2	> 99	36	25	50
D7	1	2	> 99	36	25	50
D5	1	2	> 99	2	25	50
D10	1	2	> 99	46	25	50
D14	1	2	> 99	22	25	50
D15	1	2	> 99	11	25	50

Beispiel E5: Hydrierung von traps- β -Methylzimtsäureethylester

[0182] Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel E1. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wird mittels chiraler HPLC [Daicel Chiracel OD-H, Heptan/Isopropanol 99.5:0.5) durchgeführt (t_r : 24.3 (S), 29.4 (R)).

[0183] Die Resultate sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5:

Katalysator	Mol%	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
D2	1	2	> 99	85
D3	1	2	> 99	91
D6	1	2	87	30
D7	1	2	> 99	31
D8	1	2	8	3
D9	1	2	61	48
D14	1	2	> 99	24
D15	1	2	> 99	23

Beispiel E6: Hydrierung von (Z)-2-Methyl-3-phenyl-prop-2-enol

[0184] Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel E1. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wird mittels chiraler HPLC [Daicel Chiracel OD-H, Heptan/Isopropanol 95:5) durchgeführt (t_r : 15.4 (+), 17.7 (-)).

[0185] Die Resultate sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6:

Katalysator	Mol%	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
D2	2	2	> 99	95
D3	1	2	> 99	94
D6	2	2	> 99	78
D14	1	2	> 99	68
D15	1	2	65	29

Beispiel D7: Hydrierung von 6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin

[0186] Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel E1. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wird mittels chiraler HPLC [Daicel Chiracel OD-H, Heptan) durchgeführt (t_r : 24.8 (R), 29.7 (S)).

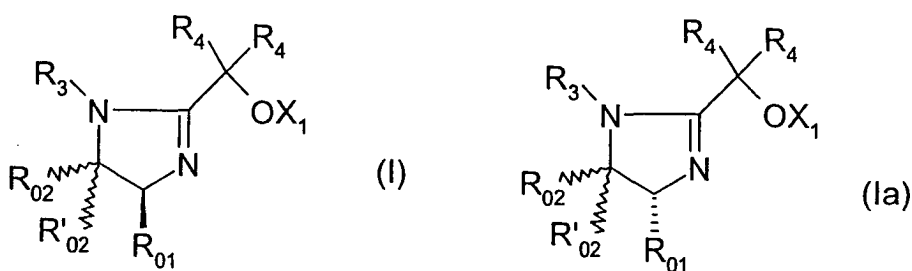
[0187] Die Resultate sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7:

Katalysator	Mol%	Dauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
D2	1	2	> 99	88
D4	1	2	20	70
D6	1	2	> 99	83
D9	1	2	54	14
D14	2	2	95	71
D15	2	2	76	25

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formeln I und Ia,



worin

X_1 Sekundärphosphino bedeutet;

R_3 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen über ein C-Atom gebundenen Heterokohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Atomen und wenigstens einem Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe O, S, NH und NR, oder einen $-SO_2-R$ Rest darstellt;

R C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet;

die R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen, oder beide R_4 zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen drei- bis achtgliedrigen Kohlenwasserstoffring bilden;

R_{01} einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt; und

R_{02} und R'_{02} für ein Wasserstoffatom stehen oder unabhängig die Bedeutung von R_{01} haben, oder

R_{01} und R_{02} zusammen mit den C-Atomen, an das sie gebunden sind, einen drei- bis achtgliedrigen Kohlenwasserstoff- oder Heterokohlenwasserstoffring bilden.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X_1 als Phosphingruppe zwei gleiche oder zwei verschiedene Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 22 C-Atomen enthalten, oder die beiden Kohlenwas-

serstoffreste mit dem P-Atom einen 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden.

3. Verbindungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X_1 die Gruppe $-PR_1R_2$ darstellt, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen, der unsubstituiert oder substituiert ist mit Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, $(C_6H_5)_3Si$, $(C_1-C_{12}-Alkyl)_3Si$, oder $-CO_2-C_1-C_6-Alkyl$; oder worin R_1 und R_2 je zusammen unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Dimethylen, Trimethylen, Tetramethylen, oder Pentamethylen bedeuten.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene Reste bedeuten, ausgewählt aus der Gruppe verzweigtes C_3 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Benzyl, und unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, $-NH_2$, OH , F , Cl , C_1 - C_4 -Fluoralkyl oder C_1 - C_4 -Fluoralkoxy substituiertes Phenyl.

5. Verbindungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene Reste bedeuten, ausgewählt aus der Gruppe unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Fluoralkyl substituiertes Phenyl.

6. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kohlenwasserstoffrest R_3 um C_1 - C_{18} -Alkyl; C_3 - C_{12} -Cycloalkyl; oder C_6 - C_{16} -Aryl; und bei dem Heterokohlenwasserstoffrest R_3 um C_2 - C_{18} -Heteroalkyl; C_3 - C_{12} -Heterocycloalkyl; oder C_3 - C_{16} -Heteroaryl mit 1 bis 3 Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe O , S und NR handelt, und R C_1 - C_4 -Alkyl ist.

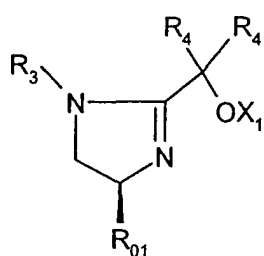
7. Verbindungen gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei um einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest R_3 handelt, der C_6 - C_{14} -Aryl ist.

8. Verbindungen gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R_3 C_6 - C_{10} -Aryl darstellt, das unsubstituiert oder mit Halogen, CF_3 , OCF_3 , C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist.

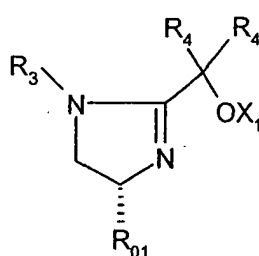
9. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, ausgewählt aus der Gruppe C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl oder C_7 - C_{16} -Aralkyl.

10. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_{01} α -verzweigtes Alkyl mit wenigstens 3 C-Atomen, und R_{02} und R'_{02} für Wasserstoff steht.

11. Verbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Formeln Ib und Ic entsprechen,



(Ib),



(Ic),

worin

X_1 für $-PR_1R_2$ steht,

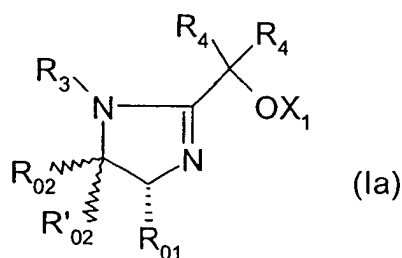
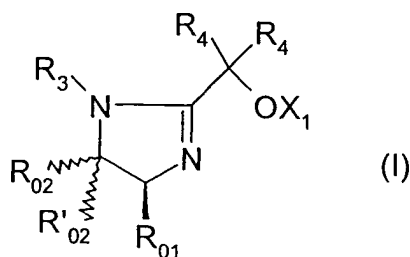
R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene und insbesondere gleiche Reste darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α -verzweigtes C_3 - C_6 -Alkyl, unsubstituiertes oder mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkyl, oder unsubstituiertes, mit ein bis drei C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Fluoralkyl substituiertes Phenyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Dimethylen, Trimethylen, Tetramethylen oder Hexamethylen;

R_3 Benzyl oder C_6 - C_{12} -Aryl ist, und Aryl und Benzyl unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sind;

R_4 C_1 - C_6 -Alkyl oder Benzyl darstellt, und

R_{01} α -verzweigtes C_3 - C_8 -Alkyl bedeutet.

12. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formeln I und Ia,



worin R_{01} , R_{02} , R'_{02} , R_3 , R_4 und X_1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und für die R- oder S-Form steht, dadurch gekennzeichnet, dass man

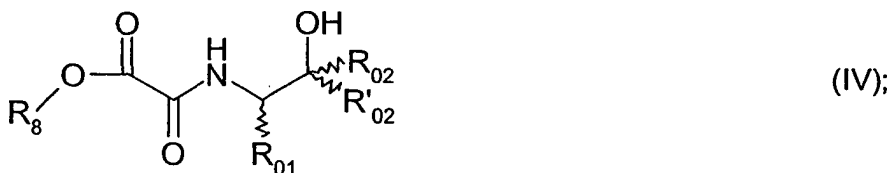
a) eine Verbindung der Formel II



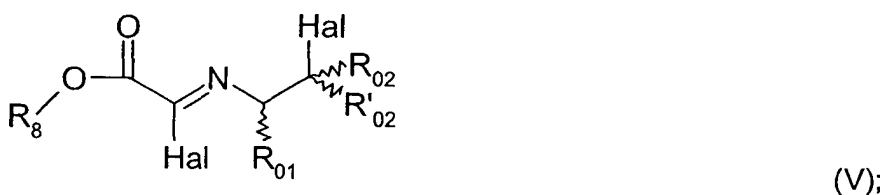
worin R_8 für C_1 - C_8 -Alkyl steht, und Hal für Cl, Br oder I steht, in Gegenwart eines tertiären Amins mit wenigstens einer äquivalenten Menge einer Verbindung der Formel III,



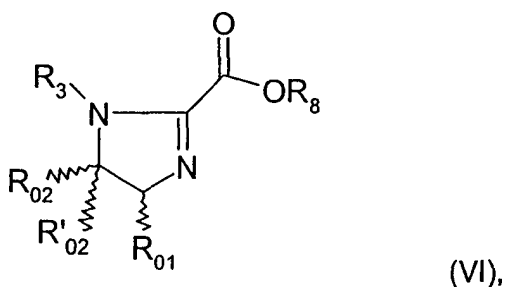
worin R_{01} und R_{02} die in Anspruch 1 angegeben Bedeutungen haben, zu einer Verbindung der Formel IV umsetzt,



b) die Verbindung der Formel IV mit wenigstens äquivalent Mengen eines Halogenierungsmittels zu einer Verbindung der Formel V umsetzt,



c) die Verbindung der Formel V mit einem primären Amin der Formel R_3 - NH_2 (X) in Gegenwart eines tertiären Amins zu einer Verbindung der Formel VI cyclisiert,

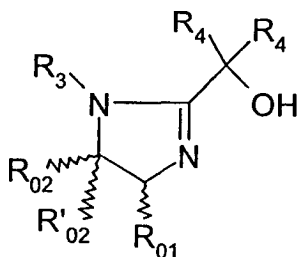


d) die Verbindung der Formel VI mit wenigstens 2 Äquivalenten einer metallorganischen Verbindung der For-

mel VII oder VIIa



worin R_4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, X_2 ein Alkalimetall oder $-Me_1X_3$ darstellt, Me_1 für Mg oder Zn steht, und X_3 für Cl, Br oder I steht, zu einer Verbindung der Formel VIII



(VIII),

umsetzt; und

e) die Hydroxylgruppe in der Verbindung der Formel VIII metallisiert und anschliessend mit einem Halogenphosphin der Formel IX,



worin X_1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und Y_1 für Cl, Br oder I steht, zu einer Verbindung der Formel Ia oder Ib umsetzt.

13. Metallkomplexe von Metallen, ausgewählt aus der Gruppe der TM8-Metalle mit Verbindungen der Formeln I und Ia gemäss Anspruch 1 als Liganden.

14. Metallkomplexe gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den TM-Metallen um Cu, Ag, Au, Ni, Co, Rh, Ru, Pd, Ir und Pt handelt.

15. Metallkomplexe gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den TM-Metallen um Rhodium, Iridium, Ruthenium, Platin und Palladium handelt.

16. Metallkomplexe gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallkomplexe Formeln XI und XII entsprechen,



worin A_1 für eine Verbindung der Formel I oder Ia steht,

L für gleiche oder verschiedene monodentate, anionische oder nicht-ionische Liganden steht, oder zwei L für gleiche oder verschiedene bidentate, anionische oder nicht-ionische Liganden steht;

n für 2, 3 oder 4 steht, wenn L einen monodentaten Liganden bedeutet, oder n für 1 oder 2 steht, wenn L einen bidentaten Liganden bedeutet;

z für 1, 2 oder 3 steht;

Me ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Rh, Ir und Ru bedeutet; wobei das Metall die Oxidationsstufen 0, 1, 2, 3 oder 4 aufweist;

E^- das Anion einer Sauerstoffsäure oder Komplexsäure ist; und

die anionischen Liganden die Ladung der Oxidationsstufen 1, 2, 3 oder 4 des Metalls ausgleichen.

17. Metallkomplexe gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass E für $-Cl^-$, $-Br^-$, $-I^-$, ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, $CH_3SO_3^-$, HSO_4^- , $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $B(Phenyl)_4^-$, $B[Bis(3,5-trifluormethyl)phenyl]_4^-$, $B[Bis(3,5-dimethyl)phenyl]_4^-$, $B(C_6F_5)_4^-$, $B(4-Methylphenyl)_4^-$, Tetra(C_1-C_5 -perfluoralkyl)aluminat, BF_4^- , PF_6^- , $SbCl_6^-$, AsF_6^- oder SbF_6^- steht.

18. Metallkomplexe gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Formeln XIII und XIV

entsprechen,

$[A_1Me_2YZ]$ (XIII),

$[A_1Me_2Y]^+E_1^-$ (XIV),

worin

A_1 für eine Verbindung der Formel I oder Ia steht;

Me_2 Rhodium oder Iridium bedeutet;

Y für zwei Olefine oder ein Dien steht;

Z Cl, Br oder I bedeutet; und

E_1^- das Anion einer Sauerstoffsäure oder Komplexsäure darstellt.

19. Metallkomplexe gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein C_2 - C_{12} -Olefin ist, das Dien 5 bis 12 C-Atome enthält, und Z für Cl oder Br steht, und E_1 BF_4^- , ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, $CH_3SO_3^-$, HSO_4^- , $B(Phenyl)_4^-$, $B[Bis(3,5-trifluormethyl)phenyl]_4^-$, PF_6^- , $SbCl_6^-$, AsF_6^- oder SbF_6^- bedeutet.

20. Verfahren zur Herstellung chiraler organischer Verbindungen durch asymmetrische Anlagerung von Wasserstoff, Borhydriden oder Silanen an eine Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatommehrfachbindung in prochiralen organischen Verbindungen, oder die asymmetrische Addition von C-Nukleophilen oder Aminen an Allylverbindungen in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Anlagerung in Gegenwart katalytischer Mengen wenigstens eines Metallkomplexes gemäss Anspruch 14 durchführt.

21. Verwendung der Metallkomplexe gemäss Anspruch 13 als homogene Katalysatoren zur Herstellung chiraler organischer Verbindungen durch asymmetrische Anlagerung von Wasserstoff, Borhydriden oder Silanen an eine Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatommehrfachbindung in prochiralen organischen Verbindungen, oder die asymmetrische Addition von C-Nukleophilen oder Aminen an Allylverbindungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen