

# **Entwicklung eines tetradentaten Templat-Liganden und Anthranilsäure-Derivaten als chirale Liganden für dirhodium(II)-katalysierte Carbentransformationen**

von Diplom-Chemikerin  
Amélie Katharina Vanessa Nusser  
aus Berlin

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Arne Thomas

Gutachter: Dr. rer. nat. Timm Graening

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Carl Christoph Tzschucke

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. Juli 2012

Berlin 2012

D83



# Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine Synthesemethode für vier *cisoid*e heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe mit tetradentaten Templat-Liganden entwickelt. Die Liganden mit einem 2,2'-(1*H*-1,2,3-Triazol-1,4-diyl)dibenzoat-Rückgrat tragen in *para*-Stellung unterschiedliche Substituenten, um die Katalysatoreigenschaften zu beeinflussen. Die in fünf bis zehn Stufen hergestellten Katalysatoren wurden in intermolekularen Cyclopropanierungs- und C–H Insertionsreaktionen mit diversen Substraten und Diazoverbindungen getestet. Effizienzuntersuchungen zeigten die Eignung dieser neuartigen Komplexe für derartige Reaktionen. Mit einem der Katalysatoren wurden sehr hohe Umsatzzahlen von 33.333 für eine Cyclopropanierung und 2.000 für eine C–H Insertion erzielt. Der Einfluss der unterschiedlichen Substituenten an den Dibenzoat-Liganden in den Komplexen hat sich auf die katalytische Effizienz und auf die Diastereoselektivität als nicht besonders groß ergeben. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass eine Reaktionsführung nach einem one-pot Verfahren für die C–H Insertion in Tetrahydrofuran mit Methyl-2-diazo-2-phenylacetat exzellente Ergebnisse lieferte. Mit einem der Katalysatoren konnte die höchste bis *dato* berichtete Ausbeute für diese Reaktion erzielt werden.

Im zweiten Teil wurde eine neue, effiziente, flexible und breit anwendbare Synthesemethode zur Darstellung von *cisoiden* heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen entwickelt, in der die unterschiedlichen Ligandenpaare, ausgehend vom *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> Komplex, in jeweils zwei Substitutionsreaktionen selektiv eingeführt wurden. Mittels Substitution der Acetat-Liganden des *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(Dibenzoat) Komplexes durch Triphenylacetate konnte die katalytische Effizienz dieser Katalysatorklasse in intermolekularen Cyclopropanierungs- und C–H Insertionsreaktionen weiter optimiert werden.

Im dritten Teil wurde eine Reihe chiraler Dirhodium(II)-Katalysatoren auf der Basis von substituierten Anthranilsäure-Liganden hergestellt und einem Screening unterzogen. Die Dirhodium(II)-Komplexe sind sowohl homoleptischer Natur als auch heteroleptisch, mit gezielter *cisoider* Geometrie. Diese Komplexe wurden als Katalysatoren in enantioselektiven Cyclopropanierungsreaktionen eingesetzt und zeigten eine hohe katalytische Aktivität. Allerdings wurden keine nennenswerten Enantioselektivitäten erzielt, wobei die homoleptischen die Stereoinformation besser übertrugen als die heteroleptischen Komplexe.



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Dr. Timm Graening in der Zeit von Dezember 2008 bis Juli 2012 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

Herrn Dr. Timm Graening danke ich für die interessante Themenstellung und die stete Diskussionsbereitschaft. Besonders möchte ich mich für die gewährten Freiheiten, und das in mich gesetzte Vertrauen während der Durchführung dieser Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert danke ich für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und für seine Unterstützung in jeglicher Hinsicht sowie für die Übernahme der zweiten Berichterstattung.

Herrn Prof. Dr. Carl Christoph Tzschucke danke ich für die Übernahme der dritten Berichterstattung.

Herrn Prof. Dr. Arne Thomas danke ich für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Für ihre tatkräftige Unterstützung bin ich allen Angestellten des Instituts Chemie dankbar. Insbesondere gilt mein Dank an Roswitha Hentschel, Marianne Lehmann, Monika Ulrich, Michael Grenz, Juana Kern, Barbara Dunker, Christine Klose, Paula Nixdorf, Dr. Maria Schlangen und Dr. Elisabeth Irran.

Bei allen ehemaligen Kollegen in der Arbeitsgruppe Dr. Timm Graening bedanke ich mich für ein angenehmes Arbeitsklima und für hilfreiche Diskussionen. Allen gegenwärtigen und ehemaligen Kollegen aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Siegfried Blechert danke ich für die gute Zusammenarbeit und für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich Anke Berger, Jens Döbler, Matthias Grabowski, Lenard Hussein, Axel Kannenberg, Steffen Kreß, Lennart Möhlmann und Christiane Othaar.

Mein außerordentlicher Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester, meiner Nichte, meiner gesamten Familie, meinen Freunden und Freundinnen sowie meinem Freund für die stetige liebevolle Unterstützung.



*meinen Eltern in Liebe und  
Dankbarkeit gewidmet*





# Inhaltverzeichnis

I. Einleitung .....	1
II. Allgemeiner Teil .....	9
1. Entwicklung neuer heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe mit einem tetradentaten Templat-Liganden und deren Anwendung in Carbentransformationen.....	9
1.1 Zielsetzung und Konzept.....	9
1.2 Synthese der heteroleptischen <i>cisoiden</i> Dirhodium(II)-Komplexe mit tetradentatem Dibenzoat- und bidentaten Acetat-Liganden.....	10
1.2.1 Retrosynthese der heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe .....	10
1.2.2 Synthese der 2,2'-(1 <i>H</i> -1,2,3-Triazol-1,4-diyl)dibenzoesäure-Derivate als tetra- dentaten Templat-Liganden.....	11
1.2.3 Synthese und Charakterisierung der heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe...	17
1.3 Untersuchung der intermolekularen Cyclopropanierungsreaktionen.....	21
1.3.1 Untersuchung der Komplexe <b>61-64</b> in der Cyclopropanierungsreaktion mit einer Akzeptor-substituierten Diazoverbindung .....	21
1.3.2 Synthese der $\alpha$ -Aryldiazoacetate .....	23
1.3.3 Untersuchung der Komplexe <b>61-64</b> in Cyclopropanierungsreaktionen mit Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen .....	24
1.4 Untersuchung der Komplexe <b>61-64</b> in intermolekularen C–H Insertionsreaktionen.....	35
1.5 Zusammenfassung und Ausblick .....	43
2. Neues Synthesekonzept zur Entwicklung eines neuen heteroleptischen Dirhodium(II)- Komplexes.....	45
2.1 Zielsetzung und Konzept.....	45
2.2 Synthese des <i>cis</i> -Rh <sub>2</sub> (tpa) <sub>2</sub> (Dibenzoat) Komplexes .....	47
2.3 Untersuchung des Komplexes <b>113</b> in Cyclopropanierungs- und C–H Insertions- reaktionen .....	48
2.4 Zusammenfassung und Ausblick .....	52
3. Entwicklung neuer chiraler Dirhodium(II)-Komplexe .....	53
3.1 Zielsetzung und Konzept.....	53
3.2 Synthese und Anwendung chiraler Dirhodium(II)-Komplexe .....	56
3.2.1 Syntheseweg zur Darstellung der chiralen Dirhodium(II)-Komplexe .....	56
3.2.2 Synthese der <i>N</i> -substituierten Anthranilsäure-Derivate als chirale Liganden.....	56

3.2.3	Synthese chiraler Komplexe vom Typ <i>cis</i> -Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> (Ligand*) <sub>2</sub> bzw. Rh <sub>2</sub> (Ligand*) <sub>4</sub> .....	58
3.2.4	Untersuchung der Komplexe <b>130-141</b> in Cyclopropanierungsreaktionen.....	60
3.3	Synthese und Anwendung chiraler Komplexe vom Typ <i>cis</i> -Rh <sub>2</sub> (tpa) <sub>2</sub> (Ligand*) <sub>2</sub> bzw. <i>cis</i> -Rh <sub>2</sub> (Dibenzoat)(Ligand*) <sub>2</sub> .....	64
3.3.1	Synthese und Charakterisierung der chiralen Komplexe .....	64
3.3.2	Untersuchung der Komplexe <b>146</b> und <b>147</b> in Cyclopropanierungsreaktionen .....	71
3.4	Zusammenfassung .....	72
III.	Experimenteller Teil.....	74
1.	Allgemeine Angaben.....	74
2.	Versuchsvorschriften zu Kapitel 1 .....	77
2.1	Synthese der Liganden .....	77
2.2	Synthese der Katalysatoren .....	98
2.3	Cyclopropanierungsreaktion mit EDA.....	103
2.4	Synthese der $\alpha$ -Aryldiazoacetate .....	104
2.5	Cyclopropanierungsreaktionen mit $\alpha$ -Aryldiazoacetaten.....	107
2.6	C–H Insertionsreaktionen mit $\alpha$ -Aryldiazoacetaten.....	115
3.	Versuchsvorschriften zu Kapitel 2 .....	121
4.	Versuchsvorschriften zu Kapitel 3 .....	123
4.1	Synthese der chiralen Liganden .....	123
4.2	Synthese der chiralen Katalysatoren vom Typ <i>cis</i> -Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> (Ligand*) <sub>2</sub> .....	128
4.3	Synthese der chiralen Katalysatoren vom Typ Rh <sub>2</sub> (Ligand*) <sub>4</sub> .....	135
4.4	Synthese von Methyl-4-bromphenyldiazoacetat ( <b>143</b> ) .....	138
4.5	Enantioselektive Cyclopropanierungsreaktionen .....	139
4.6	Synthese der chiralen Katalysatoren vom Typ <i>cis</i> -Rh <sub>2</sub> (tpa) <sub>2</sub> (Ligand*) <sub>2</sub> bzw. <i>cis</i> -Rh <sub>2</sub> (Dibenzoat)(Ligand*) <sub>2</sub> .....	141
IV.	Anhang .....	143
1.	Abkürzungsverzeichnis .....	143
2.	Kristallographische Daten .....	146
2.1	Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel 1 .....	146
2.1.1	Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung <b>60</b> .....	146
2.1.2	Daten zur Kristallstrukturanalyse des Komplexes <b>64</b> .....	153
2.2	Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel 3 .....	174
2.2.1	Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung <b>127</b> .....	174

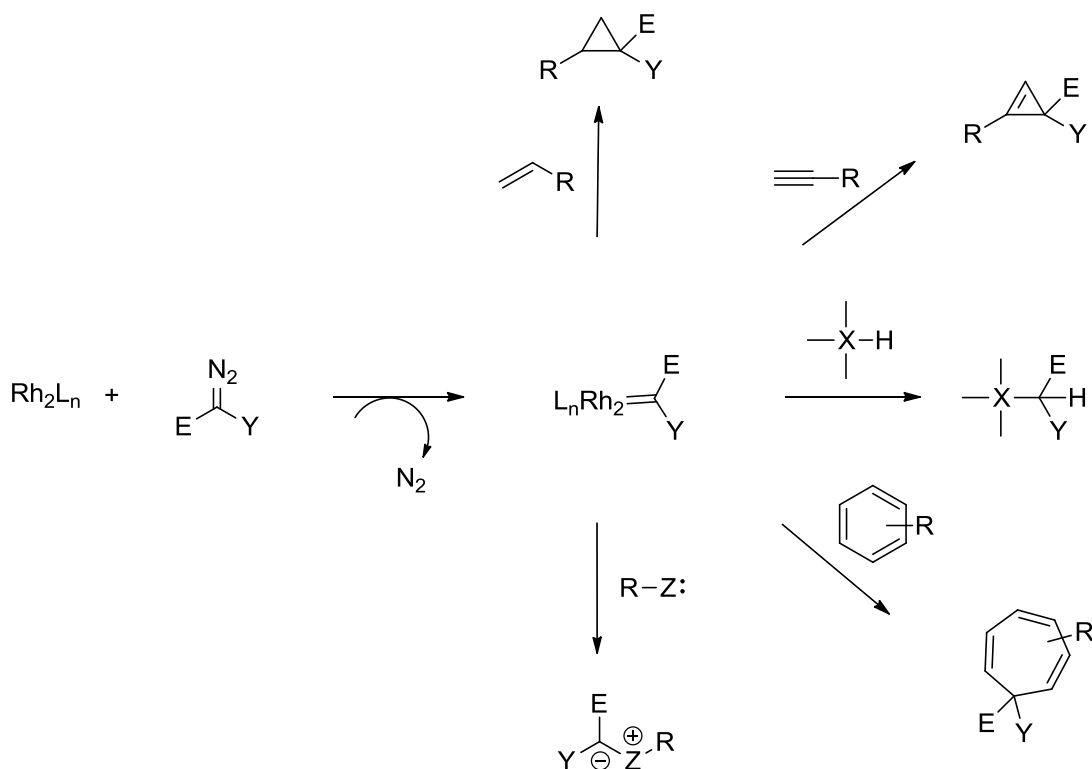
2.2.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse des Komplexes <b>146</b> .....	184
2.2.3 Daten zur Kristallstrukturanalyse des Komplexes <b>147</b> .....	205
3. Literaturverzeichnis.....	224



# I. Einleitung

Die Aktivierung und Funktionalisierung von C–H Bindungen für den Aufbau von neuen C–C Bindungen ist bedeutender Gegenstand derzeitiger Forschung.<sup>[1]</sup> Dabei stellt die Entwicklung von Reagenzien, die genügend reaktiv und zugleich selektiv sind, eine große Herausforderung dar. Eine herausragende Bedeutung haben aus Diazoverbindungen generierte Übergangsmetall-Carbenoide erlangt, die eine vielversprechende Methode zur Funktionalisierung von schwach aktivierten C–H Bindungen darstellen.<sup>[2]</sup> Katalysatoren auf Basis von Kupfer,<sup>[3]</sup> Ruthenium<sup>[4]</sup> und Rhodium<sup>[5]</sup> haben sich hierfür etabliert, wobei letztgenanntes Metall in Form von Dirhodium(II)-Katalysatoren derzeit am häufigsten verwendet wird.

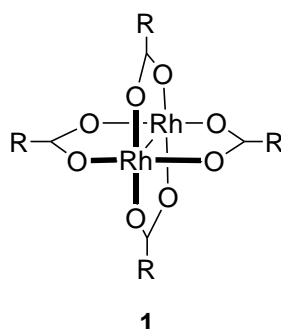
Wichtige synthetische Anwendungen der Rhodiumcarbenoide sind die Cyclopropanierung,<sup>[6]</sup> die Cyclopropenierung,<sup>[7]</sup> die inter- und intramolekulare C–H<sup>[1j, 2a, 8]</sup> und X–H Insertion (X = Heteroatom)<sup>[9]</sup> und die Buchner-Reaktion.<sup>[10]</sup> Nennenswert sind auch die O–, N– und S–Ylidbildung mit ihren Folgereaktionen (Schema 1).<sup>[11]</sup>



**Schema 1:** Typische Reaktionen des Rhodiumcarbenoids mit E = EWG, Y = -H, EWG, EDG, R = Alkyl, Aryl und X = -C, -O, -N, -S, -Si sowie Z = -O, -N, -S.

Außerdem werden Dirhodium(II)-Katalysatoren in C–H Aminierungsreaktionen mit Nitrenen,<sup>[12]</sup> den Arylierungen von Aldehyden,<sup>[13]</sup> in Oxidationsreaktionen<sup>[14]</sup> und als Lewis-Säuren in hetero-Diels-Alder-Reaktionen<sup>[15]</sup> eingesetzt. Diese dirhodium(II)-katalysierten Reaktionen lassen sich vorteilhaft zur Knüpfung von C–C Bindungen bzw. C–X Bindungen (X = Heteroatom) bei der Synthese komplexer organischer Moleküle, wie z. B. Naturstoffen, Pharmazeutika und weiteren industriell interessanten Verbindungen, anwenden.<sup>[16]</sup>

Der anerkannte Erfolg dieser Klasse von Katalysatoren beruht auf ihrer laternenartigen<sup>[17]</sup> bimetallicen Struktur. Die thermo- und luftstabilen zweikernigen Rhodium(II)-Komplexe vom Typ **1**, mit vier überbrückenden Liganden und einer Rh–Rh Einfachbindung, besitzen eine  $D_{4h}$ -Symmetrie (Abbildung 1). Die Rhodiumatome haben in axialer Position jeweils eine freie Koordinationsstelle, die von einem schwachen Donorliganden besetzt werden kann. Die Bindungen zu den axialen Liganden sind im Vergleich zu den überbrückenden schwächer,<sup>[18]</sup> so dass die axialen Liganden, z. B. durch Erhitzen des Komplexes im Vakuum, entfernt oder leicht durch andere Moleküle, z. B. Lösungsmittelmoleküle, substituiert werden können.<sup>[19]</sup>

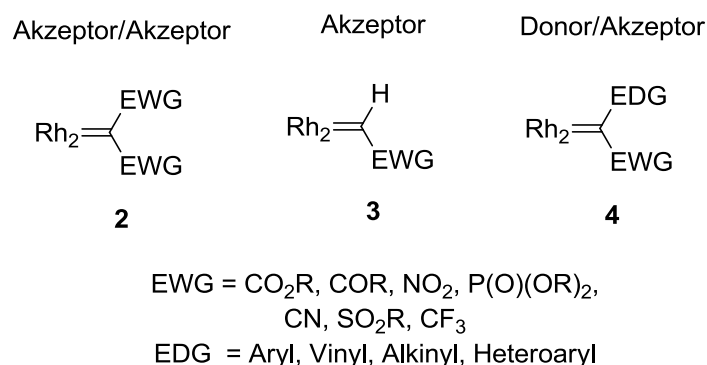


**Abbildung 1:** Allgemeine Struktur von Dirhodium(II)-Carboxylat-Komplexen **1**.

Die Elektronendichte in den dimeren Rh(II)-Komplexen wird durch die Elektrophilie der Liganden, die auch einen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion haben, gesteuert.<sup>[20]</sup> Folglich ist es möglich, durch die Modifizierung der Liganden im Komplex die elektronischen Eigenschaften des Katalysators zu kontrollieren und somit deren Reaktivität feiner abzustimmen. Elektronenziehende Liganden erhöhen die Elektrophilie der Rhodiumzentren und die Reaktivität bezüglich der Zersetzung der Diazoverbindung, während elektronenschiebende Liganden die Stabilität der Carbenoide erhöhen, und die Reaktivität bezüglich der Zersetzung der Diazoverbindung vermindern.

Nicht nur die Liganden im Katalysator, sondern auch die unterschiedlichen Substituenten im Carbenvorläufer, beeinflussen die Elektrophilie des Carbenoids. Die Rhodiumcarbenoide

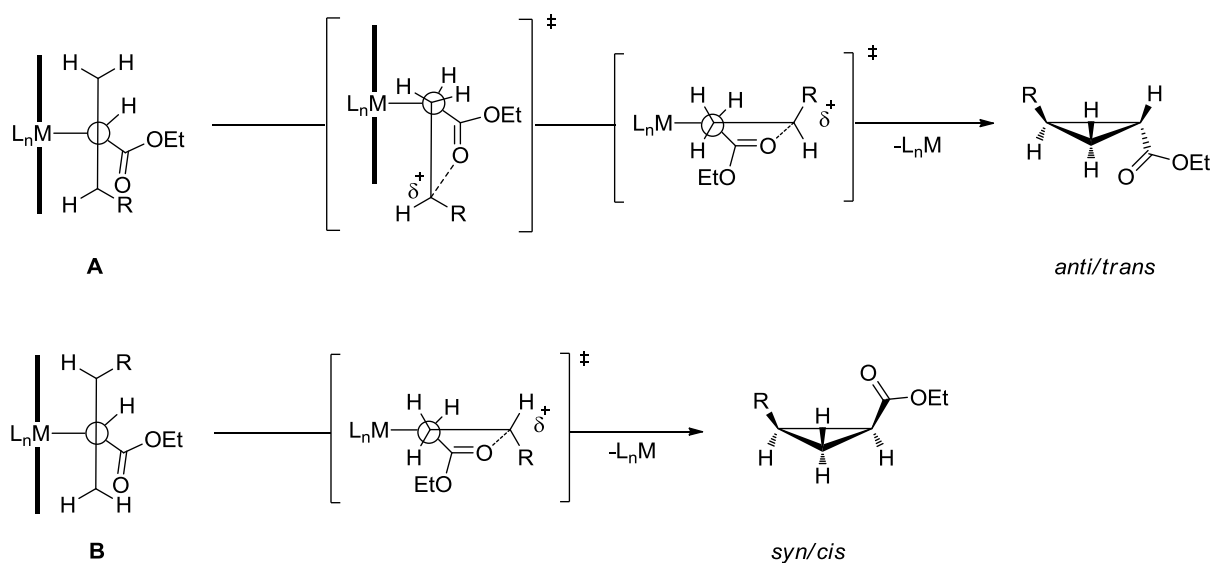
werden nach *Davies*<sup>[1j]</sup> unterteilt in Akzeptor-, Akzeptor/Akzeptor- und Donor/Akzeptor-substituierte Carbenoide (Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Einteilung der Rhodiumcarbenoide nach Akzeptor/Donor-Substituenten.

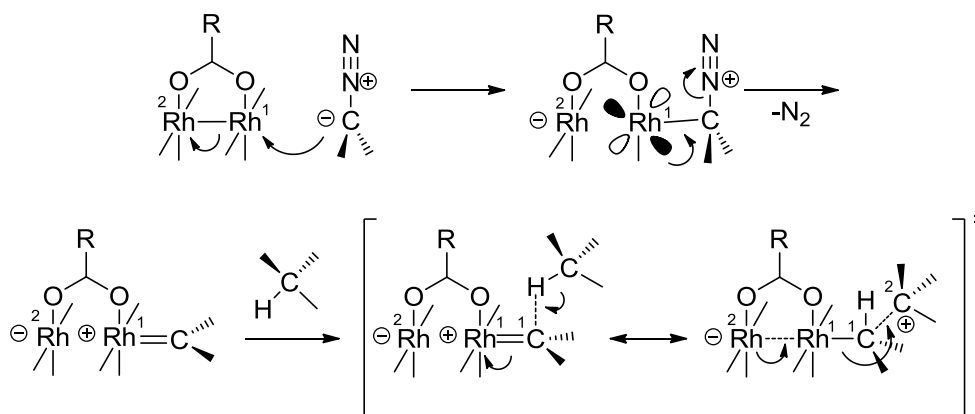
Die Donorgruppe in Donor/Akzeptor-substituierten Carbenoiden vom Typ **4** übt eine stabilisierende Wirkung auf die Carbenoide aus, so dass die Donor/Akzeptor-substituierten Carbenoide eine geminderte Elektrophilie und eine moderatere Reaktivität im Vergleich zu Akzeptor/Akzeptor- und Akzeptor-substituierten Carbenoiden vom Typ **2** bzw. **3** aufweisen.<sup>[1j]</sup> Mit Carbenoiden auf Basis von Donor/Akzeptor-Substituenten können in intermolekularen C–H Insertionsreaktionen und in Cyclopropanierungsreaktionen höhere Selektivitäten erreicht werden als mit Carbenoiden, die keine Donorgruppen tragen.<sup>[21]</sup> Die mit zwei Akzeptoren substituierten Diazoverbindungen sind aufgrund der elektronenziehenden Substituenten stabiler als die einfachsubstituierten und erfordern zur Stickstoffeliminierung reaktivere Katalysatoren. Die resultierenden Carbenoide vom Typ **2** sind jedoch stark elektrophil und somit sehr reaktiv.

Die metallkatalysierte Carbenoide Cyclopropan synthese wurde von *Doyle* eingehend untersucht.<sup>[22]</sup> Um die Bevorzugung der *anti*-Cyclopropane in den dirhodium(II)-katalysierten Cyclopropanierungen von Alkenen mit Diazocarbonylverbindungen zu erklären, stützt *Doyle* sich auf ein Modell, in dem sekundäre stabilisierende Wechselwirkungen im Übergangszustand eine Rolle spielen (Schema 2).<sup>[22]</sup> Nach *Doyle* nähert sich das Olefin senkrecht zur Metall-Carben-Bindung an und bildet einen  $\pi$ -Komplex **A** oder **B**. In diesem Modell dient der Sauerstoff der Estergruppe als Donorsubstituent, der das elektrophile Zentrum am höher substituierten C-Atom des Alkens im Übergangszustand stabilisiert. Dadurch wird der  $\pi$ -Komplex **A** energetisch bevorzugt gegenüber **B** und die Bildung des *anti*-Cyclopropan begünstigt.



**Schema 2:** Mechanistische Betrachtung der Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazocarbonylverbindungen nach *Doyle* mit R = Alkyl.<sup>[22]</sup>

Die von *Nakamura et al.* durchgeführten theoretischen Studien der intermolekularen C–H Insertion mit Rhodiumcarbenoiden belegen, dass die C–H Aktivierung/C–C Bindungsknüpfung nach einem konzertierten, asynchronen Reaktionsmechanismus verläuft.<sup>[23]</sup>



**Schema 3:** Rhodiumcarbenoid-Bildung aus der Zersetzung einer Diazoverbindung und der Übergangszustand der dirhodium(II)-katalysierten carbenoiden C–H Insertion nach *Nakamura*.<sup>[23]</sup>

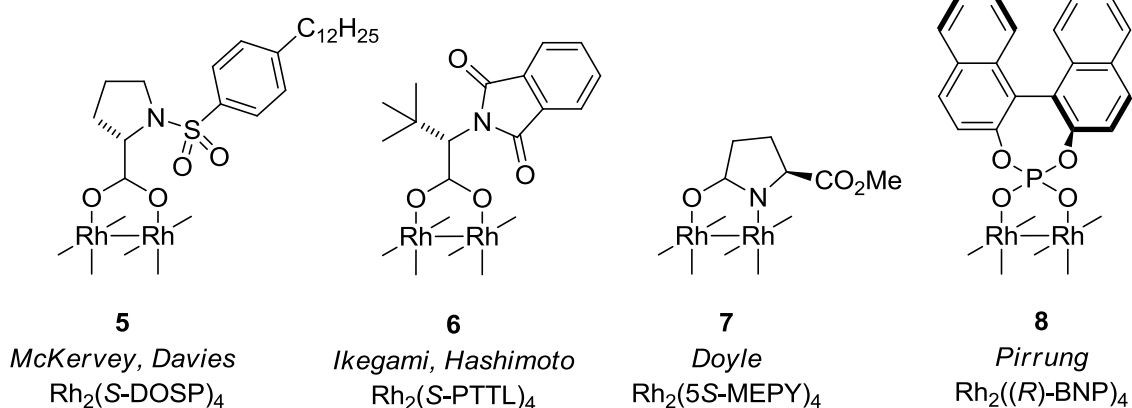
*Nakamura et al.* formulierten einen nukleophilen Angriff des Kohlenstoffatoms der Diazoverbindung in axialer Position an eines der beiden Rhodiumatome Rh<sup>1</sup>.<sup>[23]</sup> Die irreversible Abspaltung des molekularen Stickstoffs zur Generierung des Rhodiumcarbenoids stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.<sup>[24]</sup> Das andere Rhodiumatom Rh<sup>2</sup> stellt im Übergangszustand der C–H Aktivierung/C–C Bindungsknüpfung ein Elektronenreservoir dar und erhöht die Elektrophilie des axialen Carbenliganden und erleichtert die Spaltung der Rh<sup>1</sup>–C<sup>1</sup> Bindung (Schema 3). Damit wird die C–H Insertion begünstigt. Diese elektronische



Kommunikation entlang der Rh–Rh Einfachbindung ist der Grund für die besondere Eignung der Dirhodium(II)-Komplexe in C–H Insertionsreaktionen.<sup>[23]</sup>

Das Dirhodium(II)-Gerüst erwies sich durch Ligandenaustausch-Reaktionen leicht modifizierbar, so dass eine Vielzahl homoleptischer Dirhodium(II)-Komplexe mit vier verbrückenden Liganden entwickelt werden konnte, die sich als achirale oder chirale Katalysatoren für die Carben-Übertragung eignen.

Die Acetatreste des Dirhodium(II)-Tetraacetats (vgl. Abbildung 1) wurden durch chirale Carboxylatreste, die sich z. B. von  $\alpha$ -Aminosäuren ableiten, substituiert. *Mc Kervey*<sup>[25]</sup> und *Davies*<sup>[26]</sup> entwickelten *N*-Sulfonamidoprolinat-Katalysatoren **5** (Abbildung 3).

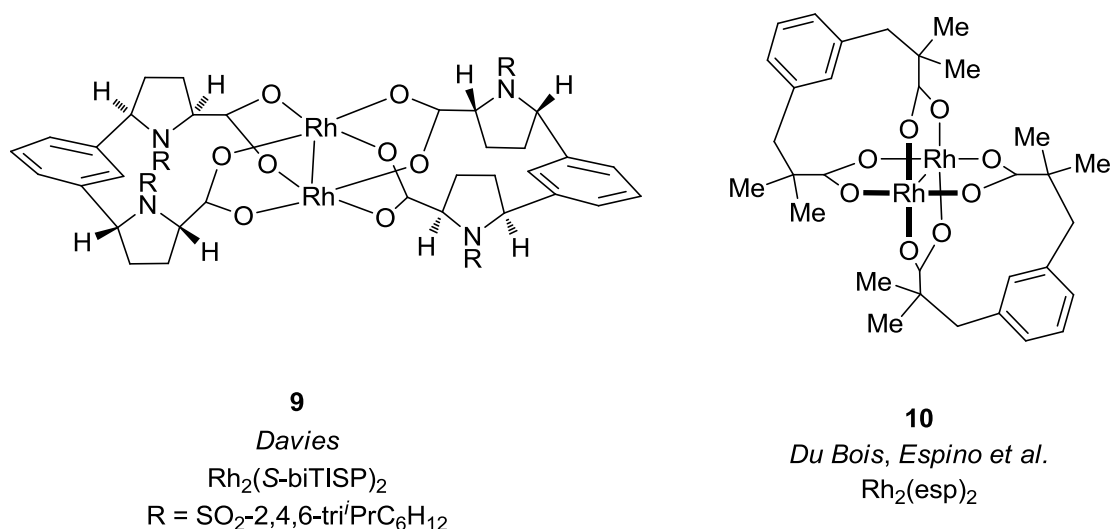


**Abbildung 3:** Homoleptische Dirhodium(II)-Katalysatoren **5-8**.

*Ikegami* und *Hashimoto*<sup>[27]</sup> führten Carboxylat-Liganden auf Basis von Phthalimidderivaten vom Typ **6** ein, die sich von Phenylalanin und *tert*-Butylleucin ableiten. Strukturverwandt zu diesen Dirhodium(II)-Tetracarboxylaten sind die von *Doyle*<sup>[28]</sup> entwickelten chiralen Dirhodium(II)-Tetracarboxamide **7**, die weniger elektrophil als die Komplexe mit Carboxylat-Liganden sind. Ferner gibt es die von *Pirrung*<sup>[29]</sup> dargestellten Phosphat-Komplexe **8**. Diese Dirhodium(II)-Komplexe haben sich als Katalysatoren bewährt und ermöglichen enantioselektive carbenoide Transformationen unter milden Bedingungen. Weitere Variationen der chiralen zweikernigen Rh(II)-Carboxylate, Rh(II)-Carboxamide und in geringer Anzahl zweikernige Rh(II)-Phosphate wurden synthetisiert, die sich auch als Katalysatoren für Carbenoid-Reaktionen eignen.

Eine weitere Klasse von Dirhodium(II)-Komplexen, in denen tetradentate Liganden anstatt bidentater Liganden über die Rh–Rh Einheit verbrückt sind, haben sich als Katalysatoren bewährt.<sup>[12f, 30]</sup> Durch den zusätzlichen Chelat-Effekt wird die Komplexbildung erleichtert und die Stabilität des resultierenden Komplexes erhöht.

Die bekanntesten Vertreter dieser Klasse sind die von *Davies et al.*<sup>[30b, 31]</sup> und von *Espino et al.*<sup>[12f]</sup> entwickelten homoleptischen Komplexe **9** und **10** (Abbildung 4).



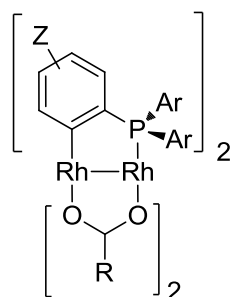
**Abbildung 4:** Dirhodium(II)-Komplexe **9** und **10** mit zwei tetradentaten Dicarboxylat-Liganden.

Der starre Komplex **9**, in dem je zwei Sulfonylprolinatgruppen über eine Aryleinheit miteinander verknüpft sind, erwies sich als ein sehr nützlicher Katalysator für enantioselektive Cyclopropanierungsreaktionen mit geringer Katalysatorbeladung.<sup>[32]</sup> Im Komplex **10** wird die Rh–Rh Einheit mit den zwei  $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -Tetramethyl-1,3-benzoldipropionate über jeweils zwei tetradentate Carboxylatgruppen verbrückt. Dieser Komplex hat sich als besonders effizienter Katalysator in sowohl inter- als auch intramolekularen C–H Aminierungsreaktionen bewährt.<sup>[12f, 33]</sup>

Die für Diazozersetzungen bisher eingesetzten Dirhodium(II)-Katalysatoren basieren fast ausschließlich auf homoleptischen Dirhodium(II)-Komplexen. Die entsprechenden carbenoiden Reaktionen sind meist substratspezifisch. Trotz der hohen erzielbaren Enantiomerenüberschüsse können allerdings oft nur geringe Diastereoselektivitäten erreicht werden. Diese Einschränkungen der homoleptischen Komplexe können in ihrer symmetrischen Koordinationssphäre begründet sein.<sup>[34]</sup> Die heteroleptischen Komplexe besitzen eine höhere Strukturdiversität und ermöglichen es, potentielle Katalysatoren gezielter durch elektronische und sterische Modifizierung der Liganden zu entwickeln.

Nur eine begrenzte Anzahl heteroleptischer Komplexe wurde synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität in carbenoiden Reaktionen untersucht.<sup>[7c, 35]</sup> *Lahuerta et al.* haben den heteroleptischen *cisoiden* Dirhodium(II)-Komplex mit *ortho*-metalliertem Arylphosphin vom Typ **11**, der erstmalig von *Cotton et al.* synthetisiert wurde,<sup>[36]</sup> als Katalysator weiterentwickelt (Abbildung 5).<sup>[35e]</sup> Mehrere Variationen dieser Komplexe wurden mit

verschiedenen Carboxylat-Liganden und Substituenten der *ortho*-metallierten Phenylringe hergestellt und sind für Cyclopropanierungs- und C–H Insertionsreaktionen geeignet.<sup>[35e, 37]</sup>

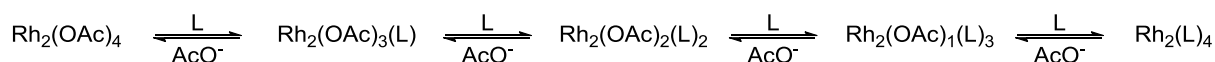


11

Lahuerta

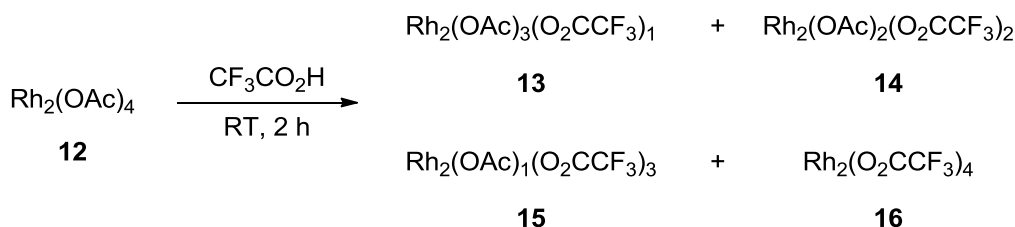
**Abbildung 5:** Heteroleptischer *cisoider* Dirhodium(II)-Katalysator **11** mit R = -Me, -CF<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> und Z = -H, -Me, -CF<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -*tert*-Butyl, -Me<sub>3</sub>Si, -Br, -F.

Die homoleptischen und heteroleptischen Komplexe werden am häufigsten, ausgehend von Dirhodium(II)-Tetraacetat, durch vollständige bzw. partielle Ligandenaustausch-Reaktion unter starkem Erhitzen hergestellt (Schema 4).<sup>[38]</sup> Da die Substitutionsreaktion stufenweise erfolgt, wurde bei der Synthese der heteroleptischen Komplexe jeweils eine Mischung verschiedener Substitutionsprodukte Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4-n</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>n</sub> erhalten.



**Schema 4:** Stufenweiser Mechanismus des Ligandenaustauschs an Dirhodium(II)-Tetraacetat.

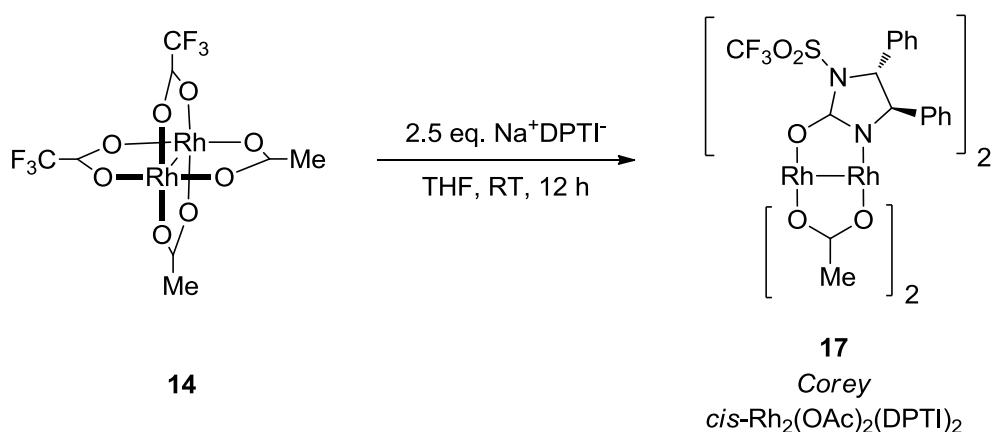
*Bear et al.* konnten mit Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> (**12**) in überschüssiger Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur eine Mischung verschiedener substituierter Trifluoroacetat-Komplexe **13-15** in einem Mischungsverhältnis von 1 : 2 : 0.1 : 0.025 der mono-, di-, tri- und tetrasubstituierten Trifluoroacetat-Komplexe herstellen (Schema 5).<sup>[39]</sup>



**Schema 5:** Synthese der heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe **13-15** mit Acetat- und Trifluoroacetat-Liganden.

Das Hauptprodukt  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  (**14**) konnte isoliert werden und wurde von *Bear et al.* als *trans*-Isomer beschrieben.<sup>[39]</sup>

*Corey et al.* konnten jedoch röntgenkristallographisch diesen heteroleptischen Komplex  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  (**14**) als *cis*-Isomer bestimmen.<sup>[40]</sup> *Corey et al.* benutzten den *cis*-Komplex **14** für eine weitere Ligandenaustausch-Reaktion. Die im Vergleich zu den Acetat-Liganden schwächer gebundenen Trifluoroacetat-Liganden im Komplex **14** konnten unter milden Reaktionsbedingungen durch Imidazolinon-Liganden selektiv zum heteroleptischen Komplex **17** substituiert werden (Abbildung 6).<sup>[40]</sup>



**Abbildung 6:** Selektive Substitution der Trifluoroacetat-Liganden durch die DPTI-Liganden zur Darstellung des heteroleptischen Komplexes **17**.

Weitere heteroleptische Komplexe vom Typ  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_{(4-n)}(\text{DPTI})_n$  wurden hergestellt und fanden als Katalysatoren in Cyclopropanierungs- und Cyclopropenierungsreaktionen mit Diazoverbindungen Anwendung.<sup>[7c, 40-41]</sup>

Als nützliches Ausgangsmaterial für die Synthese der heteroleptischen dimeren Rh(II)-Komplexe vom Typ *cis*- $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{Ligand})_2$  bzw. *cis*- $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{Ligand})_1$  mit bidentaten bzw. tetradentaten und bidentaten Liganden eignet sich aufgrund seiner einfachen Zugänglichkeit und Handhabung der *cis*- $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  Komplex (**14**).

## II. Allgemeiner Teil

### 1. Entwicklung neuer heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe mit einem tetradentaten Templat-Liganden und deren Anwendung in Carben transformationen

#### 1.1 Zielsetzung und Konzept

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue heteroleptische dimere Rhodium(II)-Komplexe vom Typ *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(Ligand)<sub>1</sub> **18** mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften herzustellen (Abbildung 7). Die Darstellung dieser *cisoiden* Komplexe vom Typ **18** sollte, basierend auf den Arbeiten von Corey<sup>[40]</sup> und Bear,<sup>[39]</sup> über die selektive Ligandenaustausch-Reaktion unter milden Reaktionsbedingungen ermöglicht werden.

Wie bereits in der Literatur beschrieben,<sup>[32, 42]</sup> scheinen die verbrückenden Dirhodium(II)-Komplexe mit tetradentaten Dicarboxylat-Liganden effiziente Katalysatoren für carbenoide Transformationen mit niedriger Katalysatorbeladung zu sein. Als Beispiel hierfür ist der in der Einleitung beschriebene homoleptische Prolinat-Komplex **9** (vgl. Abbildung 4) zu nennen, der als Katalysator eine hohe TON von 100.000 in intermolekularen Cyclopropanierungsreaktionen von Styrolen mit Diazoverbindungen aufweist.<sup>[32]</sup> Ziel der Arbeit war es, durch die Verwendung neuartiger Dicarboxylat-Liganden ein neues Katalysatorsystem vom Typ **18** zu entwickeln.

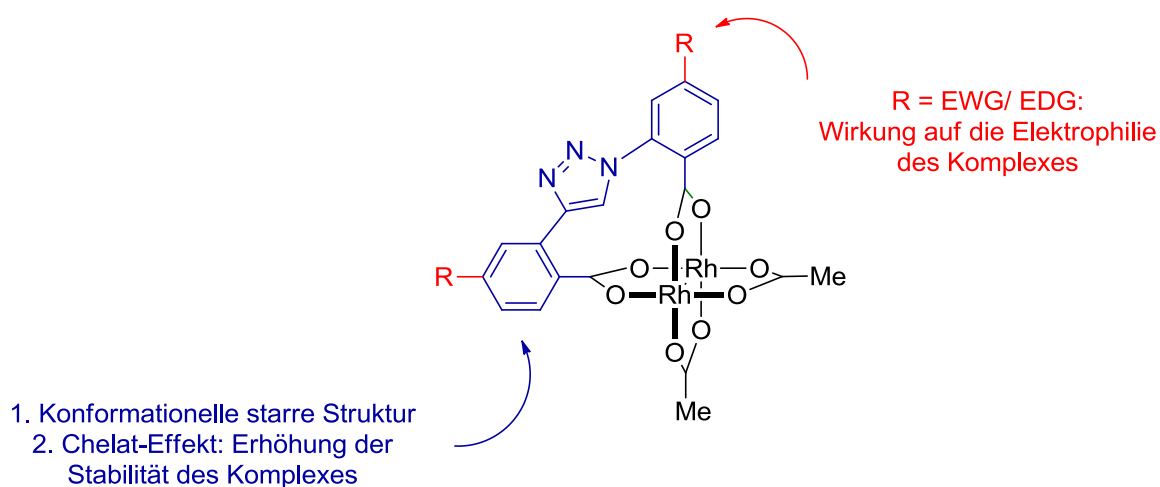


Abbildung 7: Konzept des neuen heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexes **18** mit tetradentatem Liganden.

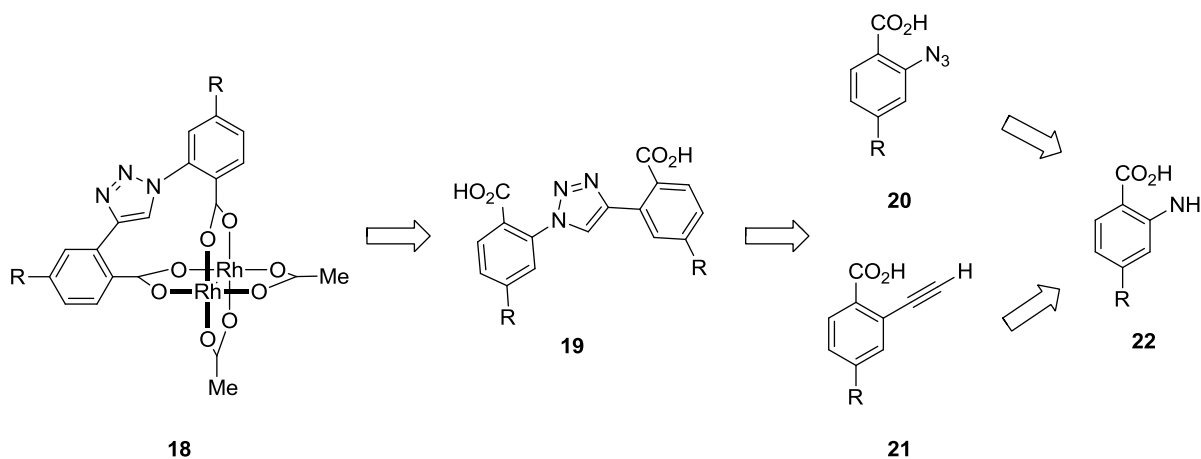
Um einen Dicarboxylat-Liganden mit geeigneten Bindungsabständen und Bindungswinkeln herzustellen, wurden die zwei Benzoatgruppen über eine Triazoleinheit miteinander verbunden. Dieser 2,2'-(1*H*-1,2,3-Triazol-1,4-diyl)dibenzoat-Ligand überbrückt als ein starres Rückgrat die dimere Rhodiumeinheit optimal und verbessert dadurch die Stabilität des Katalysatorsystems.<sup>[43]</sup> Der resultierende Chelat-Effekt der dimeren Rhodiumeinheit sollte eine Liganden-Dissoziation erschweren und damit den Komplex zusätzlich stabilisieren.

Die Donor- oder Akzeptorsubstituenten in *para*-Stellung an den verbrückenden Dicarboxylat-Liganden sollten die elektronischen Eigenschaften der komplexierenden Liganden und somit zwangsläufig auch die Elektronendichte der Metallzentren beeinflussen. Ziel war es, den Einfluss der Akzeptor- und Donor-substituierten Dicarboxylat-Liganden sowohl auf die katalytische Aktivität als auch auf die Selektivität der Dirhodium(II)-Komplexe vom Typ **18** in intermolekularen Cyclopropanierungs- und C–H Insertionsreaktionen mit unterschiedlichen Diazoverbindungen zu untersuchen.

## 1.2 Synthese der heteroleptischen *cisoiden* Dirhodium(II)-Komplexe mit tetradentatem Dibenzoat- und bidentaten Acetat-Liganden

### 1.2.1 Retrosynthese der heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe

Der Plan war, vier unterschiedliche Dirhodium(II)-Komplexe **18** herzustellen, die sich jeweils im Substitutionsmuster in *para*-Stellung der als Liganden verwendeten 2,2'-(1*H*-1,2,3-Triazol-1,4-diyl)dibenzoesäuren **19** unterscheiden (Schema 6). Die verschiedenen Substituenten in *para*-Stellung sind *-tert*-Butyl, -OMe, -CF<sub>3</sub>, und -H.



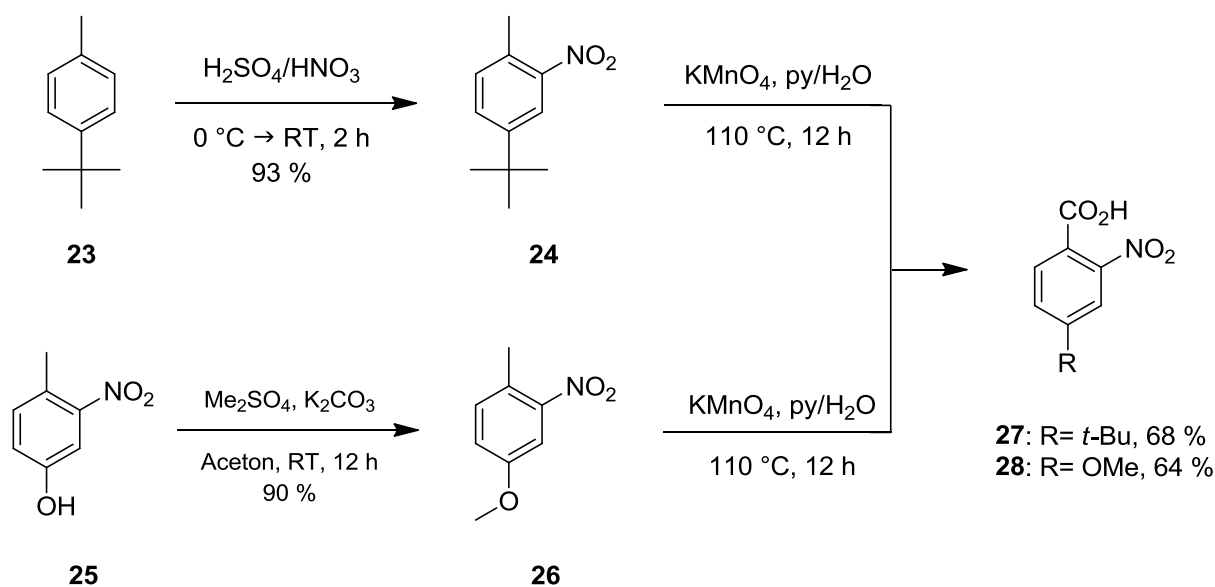
**Schema 6:** Retrosynthese der neuen Dirhodium(II)-Katalysatoren **18** mit R = *-tert*-Butyl, -OMe, -CF<sub>3</sub> und -H.

Die gewünschten Dirhodium(II)-Komplexe vom Typ **18** sollten durch selektive Ligandenaustausch-Reaktionen am *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Komplex (**14**) erhalten werden. In einem konvergenten Syntheseschritt über die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition des Azids **20** und Alkins **21**, auch bekannt als *Klick*-Reaktion,<sup>[44]</sup> sollte das gewünschte Ligandensystem mit den verschiedenen 1,4-substituierten 1,2,3-Triazolen **19** erreicht werden. Aus dem Amin **22** sollte einerseits das Azid **20** und andererseits über eine *Sandmeyer*-artige-Reaktion<sup>[45]</sup> und anschließender *Sonogashira*-Kupplung<sup>[46]</sup> das terminale aromatische Alkin **21** gewonnen werden.

### 1.2.2 Synthese der 2,2'-(1*H*-1,2,3-Triazol-1,4-diyl)dibenzoessäure-Derivate als tetradentaten Templat-Liganden

Zunächst wird die Synthese der verschiedenen Aminobenzoesäuren **22** als Vorläufer für die Synthese der Liganden **19** erläutert. Die Synthese der Aminobenzoesäuren **22** für den Aufbau der verschiedenen Substituenten in *para*-Stellung mit R = *-tert*-Butyl, -OMe, und -CF<sub>3</sub> erfolgt entsprechend den Schemata 7 und 8, wobei die Aminobenzoesäure mit R = -H käuflich erhältlich ist.

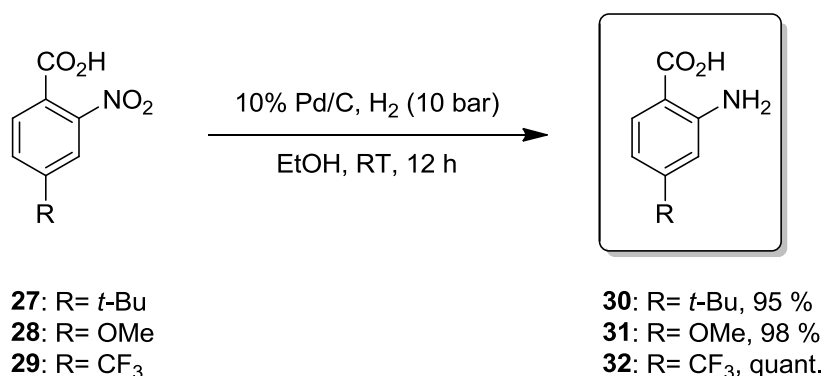
Für die Synthese der Nitrobenzoesäuren **27** und **28** wurden die jeweils kommerziell erhältlichen Ausgangsstoffe, 1-*tert*-Butyl-4-methylbenzol (**23**) und 4-Methyl-3-nitrophenol (**25**), verwendet (Schema 7).



**Schema 7:** Darstellung der Nitrobenzoesäuren **27** und **28**, ausgehend von **23** bzw. **25**.

Die Nitrierung der Verbindung **23** zu **24** wurde in Gegenwart eines  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisches durchgeführt und lieferte **24** in sehr guten Ausbeuten.<sup>[47]</sup> Durch die Methylierung der Hydroxylgruppe der Verbindung **25** mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat als Base wurde **26** in einer Ausbeute von 90 % erhalten.<sup>[48]</sup> Die nachfolgende Seitenkettenoxidation der Verbindungen **24** und **26** mit Kaliumpermanganat lieferte nach säulenchromatographischer Reinigung die entsprechenden Nitrobenzoesäuren **27** und **28** in guten Ausbeuten.

Eine effiziente Methode Nitrobenzoesäuren in Aminobenzoesäuren umzusetzen, stellt die Hydrierung dar. Die Nitrobenzoesäuren **27** und **28** und die käuflich erhältliche 4-(Trifluormethyl)-2-nitrobenzoesäure (**29**) wurden palladium-katalysiert bei 10 bar zu den jeweiligen Aminobenzoesäuren **30-32** hydriert (Schema 8).

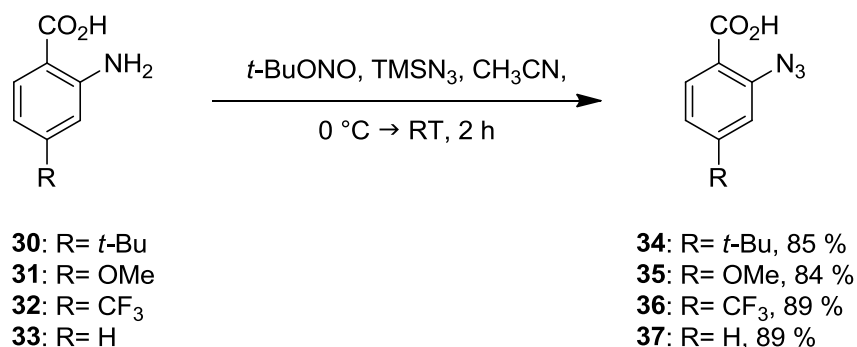


**Schema 8:** Darstellung der Aminobenzoesäuren **30-32** als Schlüsselintermediate der Ligandensynthese.

Bei der Hydrierung der Verbindung **27** zu **30** konnte durch einen Lösungsmittelwechsel von THF<sup>[49]</sup> zu Ethanol<sup>[50]</sup> die Ausbeute deutlich von 85 % auf 95 % gesteigert werden. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden die Nitrobenzoesäuren **28** und **29** zu den Aminobenzoesäuren **31** und **32** ohne weitere Aufreinigung, wie z. B. eine Umkristallisation oder eine Säulenchromatographie, in nahezu quantitativen Ausbeuten hergestellt. Die verschiedenen Aminobenzoesäuren stellen die Schlüsselintermediate für die Synthese der Azide und der Alkine dar (vgl. Schema 6).

Zur Herstellung der Azide **34-37** wurden unter milden Reaktionsbedingungen die Amine **30-32** und die käuflich erhältliche Anthranilsäure (**33**) mit Trimethylsilylazid und *tert*-Butylnitrit in Acetonitril versetzt (Schema 9).<sup>[51]</sup>

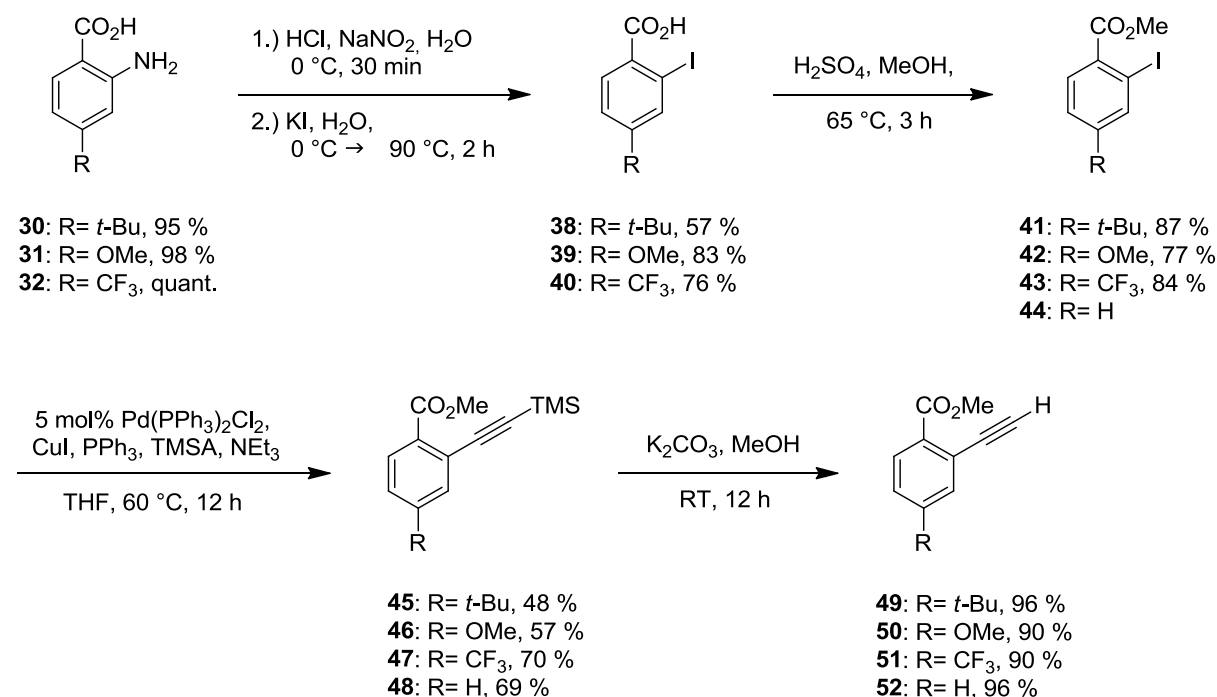




**Schema 9:** Darstellung der Arylazide **34-37**, ausgehend von den jeweiligen Aminobenzoensäuren **30-33**.

Nach Abfiltrieren und Waschen des Feststoffes mit Wasser und *n*-Hexan konnten die jeweiligen Azide **34-37** ohne weitere Reinigung in guten Ausbeuten von 84-89 % isoliert werden.

Um den zweiten Synthesebaustein, die Alkine **49-52**, ausgehend von den unterschiedlichen Aminen **30-32**, herzustellen, wurde eine Syntheseroute über vier Stufen verfolgt (Schema 10).



**Schema 10:** Darstellung der Ethynylbenzoate **49-52**, ausgehend von **30-32** bzw. **44**.

Als effiziente Methode Arylamine in Aryliodide zu transformieren, bietet sich eine *Sandmeyer*-artige-Reaktion an.<sup>[52]</sup> Ausgehend von **30-32** wurden *insitu* die entsprechenden Diazoniumsalze generiert, anschließend mit Kaliumiodid-Lösung umgesetzt und in die verschiedenen Aryliodide **38-40** überführt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Silicagel wurden die Verbindungen **38-40** in guten bis moderaten Ausbeuten von 57-83 % erhalten.

Die nachfolgende säurekatalysierte Veresterung von **38-40** in Methanol lieferte **41-46** in sehr guten Ausbeuten. Die Veresterung sollte Nebenreaktionen bei der folgenden *Sonogashira*-Kupplung vermeiden. Eine mögliche Nebenreaktion könnte die Cyclisierung der *ortho*-Ethinylbenzoesäure zu einem Lacton sein.<sup>[53]</sup>

In der anschließenden *Sonogashira*-Kupplung wurde das käuflich erhältliche Methyl-2-iodbenzoat (**44**) mit Trimethylsilylacetylen (TMSA) unter Verwendung des Katalysatorsystems Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Kupfer(Diodid) unter Zusatz von Triphenylphosphin und Triethylamin als Base in absolutem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur in das geschützte Alkin **48** umgesetzt.<sup>[54]</sup> Nach dieser Vorschrift konnte lediglich ein Umsatz von 35 % mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR ermittelt werden. Jedoch konnte durch Verdopplung der Äquivalente von Triphenylphosphin und Kupfer(I)iodid von 0.025 auf 0.05 und Erhöhung der Äquivalente von Trimethylsilylacetylen und Triethylamin von 1.5 auf 2.5 Äquivalente in Bezug auf das Aryliodid bei 60 °C ein vollständiger Umsatz erzielt werden. Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden anschließend zur Synthese der anderen Aryliodide in der *Sonogashira*-Kupplung angewendet. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden die gewünschten TMS-geschützten Derivate **45-48** in guten Ausbeuten erhalten.

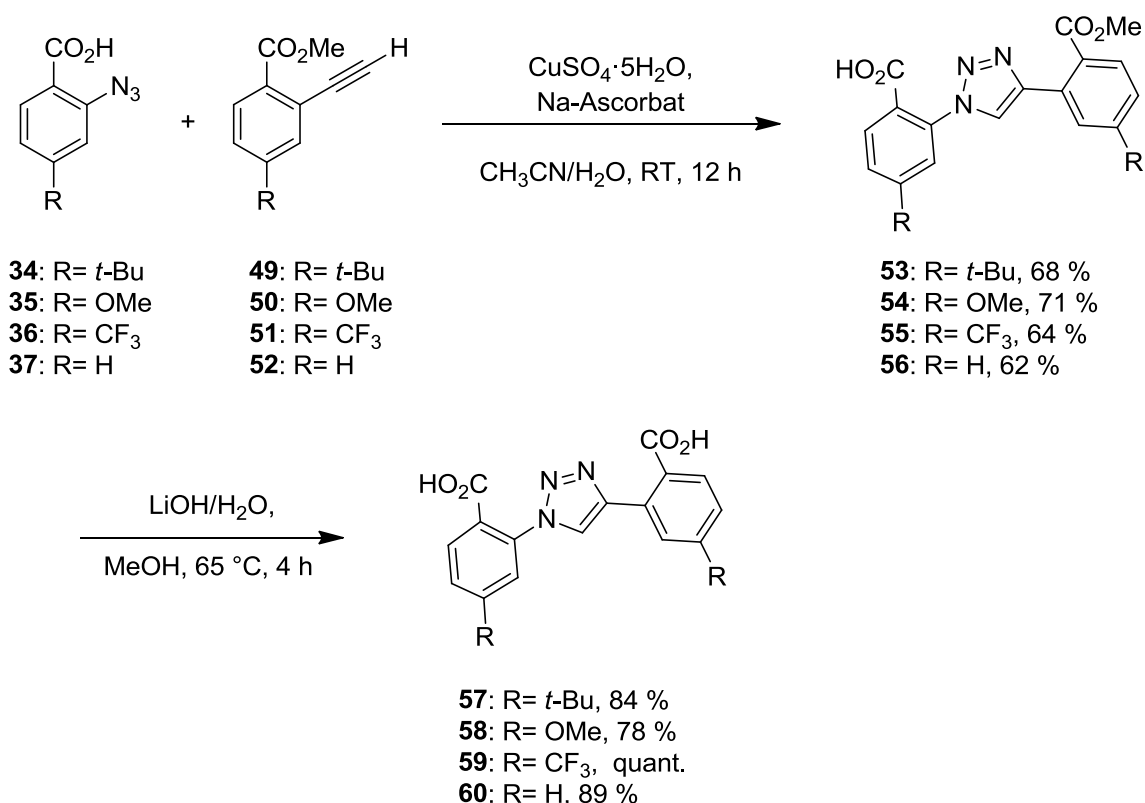
Übliche Methoden für die Desilylierung von geschützten Acetylenen sind die Hydrolyse durch Kaliumfluorid bzw. Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran oder durch Kaliumhydroxid in Methanol.<sup>[55]</sup> Die Abspaltung der TMS-Schutzgruppe von **45-48** konnte unter milderen Reaktionsbedingungen mit katalytischen Mengen Kaliumcarbonat in Methanol bei Raumtemperatur erfolgen.<sup>[55-56]</sup> Nach einfacher Reinigung durch Säulenfiltration an Silicagel konnten schließlich die terminalen Ethinylbenzoate **49-52** in sehr guten Ausbeuten von 90-96 % erhalten werden.

Die Azide **34-37** und die terminalen Alkine **49-52** konnten nun konvergent in einer *Klick*-Reaktion regioselektiv zu den 1,4-substituierten 1,2,3-Triazolen **53-56** verknüpft werden (Schema 11). Die Reaktion wurde, ausgehend von **37** und **52**, in Gegenwart von CuSO<sub>4</sub>/Natriumascorbat in Acetonitril bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei selbst nach einer Reaktionszeit von 27 Stunden lediglich eine minimale Produktbildung beobachtet wurde.<sup>[51]</sup>

Da die meisten literaturbekannten kupferkatalysierten *Klick*-Reaktionen häufig in einem Wasser/Alkohol-Gemisch ablaufen,<sup>[44b]</sup> wurde der Einfluss des verwendeten Lösungsmittelsystems genauer untersucht. Dem bisher verwendeten Acetonitril wurde im Verhältnis 1:1 Wasser zugefügt. Damit konnte das Produkt **56** in einer Ausbeute von 62 % erhalten werden.

Zum Vergleich wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser und *tert*-Butanol im Verhältnis 1:1 benutzt, welches für **56** eine geringere Ausbeute von nur 51 % erbrachte.

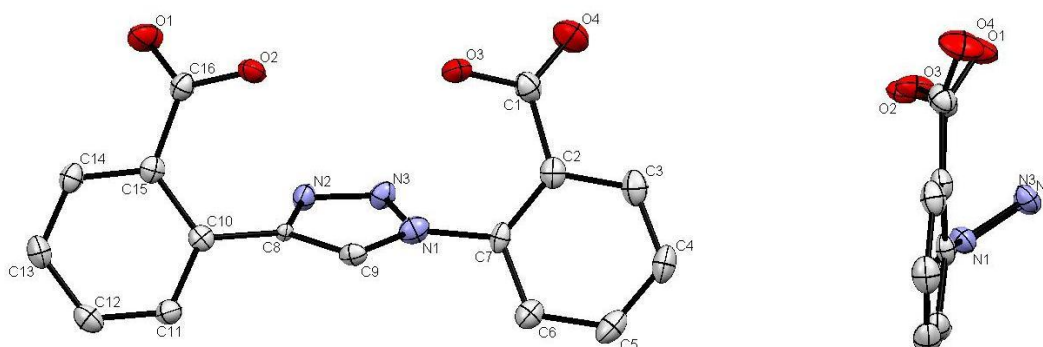
Folglich wurden die weiteren 1,4-substituierten Triazol-Derivate **53-55** in dem Wasser/Acetonitril-Gemisch dargestellt. Nach Abfiltrieren und Waschen der resultierenden Feststoffe mit geeigneten Lösungsmitteln konnten die Verbindungen **53-56** in guten Ausbeuten von 62-71 % ohne weitere Aufreinigung isoliert werden.



**Schema 11:** Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition von **34-37** und **49-52** mit nachfolgender Verseifung zu den verschiedenen Liganden **57-60**.

Die letzte Stufe der Ligandensynthese stellt die Verseifung der Ester **53-56** dar (Schema 11). Hierbei wurden die jeweiligen Ester **53-56** im basischen Milieu mittels LiOH/H<sub>2</sub>O in Methanol unter Erhitzen und anschließender Hydrolyse in Salzsäure bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Carbonsäuren **57-60** umgesetzt. Die Liganden **57-60** konnten in 78 %igen bis quantitativen Ausbeuten isoliert werden.

Geeignete Kristalle zur Bestimmung der Röntgenstruktur der Verbindung **60** konnten durch Kristallisation aus Ethylacetat und Cyclohexan erhalten werden (Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Kristallstruktur des Liganden **60**; rechts: Ansicht entlang der  $N^2-N^3$  Bindung des Triazols. Aus Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Torsionswinkel [°]: C(15)–C(10)–C(8)–N(2) 50.4(3), N(3)–N(1)–C(7)–C(2) 51.1(3), C(11)–C(10)–C(8)–C(9) 57.6(3), C(6)–C(7)–N(1)–C(9) 53.3(3).

Der tetradentate Ligand **60** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Betrachtet man die Kristallstruktur entlang der  $N^2-N^3$  Bindung des Triazols, so erkennt man, dass die zwei Benzolringe nahezu parallel zueinander ausgerichtet sind, während die Triazoleinheit aus dieser Ebene herausragt. Der Winkel zwischen den Ebenen der zwei Benzolringe beträgt  $12.6^\circ$  und die Winkel zwischen den jeweiligen Ebenen der Benzolringe und dem Triazolring betragen  $53.3^\circ$  bzw.  $52.5^\circ$ .

Zusammenfassend waren die Liganden **57** und **58**, ausgehend von **23** bzw. **25**, in einer Gesamtausbeute von 8 % bzw. 10 % über neun Stufen zugänglich. Der Ligand **59** konnte mit dem käuflich erhältlichen 4-(Trifluormethyl)-2-nitrobenzoesäure (**29**) als Ausgangsstoff nach der beschriebenen Syntheseroute in sieben Stufen in einer Gesamtausbeute von 26 % erhalten werden. Der Ligand **60** war mit dem käuflichen Methyl-2-iodbenzoat (**44**) als Edukt in einer Gesamtausbeute von 37 % über vier Stufen zugänglich.

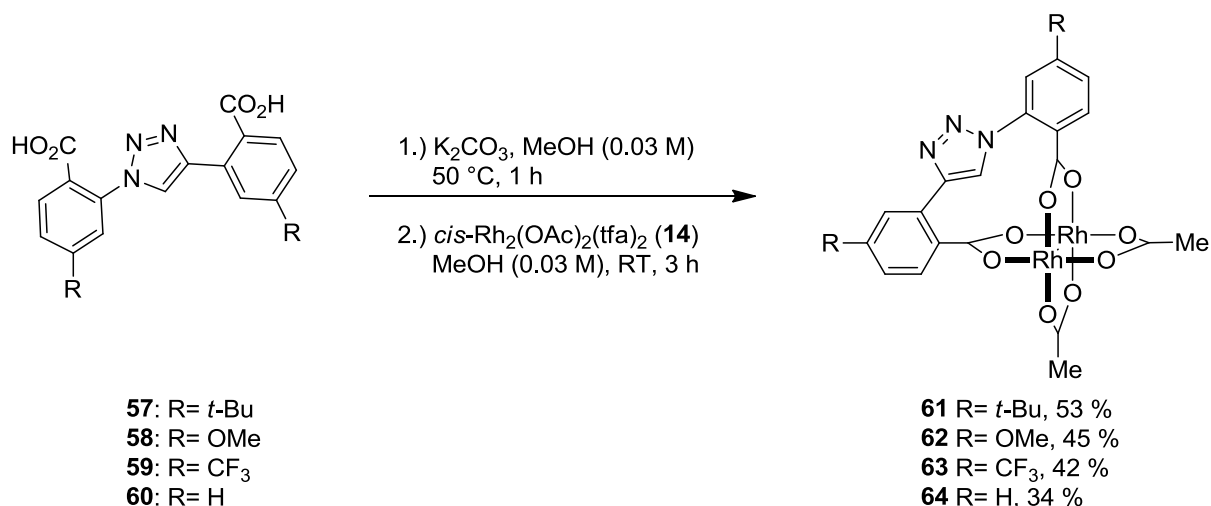
### 1.2.3 Synthese und Charakterisierung der heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe

Basierend auf den Arbeiten von *Corey et al.*<sup>[40]</sup> war geplant die heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe **61-64**, ausgehend vom einfach zugänglichen *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> Komplex (**14**), durch selektive Substitution der Trifluoroacetat-Liganden durch die synthetisierten tetradentaten Liganden **57-60** herzustellen.

Für die Synthese dieser Komplexe wurde zuerst eine Eintopf-Reaktion untersucht, in der ein Äquivalent Ligand **57-60**, drei Äquivalenten Kaliumcarbonat mit einem Äquivalent *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**) in Methanol bei Raumtemperatur umgesetzt wurde. Dieses Verfahren führte nicht zur Bildung der gewünschten Dirhodium(II)-Komplexe, sondern schon nach kurzer Zeit zu einem schwarzen, schwerlöslichen Zersetzungsprodukt, das nicht analysiert werden konnte.

Als Alternative wurde nun versucht zuerst die Dicarbonsäure **57-60** mit drei Äquivalenten Kaliumcarbonat in Methanol bei 50 °C zu deprotonieren und anschließend *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**) im festen Zustand in einer Portion der deprotonierten Lösung bei Raumtemperatur hinzuzufügen. Auch bei dieser Vorgehensweise konnte lediglich die Bildung eines schwarzen, schwerlöslichen Zersetzungsproduktes beobachtet werden.

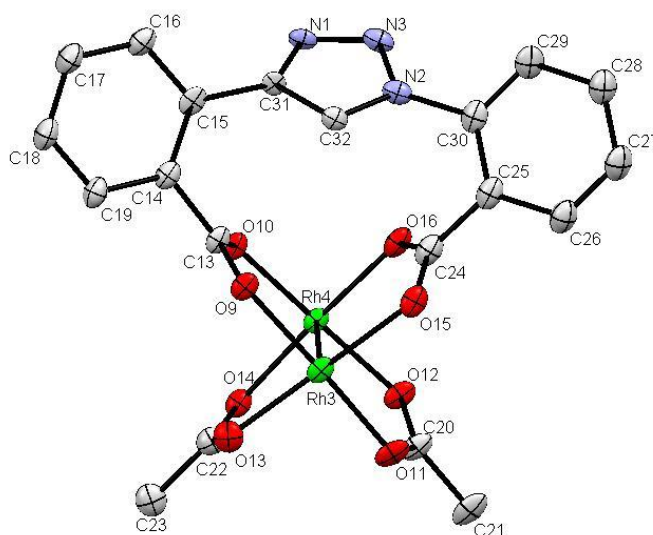
Nach diesen Fehlschlägen wurden die jeweiligen Salz-Lösungen der Liganden **57-60** nicht in einer Portion, sondern langsam zu einer Methanol-Lösung von *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**) getropft und anschließend drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die Molalität der Lösungen bedeutend für die erfolgreiche Umsetzung zu den gewünschten Komplexen **61-64** war. Die Produkte **61-64** konnten mit einer 0.03 molaren Dirhodium(II)- und Salz-Lösung dargestellt werden (Schema 12).



**Schema 12:** Synthese der heteroleptischen dimeren Rh(II)-Komplexe **61-64**.

Unter Verwendung von Lösungen mit einer Molalität von 0.05 bzw. 0.01 wurden lediglich Zersetzungsprodukte beobachtet. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnten letztendlich die tiefblauen Komplexe **61-64** vom Typ *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(Ligand)<sub>1</sub> in Ausbeuten von 32-53 % isoliert werden. Die Reinigung der Komplexe war nicht trivial, da eine Umkristallisation nicht erfolgreich und daher eine mehrmalige säulenchromatographische Aufreinigung erforderlich war. Das führte zu den mäßigen Ausbeuten der Komplexe **61-64**.

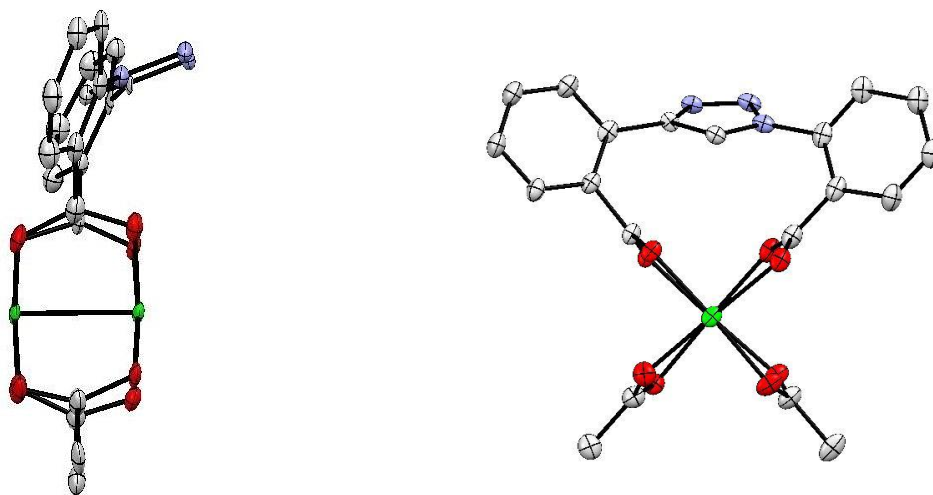
Es war sehr schwierig geeignete Kristalle der Komplexe **64-67** für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Umkristallisationen aus mehreren Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen sowie Einkristallzüchtungen nach dem Dampfdiffusionsverfahren in verschiedenen Lösungsmitteln blieben erfolglos. Erst durch Überschichten einer Dichlormethanolösung von **64** mit Diethylether konnte in einem NMR-Röhrchen durch Diffusion Einkristalle der Verbindung **64** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 9). Die Röntgenstruktur bestätigt, dass das Templat, der tetradentate Ligand **60**, an einer Rh–Rh Einheit koordiniert ist, und somit eine Verbrückung der Dicyarboxylate über zwei Rh–Rh Einheiten ausgeschlossen werden kann. Der tetradentate Ligand **60** ist somit zur Stabilisierung des Rh<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Gerüsts hervorragend geeignet.



**Abbildung 9:** Kristallstruktur von **64**. Aus Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und die Lösungsmittelmoleküle weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh–Rh 2.3824(12), Rh–O(9) 2.056(5), Rh–O(10) 2.028(5), Rh–O(11) 2.051(5), Rh–O(12) 2.028(6), Rh–O(13) 2.043(6), Rh–O(14) 2.025(6), Rh–O(15) 2.053(6), Rh–O(16) 2.054(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(13)–Rh–O(11) 89.8(2), O(15)–Rh–O(9) 93.0(2), O(14)–Rh–O(12) 88.2(2), O(10)–Rh–O(16) 88.1(2), O(11)–Rh–O(15) 89.3(2), O(13)–Rh–O(9) 87.8(2), O(14)–Rh–O(10) 93.4(2), O(12)–Rh–O(16) 89.8(2). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: O(9)–Rh–Rh–O(10) 4.1(2), O(16)–Rh–Rh–O(15) 8.9(2), O(11)–Rh–Rh–O(12) 8.4(3), O(14)–Rh–Rh–O(13) 9.8(3), N(3)–N(2)–C(13)–C(29) 58.1(2), C(16)–C(15)–C(31)–N(1) 57.8(2).

Der Dirhodium(II)-Komplex **64** kristallisiert wie sein tetradentater Ligand **60** (vgl. Abbildung 8) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Rh–Rh Bindungslänge von 2.3824 Å im Komplex **64** ist im Bereich anderer Dirhodium(II)-Komplexe mit tetradentaten Dicarboxylat-Liganden.<sup>[12a, 12f, 30a, 30c, 57]</sup> Die Rh–O Bindungslängen variieren leicht zwischen 2.025–2.056 Å. Die zwei Carboxylatgruppen des tetradentaten Liganden, sowie der der Acetat-Liganden, überbrücken die Rh–Rh Einheit in einem annähernd rechten O–Rh–O Winkel mit Werten zwischen 88.1° und 93.4°.

Die Vorderansicht bzw. die Seitenansicht entlang der Rh–Rh Bindungsachse der Kristallstruktur zeigen, dass das  $Rh_2O_8$  Gerüst verzerrt ist und sowohl der tetradentate Ligand als auch die Acetat-Liganden im Komplex verdrillt sind (Abbildung 10). Drei der vier Torsionswinkel entlang der Rh–Rh Bindungsachse variieren im Bereich von 8.4(3)° und 9.8(3)°, wobei der Torsionswinkel O(9)–Rh–Rh–O(10) von 4.1(2)° eine Ausnahme darstellt, bedingt vermutlich durch die unsymmetrische Triazoleinheit. Die zwei Benzotriazole des tetradentaten Liganden liegen nicht parallel zueinander. Zwischen den beiden Benzotriazolebenen besteht ein Winkel von 34.4°, anstatt von nur 12.6° in der Kristallstruktur des Liganden **60** (vgl. Abbildung 8).



**Abbildung 10:** links: Vorderansicht der Kristallstruktur der Verbindung **64**; rechts: Seitenansicht entlang der Rh–Rh Bindung.

Die Winkel zwischen den Ebenen der an der Rh–Rh Einheit koordinierenden Carboxylatgruppen und der jeweiligen aromatischen Ringe im tetradentaten Liganden sind nicht identisch (66.3° bzw. 57.7°). Die Carboxylatgruppen sind dementsprechend nicht in Konjugation zum aromatischen Ring. Durch die Koordination des Liganden **60** an die Rh–Rh Einheit wurden dessen Benzotriazole-Gruppen und auch die des  $Rh_2O_8$  Gerüsts verdrillt. Bemerkenswert ist, dass die Triazoleinheit aus der  $RhO_4$  Koordinationsebene hinausragt. Der

Winkel zwischen der Triazol- und der jeweiligen Benzoatebene beträgt  $50.2^\circ$  bzw.  $53.1^\circ$ , und die Torsionswinkel N(3)–N(2)–C(13)–C(29)  $58.1(2)^\circ$  bzw. C(16)–C(15)–C(31)–N(1)  $57.8(2)^\circ$ .

Zusammenfassend konnte ein effizienter und flexibler Zugang zu den neuen heteroleptischen Komplexen **61-64** realisiert werden. Insgesamt waren die Dirhodium(II)-Komplexe **61** und **62**, ausgehend von **23** bzw. **25**, in einer Gesamtausbeute von jeweils 5 % über zehn Stufen zugänglich. Der Komplex **63** konnte nach der beschriebenen Syntheseroute in acht Stufen, ausgehend von käuflicher 4-(Trifluormethyl)-2-nitrobenzoesäure (**29**), in einer Gesamtausbeute von 10 % erhalten werden. Der Komplex **64** wurde auf diesem Syntheseweg über fünf Stufen, ausgehend von Methyl-2-iodbenzoat (**44**), in einer Gesamtausbeute von 12 % gewonnen.

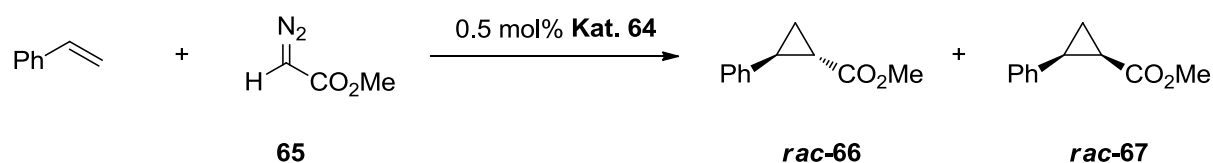


### 1.3 Untersuchung der intermolekularen Cyclopropanierungsreaktionen

#### 1.3.1 Untersuchung der Komplexe 61-64 in der Cyclopropanierungsreaktion mit einer Akzeptor-substituierten Diazoverbindung

Zur Einschätzung der Eigenschaften der dargestellten *cisoiden* Dirhodium(II)-Komplexe **61-64** als Katalysatoren wurde deren Einfluss in der intermolekularen Cyclopropanierungsreaktion von Styrol mit Ethyl-2-diazoacetat (EDA) (**65**) untersucht.<sup>[58]</sup> Zur Ermittlung geeigneter Reaktionsbedingungen für diese Reaktion wurden mit dem Komplex **64** dazu die Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur oder die eingesetzten Substratmengen variiert. Der Komplex **64** wurde aufgrund des kürzeren Synthesewegs und einfacher Zugänglichkeit für die Reaktion ausgewählt. Zunächst wurde die Carben-Transformation in drei unterschiedlichen Lösungsmitteln mit jeweils 0.5 mol% des Katalysators **64** bei Raumtemperatur untersucht (Tabelle 1). Die Variation des Lösungsmittels zeigte einen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute, aber nicht auf die Diastereoselektivität der Cyclopropanierungsprodukte **66** und **67**. Die Verwendung von unpolaren, aromatischen bzw. nichtaromatischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Toluol bzw. *n*-Hexan, führten zu geringen Ausbeuten von 28 % bzw. 41 % (Tabelle 1, Einträge 1, 2). Eine weitaus höhere Ausbeute von 67 % konnte mit dem polaren Lösungsmittel Dichlormethan erreicht werden (Eintrag 3). Folglich kristallisierte sich als ideales Lösungsmittel für diese Cyclopropanierungsreaktion Dichlormethan heraus.

**Tabelle 1:** Optimierung der Cyclopropanierungsreaktion von Styrol mit EDA (**65**), katalysiert durch den Komplex **64**.



Eintrag	LM	T [°C]	Styrol [eq]	t [min]	66:67 <sup>[a]</sup>	Ausbeute [%]
1	Toluol	25	5	10	1.1:1	28
2	<i>n</i> -Hexan	25	5	50	1.2:1	41
3	DCM	25	5	10	1.3:1	67
4	DCM	0	5	1440	1.5:1	55
5	DCM	40	5	2	1.4:1	39
6	DCM	25	2	210	1.5:1	33
7	DCM	25	10	10	1.4:1	46

<sup>[a]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Um die Temperaturabhängigkeit auf den Reaktionsausgang zu untersuchen, wurde diese Cyclopropanierungsreaktion in Dichlormethan bei 0 °C, 25 °C und 40 °C durchgeführt. Sowohl die Erniedrigung der Temperatur auf 0 °C als auch die Erhöhung der Temperatur auf 40 °C führten zu niedrigeren Ausbeuten (Einträge 4, 5). Alle weiteren Reaktionen wurden deshalb bei 25 °C durchgeführt. Der Einfluss der eingesetzten Substratmenge auf diese Reaktion wurde mit wechselnden Mengen von zwei, fünf bzw. zehn Äquivalenten Styrol in Bezug auf EDA (**65**) bei Raumtemperatur in Dichlormethan untersucht. Die Verwendung von zwei bzw. zehn Äquivalenten Styrol führten zu geringeren Ausbeuten der Cyclopropane **66** und **67** (Einträge 3, 6, 7).

Die Variation von Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und Substratmenge führte nur zu geringfügigen Veränderungen der Diastereoselektivität der Cyclopropane **66** und **67**. Die beiden Diastereomere **66** und **67** wurden nahezu zu gleichen Teilen mit einem geringen Überschuss des *anti*-Produktes **66** gebildet (Einträge 1-7). Der Vergleich mit dem heteroleptischen *Lahuerta* Katalysator **11** (vgl. Abbildung 5), der das beste Diastereomerenverhältnis von 1:9 zu Gunsten des *syn*-Produktes **67** erzeugt,<sup>[37a, 37b]</sup> zeigt, dass mit dem Katalysator **64** eine Umkehr der Diastereoselektivität zum *anti*-Produkt **66** möglich ist.

Die katalytischen Eigenschaften der heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe **61-64** wurden anschließend unter den optimierten Reaktionsbedingungen (vgl. Tabelle 1, Eintrag 3) in dieser Cyclopropanierungsreaktion untersucht und mit dem bekannten effizienten und häufig eingesetzten kommerziell erhältlichen *Davies* Rh<sub>2</sub>(*S*-DOSP)<sub>4</sub> Komplex **5** (vgl. Abbildung 3) und dem Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> Komplex (**12**) verglichen (Tabelle 2). Unter Verwendung des *Davies* Katalysators **5** wurde ein Diastereomerenverhältnis von lediglich 1:1 erhalten (Eintrag 1).<sup>[59]</sup>

**Tabelle 2:** Cyclopropanierung von Styrol mit Akzeptor-substituierter Diazoverbindung **65**, katalysiert durch die Komplexe **5**, **12** und **61-64**.

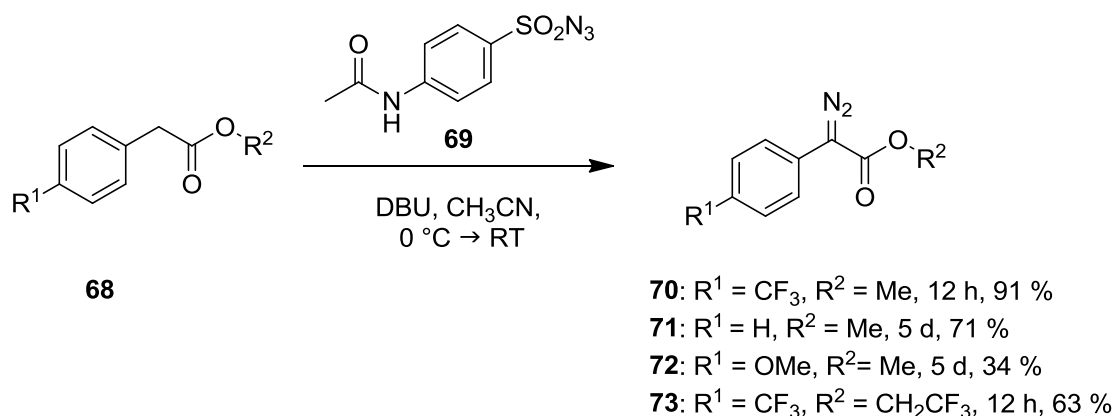
Eintrag	Kat.	R <sup>[a]</sup>	66:67 <sup>[b]</sup>	Ausbeute [%]
1	<b>5</b>		1:1	52
2	<b>12</b>		1.6:1	65
3	<b>61</b>	<i>t</i> -Bu	1.4:1	62
4	<b>62</b>	OMe	1.4:1	53
5	<b>63</b>	CF <sub>3</sub>	1.3:1	61
6	<b>64</b>	H	1.3:1	67

Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% Kat., 1 eq EDA (**65**), 5 eq Styrol, DCM (0.2 M), 10 min; <sup>[a]</sup> Substituenten der Kat.; <sup>[b]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Der homoleptische Komplex **12** erzielte eine ähnliche Diastereoselektivität (1.6:1) (Eintrag 2)<sup>[22a]</sup> wie die Komplexe **61-64**. Die höchste Ausbeute wurde mit dem Katalysator **64** erreicht (Eintrag 6). In der Reihe der *cisoiden* Komplexe **61-64**, mit unterschiedlich substituierten Dibenzoat-Liganden, wurden jedoch kaum Unterschiede in den Diastereomerenverhältnissen und den Ausbeuten beobachtet. In ihrer Effizienz sind sie dem homoleptischen Katalysator **12** ebenbürtig (Einträge 2-6).

### 1.3.2 Synthese der $\alpha$ -Aryldiazoacetate

Um die katalytische Aktivität der dimeren Rhodium(II)-Komplexe **61-64** in intermolekularen Cyclopropanierungsreaktionen sowie in C–H Insertionsreaktionen mit verschiedenen Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen zu untersuchen, wurden zunächst die Diazoverbindungen **70-73**, ausgehend von dem substituierten  $\alpha$ -Arylester **68**, nach dem Diazogruppentransfer nach *Regitz*<sup>[60]</sup> dargestellt (Schema 13).



**Schema 13:** Diazogruppentransfer nach *Regitz* zur Darstellung der  $\alpha$ -Aryldiazoacetate **70-73**.

Die Verbindungen **70-73** wurden mit *p*-ABSAs<sup>[61]</sup> (**69**), als Azidtransferreagenz, in Gegenwart von DBU, als Base, in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt.<sup>[62]</sup> Nach säulenchromatographischer Reinigung konnten die  $\alpha$ -Aryldiazoacetate **70-73** in Ausbeuten von 34-91 % isoliert werden.

Es ist anzumerken, dass bei der Synthese der Verbindungen **70** und **73** nach 12 Stunden ein vollständiger Umsatz erreicht wurde, während bei der Reaktion von **71** und **72** lediglich ein Umsatz von 52 % bzw. 36 % mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden konnte. Nach fünf Tagen Reaktionszeit wurde ein vollständiger Umsatz anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bei der Diazogruppentransfer-Reaktion der Verbindung **71** nachgewiesen. Durch Verdopplung der Äquivalente von *p*-ABSAs (**69**) und DBU, bezogen auf **68**, konnte nach fünf Tagen

Reaktionszeit der Umsatz der Verbindung **72** lediglich um 12 % auf 48 % verbessert werden, und die Diazoverbindung **72** wurde in einer mäßigen Ausbeute von 34 % isoliert.

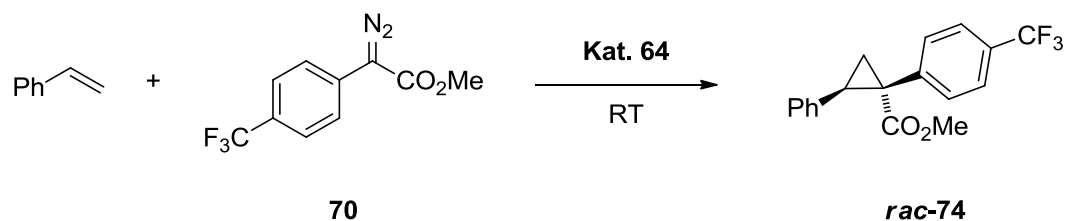
### 1.3.3 Untersuchung der Komplexe **61-64** in Cyclopropanierungsreaktionen mit Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen

In der folgenden Cyclopropanierungsreaktion mit dem  $\alpha$ -Aryldiazoacetat **70** wurde zunächst Styrol als klassisches Substrat verwendet.<sup>[32]</sup> Diese Reaktion ermöglichte einen direkten Vergleich mit bekannten kommerziell erhältlichen Katalysatoren wie beispielsweise mit  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (**12**) und dem *Davies* Katalysator **5** (vgl. Abbildung 3).

Die Umsetzung der Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindung **70** mit Styrol und dem Katalysator **64** führte ausschließlich zum *anti*-Isomer **74**. Die hohe Diastereoselektivität mit Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen gegenüber der mit Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen ist für die Cyclopropanierung charakteristisch. Die hohe Diastereoselektivität wird mit einer  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Aryl-Substituenten des Carbenoids und dem Phenylring des Styrols begründet.<sup>[63]</sup>

*Davies* zeigte, dass der Katalysator **5** die Reaktion ohne Lösungsmittel effizienter katalysiert.<sup>[64]</sup> Unter Verwendung des Katalysators **5** bei der Cyclopropanierung von Styrol mit **71** ohne Lösungsmittel wurde eine TON von 300.000 bei einer Ausbeute von 96 % erzielt,<sup>[64]</sup> während die Cyclopropanierung in einem Lösungsmittel nur zu einer Umsatzzahl von 100.000 und einer Ausbeute von 15 % führte.<sup>[32]</sup> Um zu untersuchen, ob diese Lösungsmittelabhängigkeit auch auf die heteroleptischen Komplexe **61-64** zutrifft, wurde die Cyclopropanierung mit unterschiedlicher Katalysatorbeladung des Katalysators **64** zwischen 100  $\mu\text{mol}\%$  und 10  $\mu\text{mol}\%$  in Dichlormethan und ohne Lösungsmittel durchgeführt (Tabelle 3). Der Komplex **64** wurde aufgrund der kürzeren Syntheseroute und einfacherer Zugänglichkeit ausgewählt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Reaktion unter Verwendung des Lösungsmittels Dichlormethan zu geringeren Umsätzen und Ausbeuten des Cyclopropanes **74** führte, als wenn die Reaktion ausschließlich in Styrol durchgeführt wurde (Tabelle 3, Einträge 1-6).

**Tabelle 3:** Cyclopropanierung von Styrol mit Donor/Akzeptor-substituierter Diazoverbindung **70** und dem Katalysator **64** in Dichlormethan bzw. ohne Lösungsmittel.

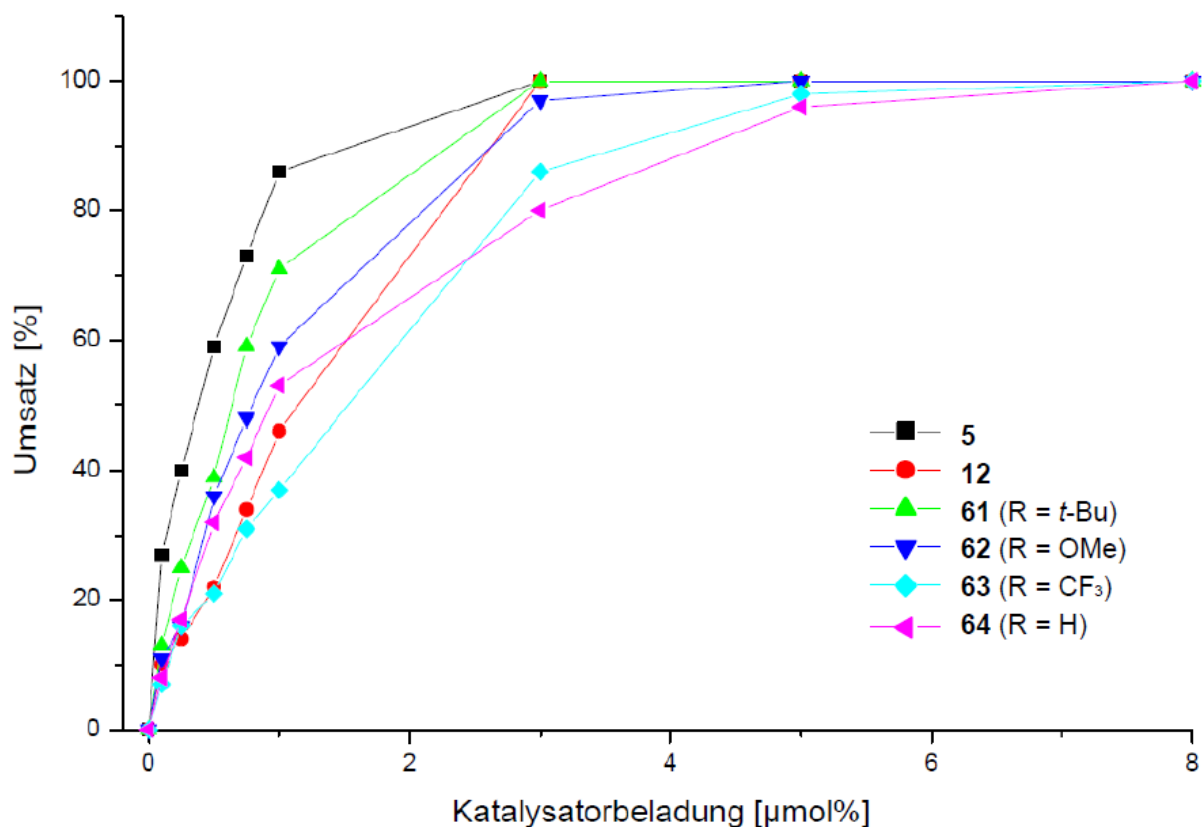


Eintrag	LM	[ $\mu\text{mol}\%$ ]	Zeit [h]	Umsatz [%] <sup>[a]</sup>	Ausbeute [%]	TON
1	DCM	100	12	100	71	1.000
2	DCM	30	48	75	50	2.500
3	DCM	10	72	28	14	2.800
4	-	100	12	100	98	1.000
5	-	30	48	100	94	3.333
6	-	10	72	100	91	10.000

Reaktionsbedingungen: 1 eq Diazoverbindung **70**, 10 eq Styrol, RT; <sup>[a]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Bei der Cyclopropanierung mit einer Katalysatorbeladung von 10  $\mu\text{mol}\%$  und unter Verzicht des Lösungsmittels konnte nach 72 Stunden ein vollständiger Umsatz erreicht und das Produkt **74** in einer Ausbeute von 91 % isoliert werden, während bei der Reaktion in Dichlormethan bei gleicher Katalysatorbeladung ein deutlich geringerer Umsatz und Ausbeute erzielt wurden (Einträge 3, 6). Diese Ergebnisse zeigen, dass der Katalysator **64**, ebenso wie der *Davies* Katalysator **5**, eine bessere katalytische Effizienz ohne das Lösungsmittel Dichlormethan zeigte.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Katalysatoreffizienz der unterschiedlich substituierten Dibenzoat-Komplexe **61-64**, im Vergleich zu den bekannten homoleptischen Komplexen **5** und **12**, für diese Cyclopropanierungsreaktion unter lösungsmittelfreier Reaktionsführung untersucht. Hierfür wurde die Katalysatormenge des jeweiligen Komplexes zwischen 8  $\mu\text{mol}\%$  und 0.1  $\mu\text{mol}\%$  variiert und der Umsatz nach 72 Stunden mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Cyclopropanierung von Styrol mit **70** zur Bestimmung der maximalen TON von **5**, **12** und **61-64**. (Reaktionsbedingungen: 1 eq Diazoverbindung **70**, 20.4 eq Styrol, 72 h, RT).

Die Graphen zeigen, dass die Katalysatoren **61-64**, selbst mit einer Katalysatorbeladung von 8 µmol%, einen vollständigen Umsatz erzielen konnten. Dies entsprach einer TON von 12.500. Eine weitere Erniedrigung der Katalysatorbeladung führte zu abnehmenden Umsätzen. Selbst mit einer Katalysatorbeladung von nur 1 µmol% des *p*-*tert*-Butylsubstituierten Dibenzoat-Katalysators **61** konnte ein Umsatz von 71 % mit einer TON von 71.000 erzielt werden. Abbildung 11 zeigt zudem, dass die Umsätze bei dieser Katalysatorbeladung in der Reihenfolge von **5** > **61** > **62** > **64** > **12** > **63** abnahmen, und die TON's sich bei der Reaktion mit den Katalysatoren **61-64** zwischen 71.000 und 37.000 erstreckten. Damit lässt sich zeigen, dass sich die verschiedenen Substituenten der Liganden in den Komplexen **61-64** in dem Katalysatorbeladungsbereich von 2.0-0.75 µmol% unterschiedlich auf den Reaktionsausgang auswirkten. Der bekannte homoleptische Katalysator **5** setzte die Reaktion effektiver um als **12** und **61-64**. Die heteroleptischen Komplexe (**61**, **62**, **64**), mit Ausnahme des Komplexes **63**, zeigten im Katalysatorbeladungsbereich von 1.5-0.75 µmol% eine höhere Effizienz als der homoleptische Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> Komplex (**12**).

Die Ausbeuten der Reaktionen mit jeweils einer Katalysatorbeladung von 5  $\mu\text{mol}\%$  bzw. 3  $\mu\text{mol}\%$  wurden nach säulenchromatographischer Reinigung bestimmt (Tabelle 4).

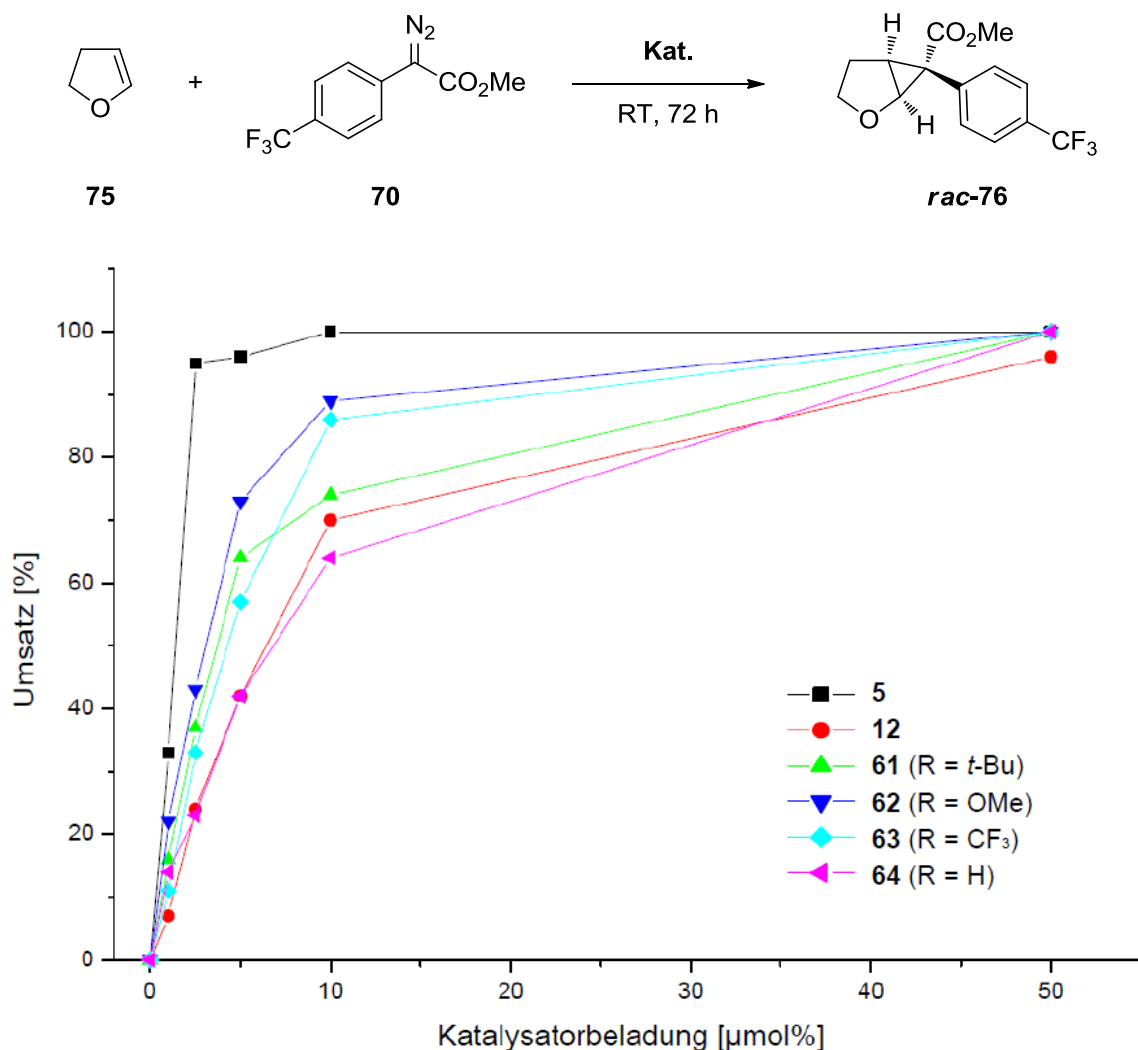
**Tabelle 4:** Cyclopropanierung von Styrol mit **70**, katalysiert durch **61-64**, mit jeweils 5.0  $\mu\text{mol}\%$  bzw. 3.0  $\mu\text{mol}\%$  Katalysatorbeladung.

Eintrag	Kat.	R <sup>[a]</sup>	[ $\mu\text{mol}\%$ ]	Umsatz [%] <sup>[b]</sup>	Ausbeute [%]	TON
1	<b>61</b>	<i>t</i> -Bu	5	100	91	20.000
2	<b>62</b>	OMe	5	100	quant.	20.000
3	<b>63</b>	CF <sub>3</sub>	5	98	92	19.600
4	<b>64</b>	H	5	96	90	19.200
5	<b>61</b>	<i>t</i> -Bu	3	100	96	33.333
6	<b>62</b>	OMe	3	97	95	32.333
7	<b>63</b>	CF <sub>3</sub>	3	86	64	28.666
8	<b>64</b>	H	3	80	77	26.666

Reaktionsbedingungen: 1 eq der Diazoverbindung **70**, 20.4 eq Styrol, RT, 72 h; <sup>[a]</sup> Substituenten der Kat.; <sup>[b]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, Werte entnommen aus Abbildung 11.

Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die heteroleptischen Katalysatoren **61-64**, selbst bei einer Katalysatorbeladung von 5  $\mu\text{mol}\%$ , exzellente Ausbeuten des Cyclopropanierungsproduktes **74** lieferten (Einträge 1-4). Bei einer geringeren Katalysatorbeladung von 3  $\mu\text{mol}\%$  konnten die Komplexe **61-64** weiterhin die Reaktion effektiv umsetzen, und das Cyclopropanierungsprodukt **74** wurde in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten (Einträge 5-8). Das beste Ergebnis zeigte der *p*-*tert*-Butyl-substituierte Dibenzoat-Komplex **61**, mit dem das Cyclopropanierungsprodukt **74** nach vollständigem Umsatz in sehr guten Ausbeuten von 96 % gewonnen werden konnte (Eintrag 5). Dies entsprach einer TON von 33.333. Weiter zeigt die Tabelle 4, dass Komplexe mit Donor-substituierten Liganden (**61**, **62**) höhere Umsätze und Ausbeuten erzielten als die Komplexe mit einem Akzeptorsubstituenten (**63**) (Einträge 5-8).

Zur weiterführenden Untersuchung der Effizienz der dimeren Rhodium(II)-Komplexe **61-64** wurde ein weiteres Substrat, 2,3-Dihydrofuran (**75**), für eine Cyclopropanierungsreaktion mit der Diazoverbindung **70** lösungsmittelfrei durchgeführt. Hierfür wurde die Katalysatormenge des jeweiligen Komplexes zwischen 50  $\mu\text{mol}\%$  und 1  $\mu\text{mol}\%$  variiert und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zum Vergleich wurden die käuflich erhältlichen homoleptischen Komplexe **5** und **12** unter identischen Reaktionsbedingungen als Katalysatoren eingesetzt (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) mit **70** zur Bestimmung der maximalen TON von **5**, **12** und **61-64**. (Reaktionsbedingungen: 1 eq Diazoverbindung **70**, 23.4 eq Substrat **75**, 72 h, RT; relative Stereochemie des Produktes **76** mittels NOE-Experimenten bestimmt; Umsätze mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt).

Die Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) mit der Diazoverbindung **70** verlief, wie die von Styrol, hoch diastereoselektiv zu Gunsten des Cyclopropanierungsproduktes **76**.

Die resultierenden Graphen zeigen, dass die Katalysatoren **61-64** selbst mit 50 µmol% noch einen vollständigen Umsatz lieferten. Dies entsprach einer TON von 2.000. Eine weitere Erniedrigung der Katalysatorbeladung führte zu abnehmenden Umsätzen. Innerhalb der Katalysatoren **61-64** hatte der *p*-Methoxy-substituierte Dibenzoat-Katalysator **62** die beste katalytische Effizienz für diese Cyclopropanierungsreaktion. Selbst bei einer Katalysatorbeladung von 5 µmol% konnte der Komplex **62** einen guten Umsatz von 73 % erzielen. Der graphische Verlauf zeigt zudem, dass die Umsätze bei dieser Katalysatorbeladung in der Reihenfolge von **62** > **61** > **63** > **64** abnahmen und sich die Umsatzzahlen zwischen 14.600 und 8.400 bewegten. Des Weiteren zeigt der Graph, dass die heteroleptischen Katalysatoren **61-64** eine geringere Effizienz als der homoleptische *Davies*



Katalysator **5** hatten, aber eine höhere als der homoleptische Katalysator **12**. Beim Vergleich der Effizienzen der Katalysatoren für die Cyclopropanierungsreaktionen von 2,3-Dihydrofuran (**75**) mit der von Styrol stellt man fest, dass die bei Styrol ca. zehnfach größer waren (vgl. Abbildung 11).

Um die Effizienz der Katalysatoren bei der Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) zu optimieren, wurde untersucht, ob das Lösungsmittel Dichlormethan einen Einfluss auf diese ausübt (Tabelle 5). Trotz eingeschränkter Vergleichbarkeit der Ergebnisse, aufgrund der unterschiedlichen Äquivalentzahlen von **75** in Bezug auf die Diazoverbindung **70**, kann man aus den Werten der Tabelle 5 abschätzen, dass die Cyclopropanierung mit Dichlormethan als Lösungsmittel für die Katalysatoren **12** und **64** effizienter ablief als ohne Lösungsmittel (Tabelle 5, Einträge 1-4).

**Tabelle 5:** Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) mit **70** katalysiert durch **64** bzw. **12** in Dichlormethan bzw. ohne Lösungsmittel.

Eintrag	LM	<b>75</b> [eq]	Kat.	Zeit [h]	Umsatz [%] <sup>[a]</sup>	Ausbeute [%]
1	-	23.4	<b>12</b>	72	70	63
2	-	23.4	<b>64</b>	72	64	29
3	DCM	5	<b>12</b>	21	100	94
4	DCM	5	<b>64</b>	33	100	92

Reaktionsbedingungen: 10  $\mu\text{mol}$  Kat., 1 eq Diazoverbindung **70**, RT; <sup>[a]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; Werte der Einträge 1 und 2 entnommen aus Abbildung 12.

Weiter wurde der Reaktionsausgang in Dichlormethan in Abhängigkeit von der Katalysatorbeladung des häufig eingesetzten bekannten Katalysators **12** und des unter den Komplexen **61-64** am einfachsten zugänglichen Katalysators **64** untersucht (Tabelle 6).

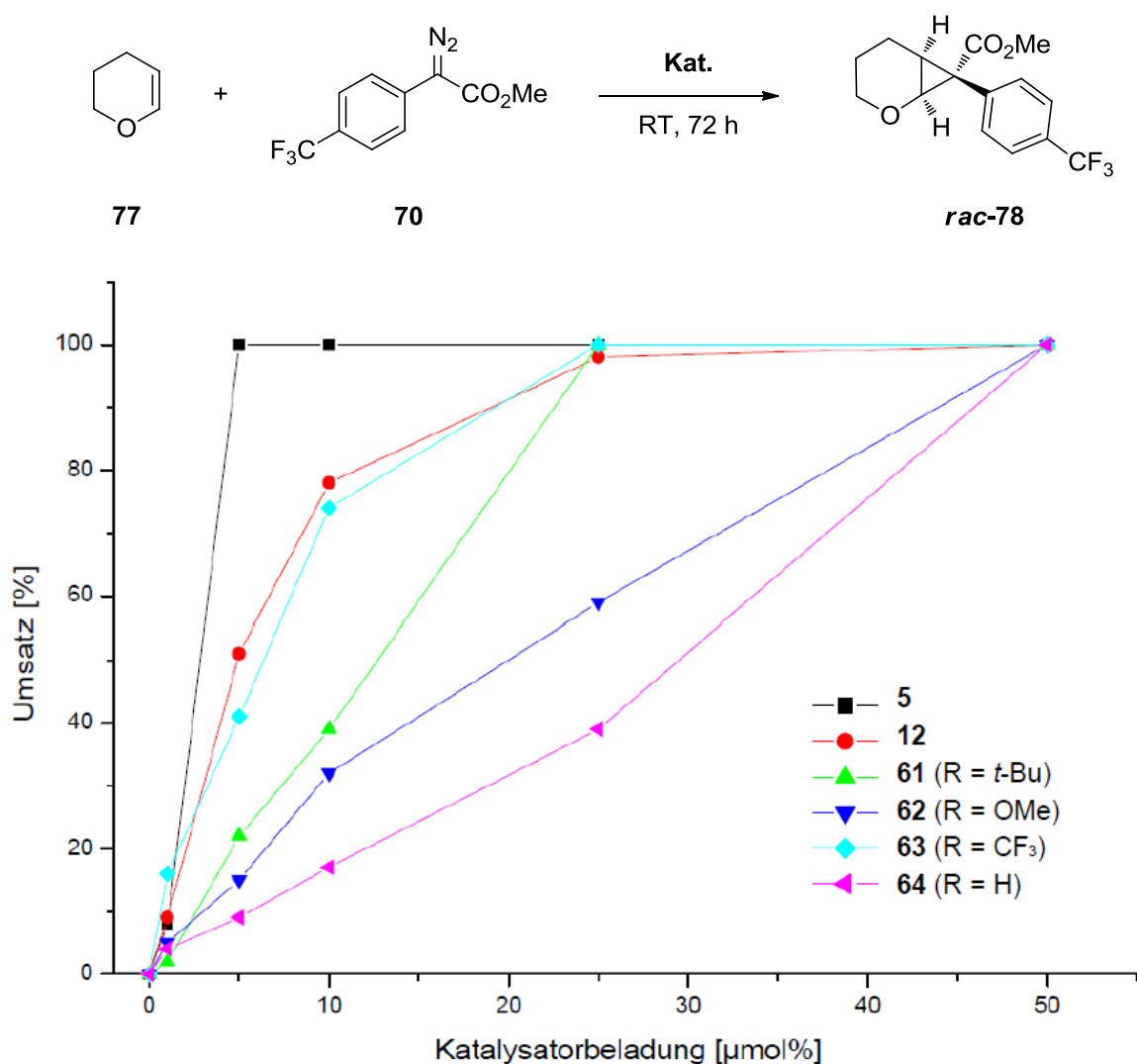
**Tabelle 6:** Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) mit **70** unter Einsatz verschiedener Katalysatorbeladungen von **12** und **64**.

Eintrag	Kat.	[ $\mu\text{mol}\%$ ]	Zeit	Umsatz [%] <sup>[a]</sup>	Ausbeute [%]	TON
1	<b>12</b>	1000	10	100	85	100
2	<b>12</b>	10	21 h	100	94	1.000
3	<b>12</b>	5	5 d	100	91	20.000
4	<b>12</b>	1	10 d	57	-	57.000
5	<b>64</b>	1000	40	100	90	100
6	<b>64</b>	10	33 h	100	92	1.000
7	<b>64</b>	5	10 d	100	89	20.000
8	<b>64</b>	1	10 d	14	-	14.000

Reaktionsbedingungen: 1 eq Diazoverbindung **70**, 5 eq Substrat **75**, DCM (0.25 M), RT; <sup>[a]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.

Die Tabelle 6 zeigt, dass selbst bei einer Katalysatorbeladung von 5  $\mu\text{mol}\%$  für beide Katalysatoren **12** und **64** ein vollständiger Umsatz (TON von 20.000) und noch sehr gute Ausbeuten erzielt wurden (Einträge 3, 7). Bei der Beladung von 1  $\mu\text{mol}\%$  konnten nur noch Umsätze von 57 % bzw. 14 % nach zehn Tagen erreicht werden (Einträge 4, 8). Der homoleptische Komplex **12** benötigte für einen vollständigen Umsatz und ähnlichen Ausbeuten kürzere Reaktionszeiten als der heteroleptische Komplex **64** (Einträge 1-3, 5-7).

Zur weiteren Effizienzuntersuchung der heteroleptischen Katalysatoren **61-64** für die Cyclopropanierung wurde ein drittes Substrat, 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (**77**), verwendet. Die Cyclopropanierung wurde ebenfalls lösungsmittelfrei mit jeweils verschiedenen Katalysatorbeladungen der jeweiligen Komplexe zwischen 50  $\mu\text{mol}\%$  und 1  $\mu\text{mol}\%$  72 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt (Abbildung 13).



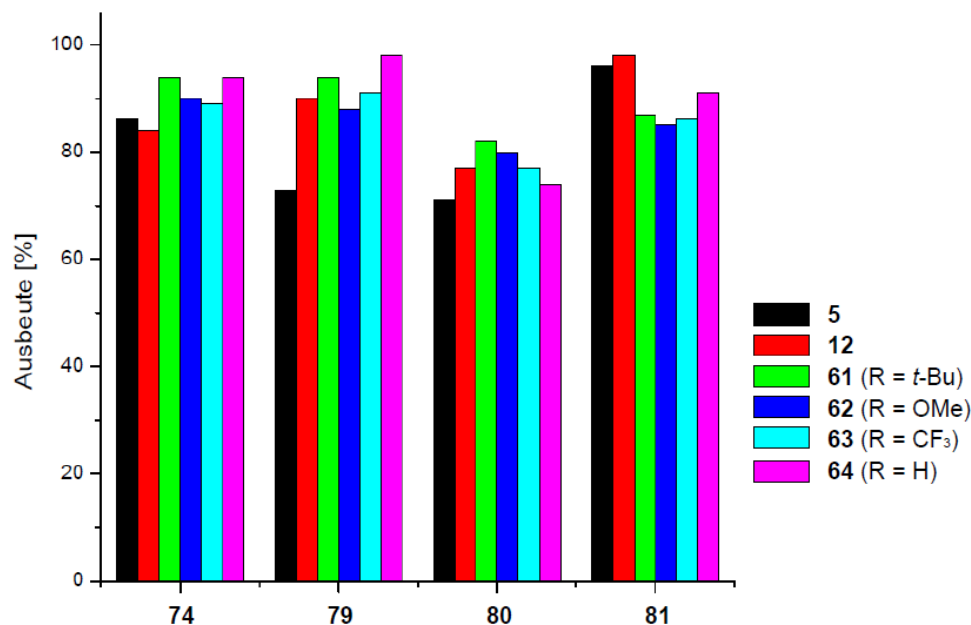
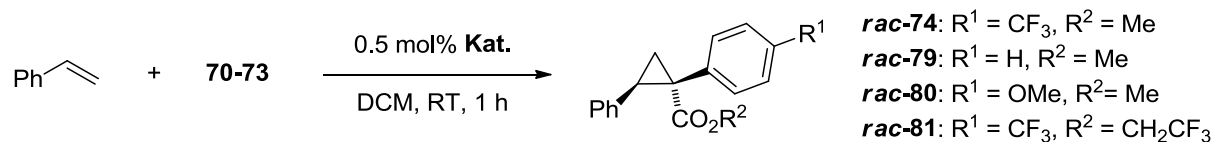
**Abbildung 13:** Cyclopropanierung von 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (**77**) mit **70** zur Bestimmung der maximalen TON von **5**, **12** und **61-64**. (Reaktionsbedingungen: 1 eq Diazoverbindung **70**, 23.4 eq Substrat **77**, 72 h, RT; relative Stereochemie des Produktes **78** mittels NOE-Experimenten bestimmt; Umsätze mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt).

Zum Vergleich wurde die Effizienz der homoleptischen Komplexe **5** und **12** unter identischen Reaktionsbedingungen untersucht.

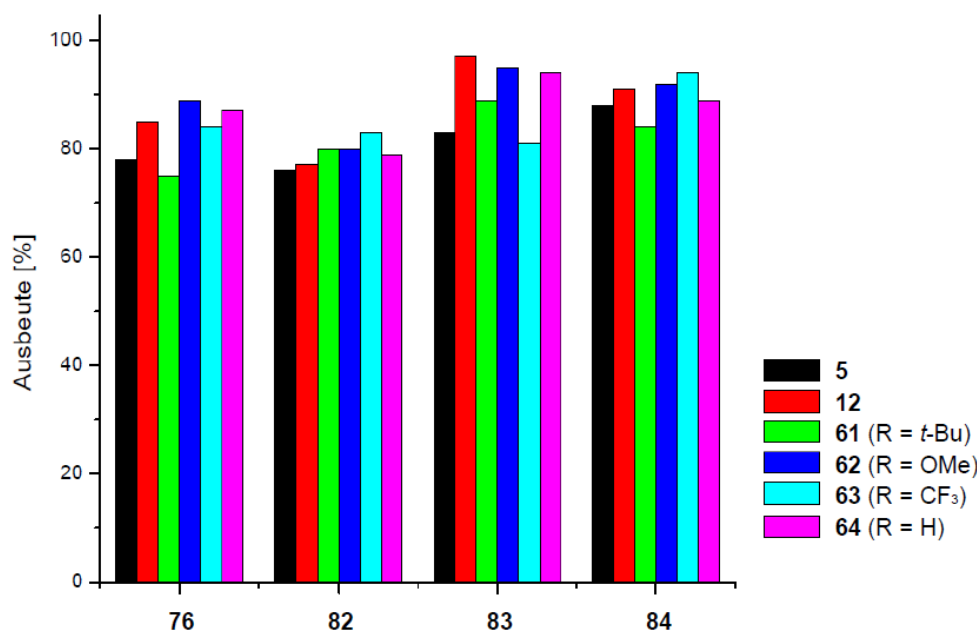
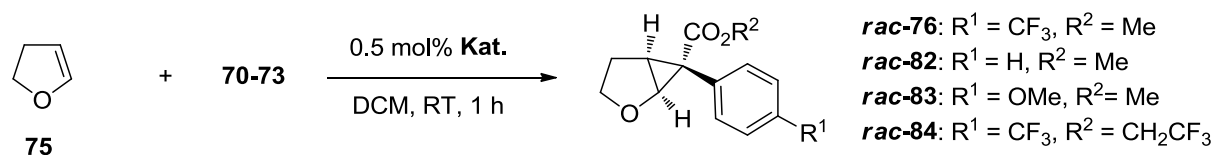
Die resultierenden Graphen zeigen, dass die Katalysatoren **61** und **63** mit einer Katalysatorbeladung von 25  $\mu\text{mol}\%$  einen vollständigen Umsatz (TON von 4.000) erreichten, während die Katalysatoren **62** und **64** eine zweifach größere Katalysatorbeladung (TON von 2.000) zum vollständigen Umsatz benötigten. Der *p*-Trifluormethyl-substituierte Dibenzoat-Komplex **63** und der bekannte Komplex **12** zeigten eine vergleichbare Effizienz. Im Vergleich zu den Katalysatoren **12** und **61-64** wies der *Davies* Katalysator **5** eine größere Effizienz auf. Bei kleinen Katalysatorbeladungen unterscheiden sich die Umsatzzahlen der heteroleptischen Katalysatoren **61-64** stark in ihren Umsatzzahlen. Die Umsätze nahmen in der Reihenfolge von **63** > **61** > **62** > **64** ab. Die daraus folgende unterschiedliche katalytische Effizienz der heteroleptischen Komplexe **61-64** lässt sich nur durch die unterschiedlichen Substituenten der Liganden erklären. Jedoch ist kein Trend bezüglich derer unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften erkennbar.

Die ähnlichen Umsatzzahlen bei der lösungsmittelfreien Cyclopropanierung von 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (**77**) und 2,3-Dihydrofuran (**75**) lassen vermuten, dass diese auf die Strukturähnlichkeiten der beiden Substrate zurück zu führen sind. Weiterhin wurde beobachtet, dass die Cyclopropanierung des 3,4-Dihydro-2*H*-pyrans (**77**) in Dichlormethan eine TON von 2.800 und ohne Lösungsmittel eine TON von 1.600 bei einer Katalysatorbeladung von je 25  $\mu\text{mol}\%$  erreichte. Ebenso verlief die des 2,3-Dihydrofurans (**75**) in Dichlormethan effizienter als ohne Lösungsmittel (vgl. Tabelle 6).

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Substituenten der Diazoverbindung auf die Cyclopropanierungsreaktion von Styrol als auch die von 2,3-Dihydrofuran (**75**) mit den heteroleptischen Komplexen **61-64** und den homoleptischen Katalysatoren **5** und **12** untersucht (Abbildung 14, Abbildung 15). Hierfür wurde 0.5 mol% des jeweiligen Katalysators verwendet und mit Styrol bzw. 2,3-Dihydrofuran (**75**) in Dichlormethan vorgelegt. Die einzelnen in Dichlormethan gelösten Diazoverbindungen **70-73** (vgl. Schema 13) wurden mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zu der jeweiligen dimeren Rhodium(II)-Lösung zugetropft. Mit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte wiederum festgestellt werden, dass sich bei den jeweiligen Cyclopropanierungsreaktionen jeweils nur ein Diastereomer gebildet hatte.<sup>[32, 65]</sup> Die relative Stereochemie der Produkte **76**, **81**, **82** und **84** wurden mit Hilfe von NOE-Experimenten ermittelt.



**Abbildung 14:** Cyclopropanierung von Styrol mit verschiedenen Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen **70-73**, katalysiert jeweils durch **5**, **12** und **61-64**.



**Abbildung 15:** Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) mit verschiedenen Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen **70-73**, katalysiert jeweils durch **5**, **12** und **61-64**.

Die Reaktionen der beiden Substrate, Styrol bzw. 2,3-Dihydrofuran (**75**), mit den jeweiligen Diazoverbindungen **70-73** verliefen mit einer hohen Diastereoselektivität zu Gunsten der entsprechenden *anti*-Cyclopropane **74**, **79-81** bzw. **76**, **79-84**. Damit zeigt sich, dass die unterschiedlichen Substituenten der Liganden der heteroleptischen Katalysatoren **61-64**, als auch die verschiedenen Akzeptor/Donor-Substituenten der Diazoverbindungen **70-73**, keinen Einfluss auf die Diastereoselektivität der jeweiligen Cyclopropane ausüben.

Weiter zeigen die Abbildungen 14 und 15, dass die heteroleptischen Komplexe **61-64** ähnliche Ausbeuten wie die kommerziell erhältlichen homoleptischen Komplexe **5** und **12** erzielten. Die verschiedenen Substituenten der Liganden der Katalysatoren **61-64**, wie auch die der Diazoverbindungen **70-73**, wirken sich kaum auf die Ausbeuten der einzelnen Cyclopropane **74**, **79-81** bzw. **76**, **79-84** aus.

Dennoch kann festgestellt werden, dass die Ausbeuten des *p*-Methoxy-Derivats **80** bei der Reaktion von Styrol mit den verschiedenen Katalysatoren, im Vergleich zu den Ausbeuten der anderen Cyclopropane, am geringsten ausfallen (Abbildung 14). Die niedrigeren Ausbeuten können in der geringeren Reaktivität des *p*-Methoxyphenyl-Carbenoids begründet sein.

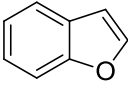
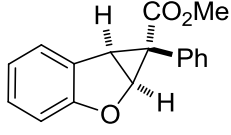
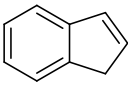
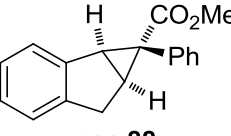
Vergleicht man die Cyclopropanierungsreaktion von Styrol mit der Methylester-substituierten Diazoverbindung **70** mit der der 2,2,2-Trifluorethylester-substituierten Diazoverbindung **73**, lässt sich feststellen, dass die homoleptischen Komplexe **5** und **12** die 2,2,2-Trifluorethylester-substituierten Derivate **81** in höheren Ausbeuten lieferten als die Methylester-substituierten-Derivate **74**. Der entgegengesetzte Trend wurde mit den heteroleptischen Komplexen **61-64** beobachtet (Abbildung 14).

Des Weiteren war festzustellen, dass in der Cyclopropanierungsreaktion von Styrol und von 2,3-Dihydrofuran (**75**) mit den heteroleptischen Katalysatoren **61-64** die verschiedenen Substituenten der Diazoverbindungen **70-73** (vgl. Schema 13) einen entgegengesetzter Trend aufwiesen: Bei Styrol nahmen die Ausbeuten in einem Bereich von 74-98 % in der Reihe der eingesetzten Diazoverbindungen von  $72 < 73 < 70 \leq 71$  und bei 2,3-Dihydrofuran (**75**) von  $71 < 70 < 73 \leq 72$  in einem Bereich von 71-95 % zu (Abbildung 14, Abbildung 15).

Zusammenfassend konnte kein systematischer Einfluss, sowohl der unterschiedlichen Substituenten der Diazoverbindungen als auch der Substituenten der Liganden der Katalysatoren **61-64**, auf den Reaktionsausgang bei den untersuchten Cyclopropanierungsreaktionen beobachtet werden.

Die heteroleptischen Katalysatoren **61-64** wurden in weiteren Cyclopropanierungsreaktionen mit den bicyclischen Substraten **85** und **86** mit der Diazoverbindung **71** untersucht (Tabelle 7). Zur Einschätzung der Ergebnisse wurden die Cyclopropanierungsreaktionen ebenfalls mit den käuflichen homoleptischen Katalysatoren **5** und **12** durchgeführt. Hierbei wurden die Katalysatoren mit den jeweiligen Substraten in *n*-Hexan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde die Diazoverbindung **71**, gelöst in *n*-Hexan, über eine Stunde mit einer Spritzpumpe bei Raumtemperatur zugetropft und eine weitere Stunde gerührt.

**Tabelle 7:** Cyclopropanierungsreaktionen von **85** bzw. **86** mit **71** und den Katalysatoren **5**, **12** und **61-64**.

Eintrag	Substrat	Kat.	R <sup>[a]</sup>	Ausbeute [%]	Produkt <sup>[b]</sup>	
1		<b>5</b>		77		
2		<b>12</b>		53		
3	 <b>85</b>	<b>61</b>	<i>t</i> -Bu	60	 <i>rac</i> - <b>87</b>	
4		<b>62</b>	OMe	75		
5		<b>63</b>	CF <sub>3</sub>	64		
6		<b>64</b>	H	64		
7		<b>5</b>		85		
8		<b>12</b>		78		
9	 <b>86</b>	<b>61</b>	<i>t</i> -Bu	80	 <i>rac</i> - <b>88</b>	
10		<b>62</b>	OMe	80		
11		<b>63</b>	CF <sub>3</sub>	74		
12		<b>64</b>	H	76		

Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% Kat., 1 eq Diazoverbindung **71**, 5 eq Substrat **85** bzw. **86**, *n*-Hexan (0.2 M), RT, 1 h; <sup>[a]</sup> Substituenten der Kat.; <sup>[b]</sup> relative Stereochemie mittels NOE-Experimenten bestimmt.

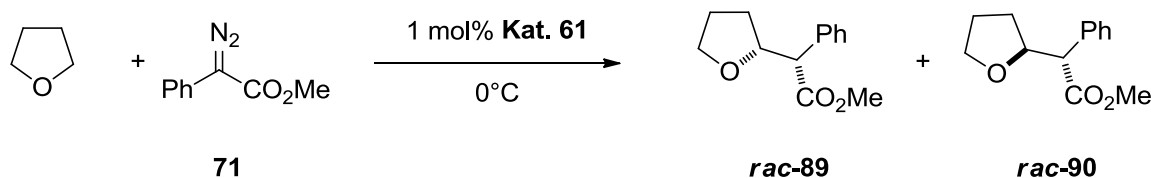
Unter diesen Reaktionsbedingungen waren die heteroleptischen Katalysatoren **61-64** bei der Darstellung der Cyclopropane **87** und **88** ähnlich effektiv wie die bekannten homoleptischen Katalysatoren **5** und **12** (Tabelle 7, Einträge 1-12). Die Reaktionen mit der Diazoverbindung **71** verliefen ebenfalls hoch diastereoselektiv und die *anti*-Cyclopropane **87** und **88** konnten in guten Ausbeuten von 60-85 % erhalten werden. Da die Komplexe **61-64** ähnliche Ergebnisse lieferten, haben die verschiedenen Substituenten der Dibenzoat-Komplexe kaum einen Einfluss auf die Reaktion.

## 1.4 Untersuchung der Komplexe **61-64** in intermolekularen C–H Insertionsreaktionen

Neben den beschriebenen Untersuchungen zu den intermolekularen Cyclopropanierungsreaktionen wurden die Komplexe **61-64** hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in intermolekularen C–H Insertionsreaktionen mit der Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindung **71** untersucht. Zuerst wurden die Komplexe **61-64** in der synthetisch interessanten C–H Insertionsreaktion des Tetrahydrofurans mit der Diazoverbindung **71** getestet<sup>[66]</sup> und diese mit den bekannten Dirhodium(II)-Katalysatoren, Rh<sub>2</sub>(*S*-DOSP)<sub>4</sub> (**5**) und Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> (**12**), verglichen. Die C–H Insertion in Tetrahydrofuran mit der Diazoverbindung **71** führte zu einer Mischung der Diastereomere **89** und **90**, wobei das *syn*-Isomer **89** bevorzugt gebildet wurde (Tabelle 8).

Zunächst wurden Optimierungsarbeiten zu dieser Reaktion durchgeführt, um geeignete Reaktionsbedingungen aufzufinden. Dabei wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Reaktion untersucht (Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Lösungsmiteleinfluss der C–H Insertion in THF mit **71**, katalysiert durch **61**.



Eintrag	LM	Methode <sup>[a]</sup>	Zeit [h]	89:90 <sup>[b]</sup>	Ausbeute [%] <sup>[c]</sup>
1	DCM	A	18	5.0:1	30
2	Hexan	A	18	5.1:1	43
3	Toluol	A	18	4.6:1	45
4	PhCl	A	18	4.2:1	35
5	THF	A	20	5.0:1	73
6	THF	B	12	5.3:1	85

Reaktionsbedingungen: 1 eq Diazoverbindung **71**, 10 eq THF, LM (0.1 M); <sup>[a]</sup> Methode A: Zutropf-Methode: 1 eq Diazoverbindung **71** in LM (0.1 M) wurde über 1 h mit einer Spritzpumpe zu der Substrat-Dirhodium(II)-Lösung in LM (0.43 M) zugetropft; Methode B: Eintopf-Verfahren: 1 eq Diazoverbindung **71**, THF (0.1 M); <sup>[b]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>[c]</sup> bestimmt mittels GC/MS mit *n*-Dodecan als interner Standard.

Hierbei wurde die C–H Insertionsreaktion mit zehn Äquivalenten Tetrahydrofuran in Bezug auf die Diazoverbindung **71** in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit 1 mol% des Komplexes **61** durchgeführt, wobei die Lösung der Diazoverbindung **71** langsam der Substrat-Dirhodium(II)-Lösung bei 0 °C zugetropft wurde (Methode A).

Bei der Verwendung von Dichlormethan bzw. Chlorbenzol wurden mäßige Ausbeuten erzielt (Tabelle 8, Einträge 1, 4), während mit unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan bzw. Toluol, die Produkte **89** und **90** in einer höheren Ausbeute erhalten wurden (Einträge 2, 3). Des Weiteren konnten durch die verschiedenen Lösungsmittel die Diastereomerenverhältnisse geringfügig beeinflusst werden. Die aliphatischen Lösungsmittel lieferten höhere Diastereomerenverhältnisse zu Gunsten des *syn*-Produktes **89** als die aromatischen (Einträge 1-4). Weiterhin wurde Tetrahydrofuran in großem Überschuss eingesetzt (Eintrag 5). Die Produkte **89** und **90** konnten unter diesen Bedingungen in höheren Ausbeuten von 73 % mit einer Diastereomerenverhältnis von 5:1 erhalten werden. Tetrahydrofuran erwies sich somit als das bessere Lösungsmittel.

Im Gegensatz zu der Standardmethode **A**<sup>[5a, 67]</sup> wurde auch eine Eintopf-Reaktion (Methode **B**) in Tetrahydrofuran bei 0 °C durchgeführt (Eintrag 6). Im direkten Vergleich der beiden Varianten hat sich die Methode **B** als besser geeignet herausgestellt, da die Ausbeute um 12 % gesteigert, die Reaktionszeit um acht Stunden verringert und zusätzlich eine geringe Erhöhung des Diastereomerenverhältnisses beobachtet wurde (Tabelle 8, Eintrag 6 im Vergleich zu Eintrag 5).

Zur weiteren Optimierung der Methoden **A** und **B** sollte der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht werden. Dazu wurde die Reaktion in Tetrahydrofuran bei 50 °C, 25 °C, 0 °C und -50 °C durchgeführt (Tabelle 9).

**Tabelle 9:** Temperatureinfluss auf die C–H Insertion in THF mit **71** und dem Katalysator **61** bei den Methoden **A** und **B**.

Eintrag	T [°C]	Zeit [h]		89:90 <sup>[a]</sup>		Ausbeute [%] <sup>[b]</sup>	
		A	B	A	B	A	B
1	<b>0</b>	20	12	5.0:1	5.3:1	73	85
2	<b>25</b>	3	4	5.3:1	5.2:1	71	80
3	<b>50</b>	0.25	0.20	4.2:1	4.3:1	5	6
4	<b>-50</b>	20	12	5.3:1	4.9:1	55	24

Methode **A**: Zutropf-Methode: 1 eq Diazoverbindung **71** in THF (0.1 M) wurde über 1 h mit einer Spritzpumpe zu der dimeren Rh(II)-Lösung (1 mol% **61**) in THF (0.43 M) zugetropft; Methode **B**: Eintopf-Verfahren: 1 eq Diazoverbindung **71**, 1 mol% **61**, THF (0.1 M); <sup>[a]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>[b]</sup> bestimmt mittels GC/MS mit *n*-Dodecan als interner Standard; Messwerte des Eintrags 1 aus der Tabelle 8.

Bei der Methode **A** konnte durch die Erhöhung der Temperatur von 0 °C auf 25 °C die Reaktionszeit um 17 Stunden verkürzt werden. Die Ausbeute blieb nahezu unverändert (Tabelle 9, Einträge 1, 2). Im Gegensatz dazu lieferte die Erhöhung der Temperatur von 0 °C auf 25 °C bei der Eintopf-Reaktion (**B**) eine um 5 % verminderte Ausbeute und eine



Verkürzung der Reaktionszeit um acht Stunden (Eintrag 1, 2). Bei der Erhöhung der Temperatur auf 50 °C waren bei beiden Methoden **A** und **B** die Ausbeuten am geringsten (5-6 %) und das Diastereomerenverhältnis verringerte sich von ca. 5:1 auf ca. 4:1 (Eintrag 3). Eine Verminderung der Temperatur auf -50 °C ergaben Ausbeuten von 55 % bzw. 24 % für die Methoden **A** bzw. **B** (Eintrag 4).

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Methoden **A** und **B** den Reaktionsausgang beeinflussen. Gegenüber der herkömmlichen Zutropf-Methode **A** erwies sich die C–H Insertion nach dem Eintopf-Verfahren (Methode **B**) bei 0 °C mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol% des Katalysators **61** in Tetrahydrofuran am besten geeignet (Tabelle 9, Eintrag 1).

Die anderen *cis*-Komplexe **62-64** wurden als Katalysatoren in der C–H Insertion mit dieser Eintopf-Methode **B** bei 0°C eingesetzt. Die optimierte Zutropf-Methode **A** wurde zusätzlich angewandt (Tabelle 9, Eintrag 2), um bei beiden Verfahren die mit den verschiedenen Katalysatoren erzielten Ausbeuten und Diastereoselektivitäten vergleichen zu können (Tabelle 10).

**Tabelle 10:** C–H Insertion in THF mit **71**, katalysiert durch die Komplexe **5**, **12** und **61-64** bei den Methoden **A** und **B**.

Eintrag	Kat.	R <sup>[a]</sup>	Zeit [h]		89:90 <sup>[b]</sup>		Ausbeute [%] <sup>[c]</sup>	
			A	B	A	B	A	B
1	<b>5</b>		1	4	2.7:1	3.0:1	60	24
2	<b>12</b>		2	12	4.2:1	4.4:1	40	35
3	<b>61</b>	<i>t</i> -Bu	3	12	5.3:1	5.3:1	71	85
4	<b>62</b>	OMe	3	12	4.7:1	4.9:1	26	33
5	<b>63</b>	CF <sub>3</sub>	2	6	4.2:1	4.5:1	25	32
6	<b>64</b>	H	9	12	4.8:1	5.0:1	73	77

Methode **A**: Zutropf-Methode: 1 eq Diazoverbindung **71** in Lösungsmittel (0.1 M) wurde 1 h bei RT mit einer Spritzpumpe zu der dimeren Rh(II)-Lösung (1 mol%) in THF (0.43 M) zugetropft; Methode **B**: Eintopf-Verfahren: 1 eq Diazoverbindung **71**, 1 mol% Kat., THF (0.1 M), 0 °C; <sup>[a]</sup> Substituenten der Kat.; <sup>[b]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>[c]</sup> bestimmt mittels GC/MS mit *n*-Dodecan als interner Standard.

Für die C–H Funktionalisierung von Tetrahydrofuran mit **71** und dem bekannten Katalysator Rh<sub>2</sub>(*S*-DOSP)<sub>4</sub> (**5**) wurden nach der klassischen Methode des Zutropfens (**A**) die Insertionsprodukte **89** und **90** in guter Ausbeute von 60 % und einer Diastereoselektivität von 2.7:1 erhalten (Tabelle 10, Eintrag 1). Dieses Ergebnis stimmt mit den in der Literatur berichteten Werten überein.<sup>[66, 68]</sup> Im Gegensatz dazu verringerte sich beim Eintopf-Verfahren (**B**) die Ausbeute um 36 % auf 24 % (Eintrag 1). Die C–H Insertion von Tetrahydrofuran mit

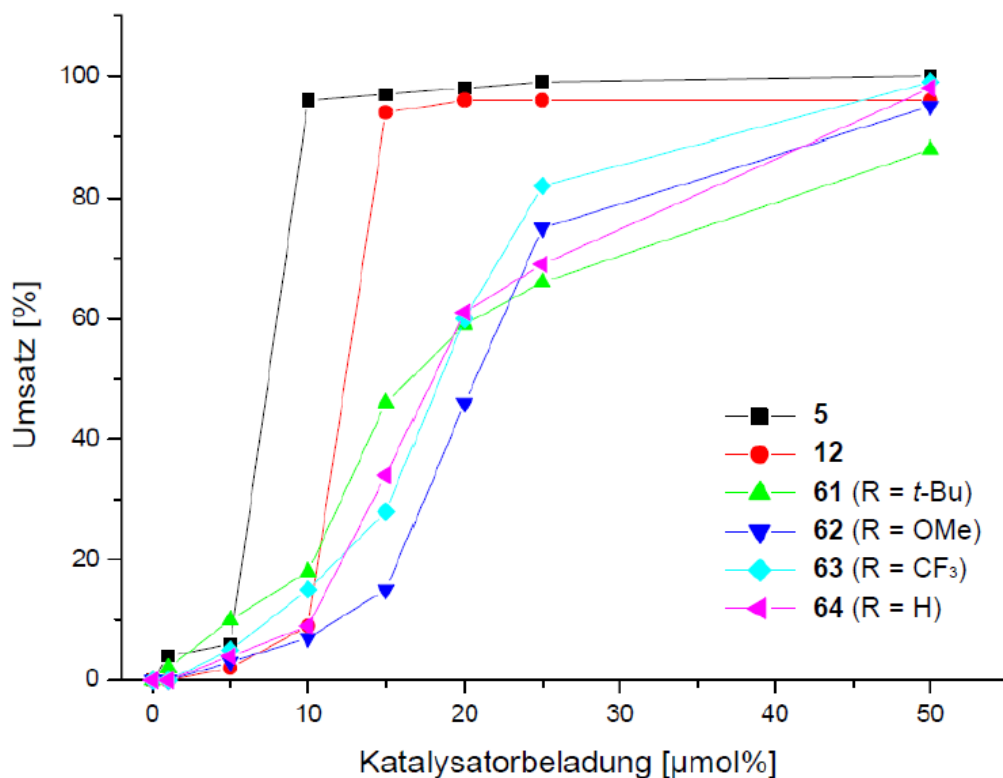
dem käuflich erhältlichen  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (**12**) als Katalysator ergab unter Zutropfen der Diazoverbindung **71** eine Ausbeute von 40 % mit einem Diastereomerenverhältnis von 4.2:1, während das Eintopf-Verfahren eine geringere Ausbeute und ein nahezu gleiches Diastereomerenverhältnis der Insertionsprodukte **89** und **90** lieferte (Eintrag 2).

Innerhalb der Reihe der heteroleptischen Komplexe **61-64** konnten große Schwankungen bezüglich der erzielten Ausbeuten festgestellt werden. Die Reaktionen, katalysiert durch *p*-Methoxy- und *p*-Trifluormethyl-substituierte Dibenzoat-Komplexe **62** und **63** als Katalysatoren, lieferten die C–H Insertionsprodukte **89** und **90** in Ausbeuten von 25-33 % (Einträge 4, 5), während mit den Katalysatoren **61** und **64** die Produkte in Ausbeuten von 71-85 % erhalten wurden (Einträge 3, 6).

Bei Verwendung der *cisoiden* Komplexe **61-64** als Katalysatoren war das Eintopf-Verfahren **B** in allen Fällen, aufgrund höherer Ausbeuten und geringfügig besserer Diastereomerenverhältnisse, trotz längerer Reaktionszeiten, besser geeignet als die Zutropf-Methode **A** (Einträge 3-6). Dagegen ist die Zutropf-Methode **A** das beste Verfahren mit den bekannten homoleptischen Komplexen **5** und **12** als Katalysatoren (Einträge 1, 2). Mit den synthetisierten *cisoiden* Dibenzoat-Komplexen **61-64** wurden in der Regel bessere Diastereomerenverhältnisse erhalten als mit den bekannten homoleptischen Komplexen **5** und **12** (Einträge 1-6).

Innherhalb der Reihe der heteroleptischen Komplexe **61-64** variierten die Diastereomerenverhältnisse geringfügig. Es konnte trotzdem festgestellt werden, dass beim Katalysator **63** mit einem elektronenarmen Substituenten, das Diastereomerenverhältnis am geringsten war. Dies könnte durch die höhere Reaktivität des Carbenoids und damit durch die geringere Selektivität der Reaktion begründet sein (Eintrag 5). Im Gegensatz dazu erzielte der *tert*-Butyl-substituierte Dibenzoat-Komplex **61** ein Diastereomerenverhältnis von 5.3:1 und die bis *dato* beste Ausbeute von 85 % der Produkte **89** und **90** in der dirhodium(II)-katalysierten C–H Insertion (Eintrag 3). Ein heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplex, mit nicht-verbrückenden Tropolon-Liganden, zeigte bei einer höheren Katalysatorbeladung von 2 mol% die beste Selektivität von 7:1, aber eine deutlich schlechtere Ausbeute von 45 %.<sup>[34]</sup>

Um die Effizienz der heteroleptischen Komplexe **61-64** in der C–H Insertion in THF mit **71** einzuschätzen, wurden die Katalysatorbeladungen der jeweiligen Katalysatoren zwischen 50  $\mu\text{mol}\%$  und 5  $\mu\text{mol}\%$  variiert und 43 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter identischen Reaktionsbedingungen wurden zum Vergleich ebenfalls die bekannten Katalysatoren **5** und **12** benutzt (Abbildung 16).

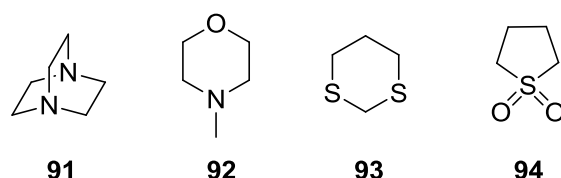


**Abbildung 16:** C–H Insertion in THF mit **71** zur Bestimmung der maximalen TON von **5**, **12** und **61-64**; (Reaktionsbedingungen: 1 eq **71**, THF (0.1 M), 43 h, RT; Umsätze mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt).

Die resultierenden Graphen zeigen, dass die Komplexe **61-64**, selbst mit einer Katalysatorbeladung von 50 µmol%, einen nahezu vollständigen Umsatz erreichten. Eine weitere Erniedrigung der Katalysatorbeladung von 50 µmol% bis 5 µmol% der Komplexe **61-64** führte zu einer deutlichen Abnahme der Umsätze. Die bekannten homoleptischen Komplexe **5** und **12** setzten bei geringer Katalysatorbeladung die Reaktion effektiver um als die heteroleptischen Komplexe **61-64**. Die homoleptischen Katalysatoren **5** und **12** konnten bereits mit einer Katalysatorbeladung von 10 bzw. 15 µmol% einen nahezu vollständigen Umsatz erzielen. Diese Beladung stellt eine erhebliche Verbesserung gegenüber der bisher publizierten Katalysatorbeladung von 1 mol% dar.<sup>[66]</sup>

Des Weiteren wurde der Einfluss der Substrate mit verschiedenen Heteroatomen und der der Substrate mit einfach oder zweifach aktivierten C–H Bindungen in intermolekularen dirhodium(II)-katalysierten C–H Insertionsreaktionen untersucht.

Bei den C–H Insertionsreaktionen der Diazoverbindung **71** mit den jeweiligen neuen Substraten **91-94** und dem Katalysator **61** mit je einer Katalysatorbeladung von 1 mol% in Dichlormethan wurden keine Umsätze zu den gewünschten Insertionsprodukten beobachtet (Abbildung 17).




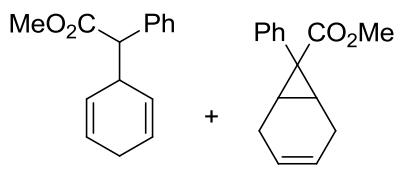

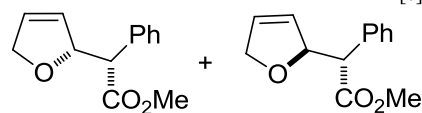

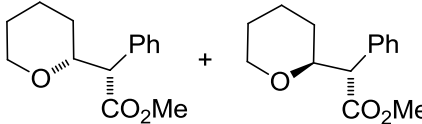
**Abbildung 17:** Versuchte C–H Insertionsreaktionen der Substrate **91-94** mit der Diazoverbindung **71**.

Ein Grund kann sein, dass die axialen Positionen des Katalysators durch die Heteroatome des jeweiligen Substrates koordiniert wurden, also zu einer Deaktivierung des Katalysators führte, und damit eine Carbenoid-Bildung verhindert wurde. Tatsächlich wurde bei der Reaktion von DABCO (**91**) bzw. 4-Methylmorpholin (**92**) mit **71** jeweils ein Farbumschlag von gelb nach rot der Reaktionsmischung beobachtet, was auf die axiale Koordination von Donoratomen an die dimere Rhodiumeinheit hinweist.<sup>[69]</sup>

In den weiteren intermolekularen C–H Insertionsreaktionen konnten die Substrate **95-97** mit der Diazoverbindung **71** unter Einsatz der heteroleptischen Katalysatoren **61-64** zu den jeweiligen Produkten erfolgreich umgesetzt werden (Tabelle 11).

Die C–H Insertion an allylischen Verbindungen mit Donor/Akzeptor-substituierten Carbenoiden sind von synthetischem Interesse, da das resultierende Produkt ein  $\gamma$ ,  $\delta$ -ungesättigter Ester ist. Die C–H Insertionsreaktion stellt also eine Alternative zu der *Claisen*-Umlagerung dar. Im Fall des 1,4-Cyclohexadiens (**95**) ist die C–H Aktivierung gegenüber der Cyclopropanierung durch die zwei allylischen Methylen-Positionen bevorzugt.<sup>[70]</sup> Die C–H Insertion von 1,4-Cyclohexadien (**95**) mit der Diazoverbindung **71**, katalysiert durch die Komplexe **61-64**, fand chemoselektiv an einer der Methylengruppen statt. Die Bildung des Cyclopropanierungsproduktes **99** wurde nicht beobachtet. Nach einer Stunde Reaktionszeit konnte mit dem *p*-Methoxy- bzw. dem *p-tert*-Butyl- substituierten Dibenzoat-Komplex **61** bzw. **62** als Katalysatoren das Insertionsprodukt **98** in einer Ausbeute von 52 % bzw. 49 % erhalten werden (Tabelle 11, Einträge 3, 4). Die Komplexe **63** und **64** lieferten die Verbindung **98** in höheren Ausbeuten von 63-73 %, die denen der homoleptischen Komplexe **5** und **12** ähnlich sind (Einträge 1, 2, 5, 6). Die C–H Aktivierung von 1,4-Cyclohexadien (**95**) mit  $\alpha$ -Aryldiazoacetaten wird zur Synthese verschiedener Pharmazeutika angewandt.<sup>[71]</sup>

Tabelle 11: C–H Insertion von **95-97** mit **71** und den Katalysatoren **5**, **12** und **61-64**.

Eintrag	Substrat	Kat.	R <sup>[a]</sup>	Ausbeute [%]	Produkt
<b>98:99<sup>[b]</sup></b>					
1		<b>5</b>		>98:2	74
2		<b>12</b>		>98:2	80
3		<b>61</b>	<i>t</i> -Bu	>98:2	52
4		<b>62</b>	OMe	>98:2	49
5		<b>63</b>	CF <sub>3</sub>	>98:2	63
6		<b>64</b>	H	>98:2	73
<b>rac-98</b> + <b>rac-99</b>					
					
<b>d. r.<sup>[b]</sup></b>					
7		<b>5</b>		1.4:1	69
8		<b>12</b>		1.8:1	78
9		<b>61</b>	<i>t</i> -Bu	1.5:1	71
10		<b>62</b>	OMe	1.8:1	75
11		<b>63</b>	CF <sub>3</sub>	1.5:1	79
12		<b>64</b>	H	1.5:1	76
<b>rac-100</b> + <b>rac-101</b>					
					
<b>102:103<sup>[b]</sup></b>					
13		<b>5</b>		1.5:1	26
14		<b>12</b>		8.3:1	27
15		<b>61</b>	<i>t</i> -Bu	7.9:1	31
16		<b>62</b>	OMe	7.2:1	28
17		<b>63</b>	CF <sub>3</sub>	5.8:1	27
18		<b>64</b>	H	7.4:1	32
<b>rac-102</b> + <b>rac-103</b>					
					

Reaktionsbedingungen: 1 mol% Kat., 1 eq Diazoverbindung **71**, 5 eq Substrat **95-97**, *n*-Hexan (0.2 M), RT, 1 h; <sup>[a]</sup> Substituenten der Kat.; <sup>[b]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, <sup>[c]</sup> relative Konfiguration des Hauptproduktes wurde nicht bestimmt.

Die Umsetzung von 2,5-Dihydrofuran (**96**) mit der Diazoverbindung **71** verlief ebenfalls hoch chemoselektiv zu Gunsten der C–H Insertion, da die C–H Bindung, sowohl durch das Sauerstoffatom in  $\alpha$ -Position als auch durch Hyperkonjugation mit der benachbarten  $\pi$ -Bindung, aktiviert ist. Allerdings wurde in der C–H Insertionsreaktion eine geringe Diastereoselektivität bei **100** und **101** beobachtet (Tabelle 11, Einträge 7-12). Die Komplexe **61-64** lieferten die Insertionsprodukte **100** und **101** in Ausbeuten von 71-79 %, was sich im Bereich der Ergebnisse der homoleptischen Katalysatoren **5** und **12** bewegt.

Des Weiteren wurde Tetrahydro-2*H*-pyran (**97**) als Substrat in der C–H Insertionsreaktion eingesetzt. Einerseits weil eine Strukturähnlichkeit zum Tetrahydrofuran vorhanden ist und andererseits weil das C–H Insertionsprodukt, das Methylphenidat, ein Sauerstoff-Analogon zu

Ritalin ist, das die Neurotransmitter, Dopamin und Serotonin, inhibiert.<sup>[72]</sup> Die C–H Funktionalisierung wird in  $\alpha$ -Position zu dem Sauerstoffatom bevorzugt, da die aufgebaute positive Ladung des benachbarten Kohlenstoffatoms durch die Sauerstofffunktionalität während des C–H Insertionsschrittes stabilisiert wird. Es wurden ebenfalls zwei Diastereomere **102** und **103** erhalten, wobei das *syn*-Insertionsprodukt **102** bevorzugt gebildet wurde. Der *tert*-Butyl-substituierte Dibenzoat-Komplex **61** erzielte innerhalb der Dibenzoat-Komplexe **61-64** das beste Diastereomerenverhältnis von 7.9:1 (Tabelle 11, Eintrag 15). Der *p*-Trifluormethyl-substituierte Dibenzoat-Komplex **63** erreichte, wie bei der C–H Insertion von Tetrahydrofuran, eine geringere Diastereoselektivität von 5.8:1 (Eintrag 17). Im Vergleich dazu zeigte der *Davies* Katalysator **5** eine deutlich geringere Diastereoselektivität von nur 1.5:1 (Eintrag 13). Der bekannte homoleptische Katalysator **12** erzielte eine ähnliche Diastereoselektivität wie der Katalysator **61** (Eintrag 14). Die Katalysatoren **61-64** lieferten die C–H Insertionsprodukte **102** und **103** in Ausbeuten von 26-32 %, die im Bereich der Ausbeuten der homoleptischen Katalysatoren **5** und **12** sind (Einträge 13-18).

Es lässt sich weiterhin feststellen, dass die C–H Insertionsreaktionen von Substraten mit einfach aktivierten C–H Bindungen, wie z. B. Tetrahydrofuran bzw. Tetrahydro-2*H*-pyran (**97**), höhere Diastereoselektivitäten und geringere Ausbeuten der Insertionsprodukte als die von Substraten mit zweifach aktivierten C–H Bindungen, z. B. 2,5-Dihydrofuran (**96**), erzielten.

Die substituierten Dibenzoat-Liganden in den neu entwickelten dimeren Rh(II)-Komplexen **61-64** führten in den jeweiligen C–H Insertionsreaktionen, ebenso wie in den Cyclopropanierungsreaktionen (s. Kapitel 1.3), nur zu geringfügig abweichenden Diastereoselektivitäten und Ausbeuten (Tabelle 11, Einträge 1-18), so dass kaum eine Struktur/Aktivitätsbeziehung feststellbar war.

## 1.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vier neuen heteroleptischen Dirhodium(II)-Katalysatoren **61-64**, mit jeweils einem tetradentaten Dicarboxylat-Liganden als Templat und zwei bidentaten Acetat-Liganden, die sich jeweils im Substitutionsmuster in *para*-Stellung unterscheiden, wurden nach einer effizienten Syntheseroute erfolgreich dargestellt und charakterisiert.

Diese heteroleptischen Komplexe **61-64** wurden als Katalysatoren in intermolekularen Cyclopropanierungsreaktionen mit verschiedenen Substraten und unterschiedlich substituierten Diazoverbindungen erfolgreich eingesetzt und zeigten vergleichbare Ergebnisse wie die käuflich erhältlichen homoleptischen Komplexe **5** und **12**. Studien zur Katalysatorbeladung für die lösungsmittelfreie Cyclopropanierung von Styrol, 2,3-Dihydrofuran (**75**) bzw. 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (**77**) mit der Diazoverbindung **70** wurden mit den heteroleptischen Katalysatoren **61-64** und den bekannten homoleptischen Katalysatoren **5** und **12** durchgeführt. Bis zu einer Katalysatorbeladung von 5  $\mu\text{mol}\%$  (TON von 20.000) der Katalysatoren **61-64** konnten exzellente Ausbeuten bei der Cyclopropanierung von Styrol erreicht werden. Innerhalb der Komplexe **61-64** erzielte der Katalysator **61** die höchste Umsatzzahl von 33.333 und sehr gute Ausbeuten. Die heteroleptischen Katalysatoren **61-64** erreichten bei der Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) bzw. 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (**77**) Umsatzzahlen zwischen 2.000-4.000. Bei diesen Untersuchungen war der homoleptische Katalysator **5** am effizientesten.

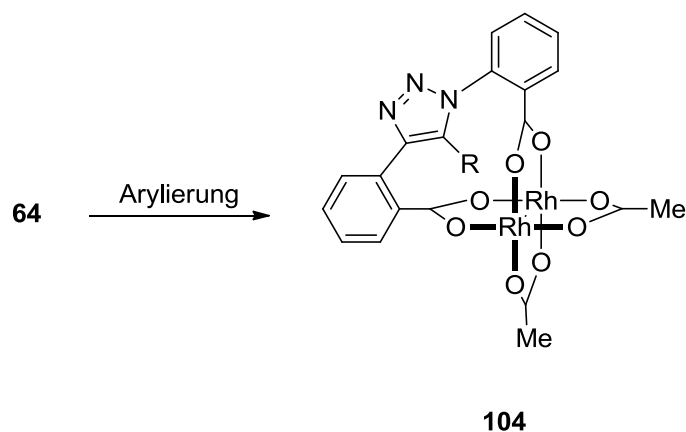
Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Cyclopropanierung von Styrol lösungsmittelfrei effizienter war als in Dichlormethan, wohingegen die Reaktion mit 2,3-Dihydrofuran (**75**) und 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (**77**) in Dichlormethan besser verliefen. Mit einer Katalysatorbeladung von nur 5  $\mu\text{mol}\%$  des Katalysators **64** wurden bei der Reaktion von 2,3-Dihydrofuran (**75**) in Dichlormethan sehr gute Ausbeuten erhalten.

Im Vergleich zu den niedrigen Diastereoselektivitäten mit einem Akzeptor-substituierten Carbenoid wurden mit Donor/Akzeptor-substituierten Carbenoiden bei der Cyclopropanierung von Styrol hohe Diastereoselektivitäten erreicht. Der Einfluss der verschiedenen synthetisierten Akzeptor/Donor-substituierten Diazoverbindungen **70-73** und der Substituenten der Dibenzoat-Komplexe **61-64** hat sich auf den Reaktionsausgang bei Cyclopropanierungsreaktionen als nicht besonders groß herausgestellt.

Die heteroleptischen Katalysatoren **61-64** konnten erfolgreich in intermolekularen C–H Insertionsreaktionen verschiedener Substrate mit der Diazoverbindung **71** eingesetzt werden. Mit der entwickelten Eintopf-Methode zeigte der Katalysator **61** bei 0 °C eine

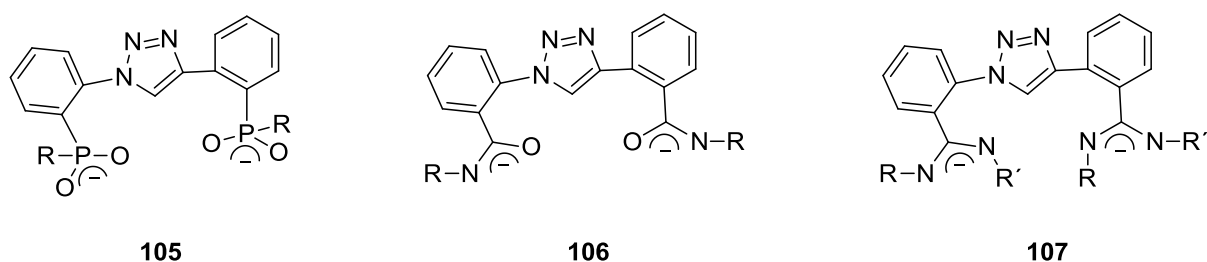
Diastereoselektivität von 5.3:1 zu Gunsten des *syn*-Produktes und die höchste bisher berichtete Ausbeute für eine dirhodium(II)-katalysierte C–H Insertion von Tetrahydrofuran mit der Diazoverbindung **71**. Effizienzuntersuchungen für diese C–H Insertion ergaben, dass die heteroleptischen Komplexe **61-64** bereits mit einer Katalysatorbeladung von 50  $\mu\text{mol}\%$  einen vollständigen Umsatz erreichten. Die verschiedenen Substituenten der Dibenzoat-Komplexe **61-64** beeinflussten, entgegen der Vermutung, kaum die katalytische Effizienz und die Diastereoselektivitäten in intermolekularen C–H Insertions- als auch in Cyclopropanierungsreaktionen.

Eine Derivatisierung der 1,2,3-Triazoleinheit des Katalysators **64** könnte sich auf dessen Aktivität auswirken und könnte in weiterführenden Arbeiten untersucht werden (Schema 14). Die Derivatisierung könnte beispielsweise mittels einer palladium-katalysierten Arylierung mit Arylchloriden unter Erhitzen erfolgen.<sup>[73]</sup>



**Schema 14:** Derivatisierter Komplex **104** mit R = Aryl.

Neben den Triazolen könnten auch andere Heterocyclen, wie beispielsweise Oxazole oder Tetrazole, als Verbindungseinheit für die verbrückenden Dibenzoate verwendet werden. Des Weiteren könnten tetradentate Liganden-Typen wie z. B. Diphenylphosphate **105**, Dibenzamidate **106** oder Dibenzamidinate **107**, die jeweils verschiedene funktionelle Gruppen besitzen, eingeführt werden, um deren Auswirkung auf die Reaktivität und Selektivität der Katalysatoren in carbenoiden Transformationen zu untersuchen (Abbildung 18).



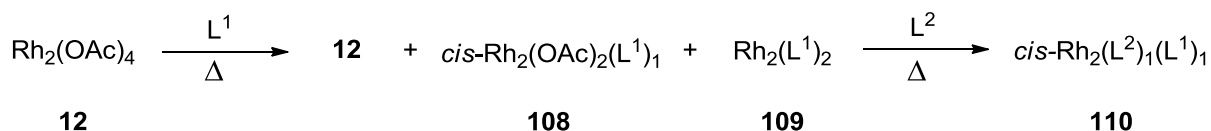
**Abbildung 18:** Mögliche zukünftige Ligandenstrukturen **105-107**.



## 2. Neues Synthesekonzept zur Entwicklung eines neuen heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexes

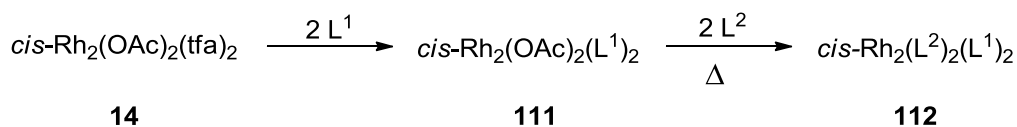
### 2.1 Zielsetzung und Konzept

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit einem neuen effizienten Syntheseweg einen achiralen heteroleptischen dimeren Rh(II)-Komplex vom Typ  $cis\text{-Rh}_2(\text{L}^1)_2(\text{L}^2)_1$  mit gemischten Ligandensystemen ( $\text{L} \neq \text{OAc}$ ) herzustellen. Nur eine geringe Anzahl von unsymmetrischen Komplexen mit  $\text{L} \neq \text{OAc}$  ist bekannt.<sup>[35a, 35f, 57a, 74]</sup> Die Synthese dieser Komplexe wurde am häufigsten, ausgehend von dem als kinetisch inert geltenden  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  Komplex (**12**),<sup>[19, 75]</sup> unter starkem Erhitzen ( $T > 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. In der Arbeitsgruppe von *Steiner*<sup>[57a]</sup> wurde beispielsweise der Komplex **110** mit zwei unterschiedlichen tetradentaten Dicarboxylat-Liganden dargestellt (Schema 15). In der ersten Ligandenaustausch-Reaktion wurde allerdings eine Mischung aus drei Komplexen **12**, **108** und **109** erhalten. Mit dem daraus isolierten Komplex **108** erfolgte der zweite Ligandenaustausch zum gewünschten Komplex **110** mit geringer Gesamtausbeute von 3-15 % über zwei Stufen.



**Schema 15:** Syntheseweg des heteroleptischen *cis*-Dirhodium(II)-Komplexes **110** mit tetradentaten Liganden, ausgehend von  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (**12**) mit  $\text{L} \neq \text{OAc}$ .

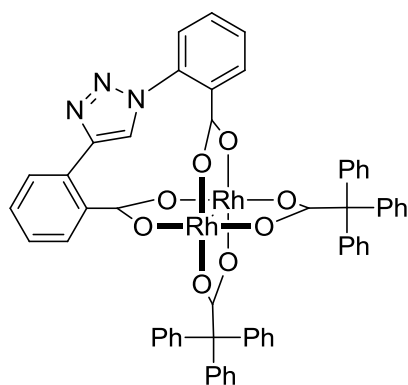
Um einen effizienteren Syntheseweg zur Darstellung dieser Komplexe zu entwickeln, sollten die jeweiligen unterschiedlichen Liganden-Typen selektiv in zwei getrennten Stufen in einer *cisoiden* Anordnung in den Komplex eingefügt werden. Der Plan war, das Konzept der selektiven Ligandenaustausch-Reaktion nach *Corey*<sup>[40]</sup> und *Bear*<sup>[39]</sup> anzuwenden und als Ausgangsverbindung den leicht zugänglichen  $cis\text{-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$  Komplex (**14**) zu wählen (Schema 16).



**Schema 16:** Neuer Syntheseweg zur Darstellung *cisoider* Dirhodium(II)-Komplexen **112** mit  $\text{L} \neq \text{OAc}$ , ausgehend von  $cis\text{-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$  (**14**).

Das Konzept ermöglicht in der ersten Synthesestufe unter milden Reaktionsbedingungen eine selektive Bildung des gewünschten Komplexes vom Typ  $cis\text{-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{L}^1)_2$  **111**. Damit der  $cis\text{-Rh}_2(\text{L}^2)_2(\text{L}^1)_2$ -Komplex **112** sich selektiv bilden kann, sollten die Acetate und der Ligand  $\text{L}^2$  leichter substituiert werden können als der Ligand  $\text{L}^1$ . Mit dieser Synthesestrategie sollten höhere Gesamtausbeuten erreicht werden als mit  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (**12**) als Startmaterial.

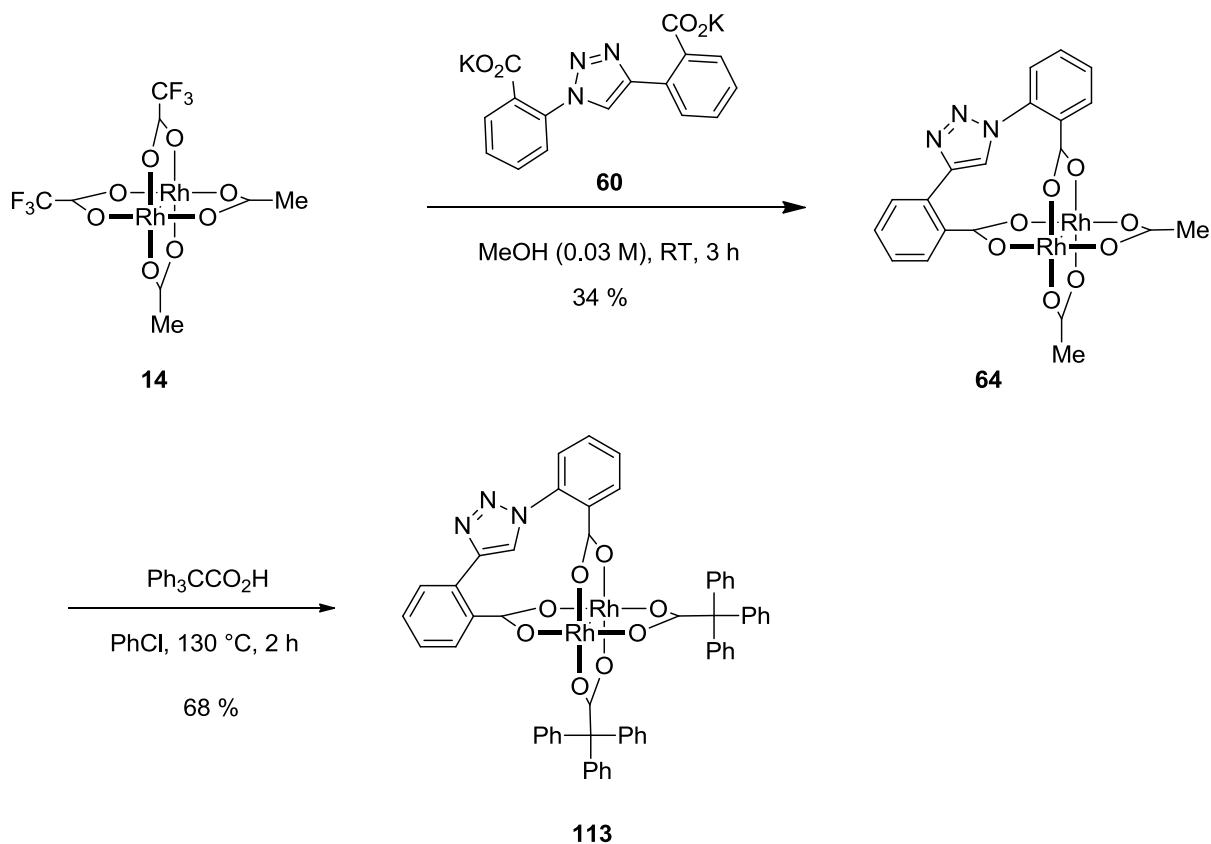
Ziel der Arbeit war es, anhand dieser Synthesemethode, einen achiralen heteroleptischen Komplex **113** mit dem im Kapitel 1 synthetisierten tetradentaten Dicarboxylat-Liganden **60** (vgl. Schema 11) und zwei sterisch anspruchsvollen Triphenylacetat-Liganden (tpa) herzustellen (Abbildung 19). Die Triphenylacetate wurden als Liganden gewählt, da der  $\text{Rh}_2(\text{tpa})_4$  Komplex sich als ein effizienter Katalysator in C–H Insertionsreaktionen erwies.<sup>[76]</sup>

**113****Abbildung 19:** Achiraler heteroleptischer Komplex **113**.

Der Dirhodium(II)-Komplex **113** sollte in intermolekularen C–H Insertions- und Cyclopropanierungsreaktionen als Katalysator eingesetzt werden und die Umsatzzahlen mit dem im Kapitel 1 beschriebenen achiralen *cisoiden* Dirhodium(II)-Komplex **64** (vgl. Schema 12), der aus einem Dicarboxylat- und zwei Acetat-Liganden besteht, verglichen werden.

## 2.2 Synthese des *cis*-Rh<sub>2</sub>(tpa)<sub>2</sub>(Dibenzoat) Komplexes

Ein achiraler heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplex **113**, mit jeweils zwei unterschiedlichen achiralen Liganden-Typen ( $L \neq \text{OAc}$ ), wurde mit der entwickelten Syntheseroute (vgl. Schema 16) dargestellt. Da Komplexe mit tetradentaten Liganden aufgrund des größeren Chelat-Effektes stabiler sind als Komplexe mit bidentaten Liganden, wurde der im Kapitel 1 synthetisierte tetradentate Dibenzoat-Ligand **60** (vgl. Schema 11) nicht in der zweiten Ligandenaustausch-Reaktion, sondern im ersten Substitutionsschritt der Komplexsynthese eingeführt. Der heteroleptische Dirhodium(II)-Komplex **64** wurde aus *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**) und dem tetradentaten Liganden über die selektive Ligandenaustausch-Reaktion dargestellt (Schema 17). In der zweiten Stufe der Komplexsynthese wurden unter Erhitzen von **64** mit Triphenyllessigsäure in Chlorbenzol die Acetatgruppen selektiv durch die Triphenylacetatgruppen unter Abspaltung von Essigsäure substituiert (Schema 17). Diese selektive Substitution demonstriert die kinetische Stabilität des chelatisierenden tetradentaten Liganden **60** an dem dimeren Rh(II)-Vorläufer **64**.



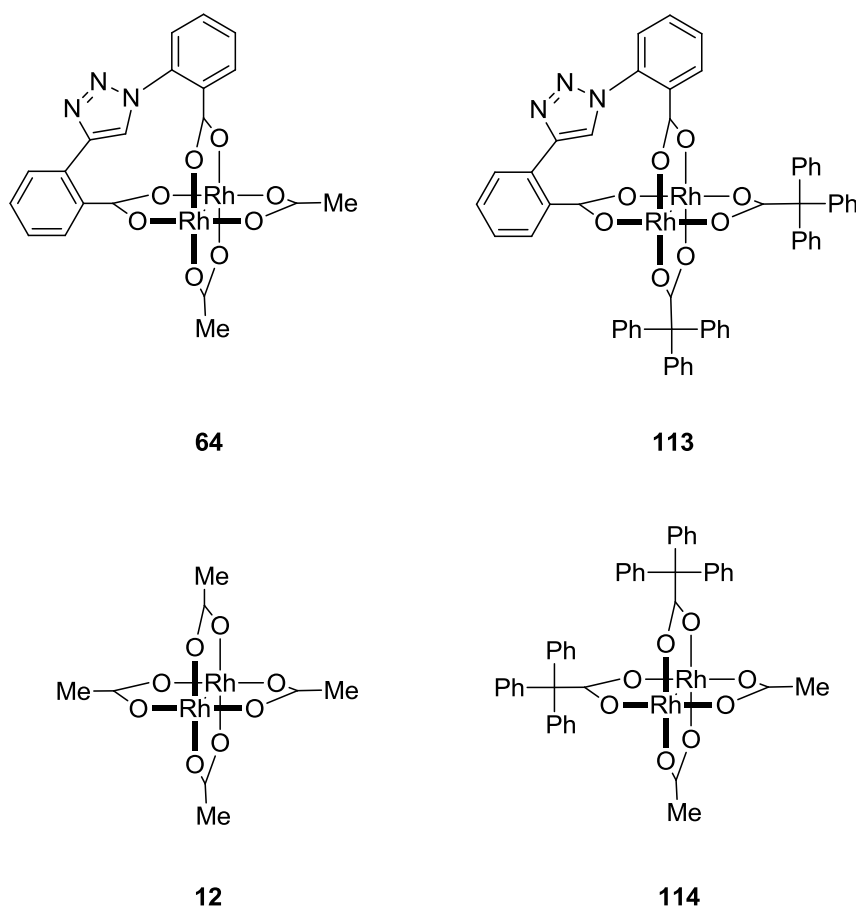
**Schema 17:** Darstellung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexes **113** mit zwei Triphenylacetat-Liganden und dem tetradentaten Liganden **60**.

Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte der heteroleptische Dirhodium(II)-Komplex **113** in einer Ausbeute von 68 % erhalten werden.

Der entwickelte Syntheseweg stellte eine Methode zur Generierung achiraler dimerer Rh(II)-Komplexe mit gemischten Liganden-Typen ( $L \neq \text{OAc}$ ), ausgehend von *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**), dar. Zusammenfassend konnte ein effizienter Zugang zu einer neuen Klasse von dimeren Rh(II)-Komplexen gefunden werden, mit dem sich flexibel eine Vielzahl analoger Dirhodium(II)-Komplexe darstellen lassen.

### 2.3 Untersuchung des Komplexes **113** in Cyclopropanierungs- und C–H Insertionsreaktionen

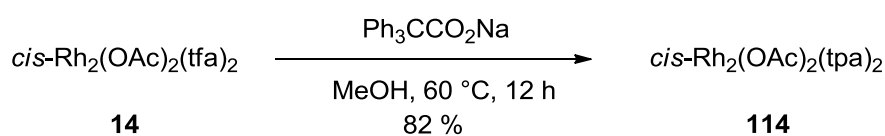
Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität des neuen Katalysators **113** wurden die in Kapitel 1 beschriebene Cyclopropanierung von Styrol mit **70** sowie die C–H Insertion in Tetrahydrofuran mit der Diazoverbindung **71** herangezogen.



**Abbildung 20:** Homoleptischer und heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe **12**, **64**, **113** und **114**.

Die Ergebnisse der intermolekularen Carbentransformationen des neu entwickelten heteroleptischen Komplexes **113**, mit einem tetradentaten Dibenzoat- und zwei Triphenylacetat-Liganden, wurden mit denen des heteroleptischen Komplexes **64** und denen des  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tpa})_2$  Komplexes (**114**), sowie mit denen des bekannten, käuflich erhältlichen homoleptischen  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  Komplexes (**12**) verglichen (Abbildung 20).

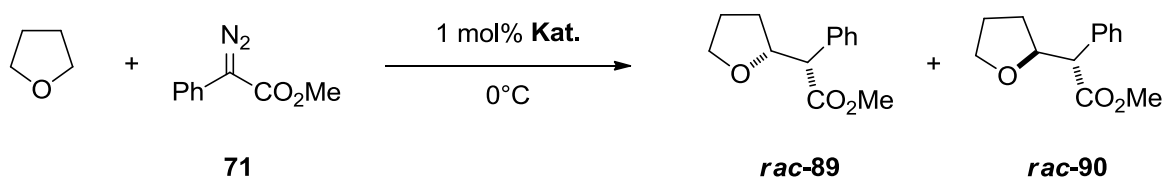
Der Komplex **114** wurde in einer selektiven Ligandenaustausch-Reaktion, ausgehend von *cis*- $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$  (**14**) und Triphenylacetat, nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 82 % erhalten (Schema 18).



**Schema 18:** Synthese des heteroleptischen Komplexes **114**.

In einem ersten Versuch wurden die Komplexe **12**, **64**, **113** und **114** als Katalysatoren in der C–H Insertion in Tetrahydrofuran mit der Diazoverbindung **71** eingesetzt. Hierfür wurden die im Kapitel 1.4 optimierten Reaktionsbedingungen der Eintopf-Methode bei 0 °C (vgl. Eintrag 6, Tabelle 8) angewandt (Tabelle 12).

**Tabelle 12:** C–H Insertion in THF mit **71**, katalysiert durch die Komplexe **12**, **64**, **113** und **114** bei der Eintopf-Methode.



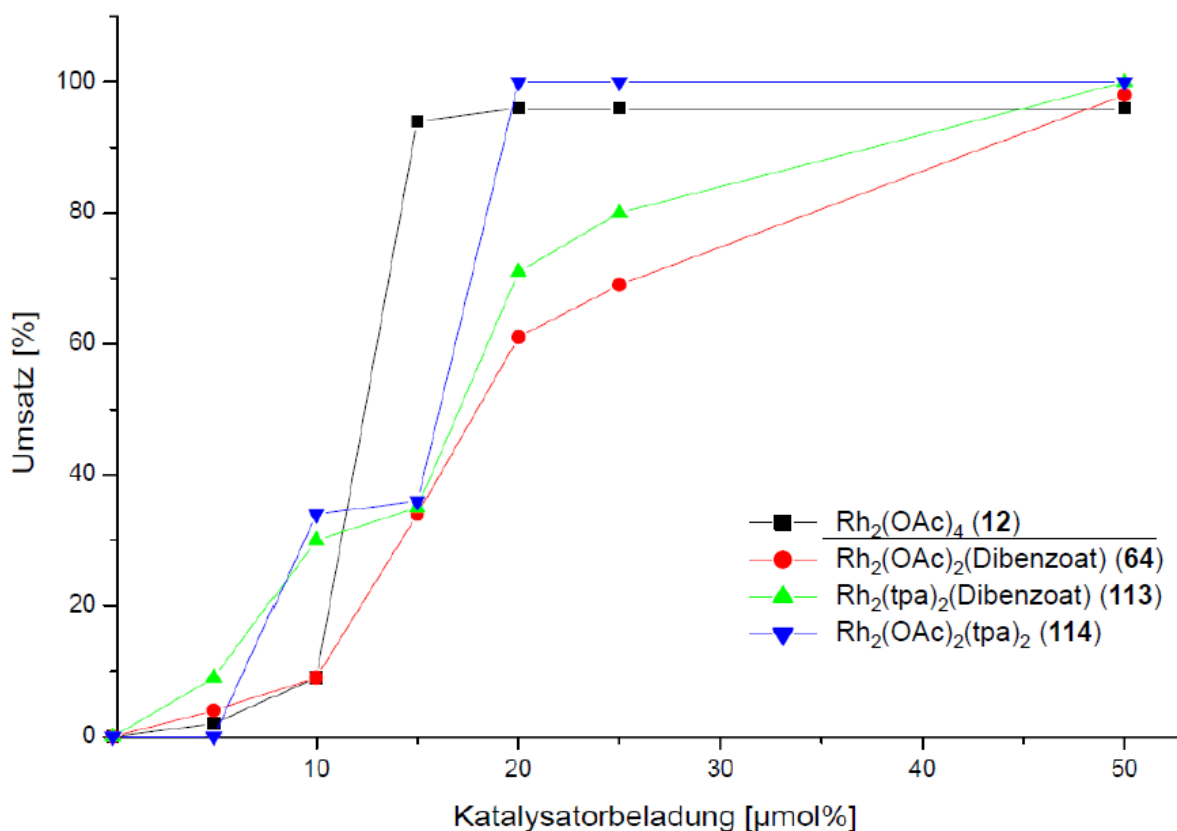
Eintrag	Katalysator	Zeit [h]	89:90 <sup>[a]</sup>	Ausbeute [%] <sup>[b]</sup>	
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	<b>12</b>	12	4.4:1	35
2	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{Dibenzoat})_1$	<b>64</b>	12	5.0:1	77
3	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{tpa})_2(\text{Dibenzoat})_1$	<b>113</b>	5	4.9:1	61
4	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tpa})_2$	<b>114</b>	5	1:2.7	60

Reaktionsbedingungen: Eintopf-Verfahren: 1 mol% Kat., 1 eq Diazoverbindung **71**, THF (0.1 M); <sup>[a]</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie; <sup>[b]</sup> bestimmt mittels GC/MS mit *n*-Dodecan als interner Standard.

Der Komplex **64** erzielte innerhalb der Testreihe die beste Ausbeute von 77 % (Tabelle 12, Eintrag 2). Der Vergleich des heteroleptischen Komplexes **113** mit Komplex **64** zeigte, dass das Diastereomenverhältnis von ca. 5:1 zu Gunsten des *syn*-Produktes **89** nahezu konstant blieb, wobei sich die Reaktionszeiten bis zum vollständigen Umsatz um sieben Stunden und die Ausbeute um 16 % unterschieden (Einträge 2, 3). Der homoleptische Komplex **12** zeigte

im Vergleich dazu ein Diastereomerenverhältnis von 4.4:1 und eine deutlich geringere Ausbeute von 35 % (Eintrag 1). Der heteroleptische Komplex **114** bewirkte sogar eine Umkehr der Diastereomerenverhältnisse zu Gunsten des *anti*-Produktes **90** (Eintrag 4).

Weiterhin wurde die Effizienz des neu gewonnenen heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexes **113** bei der C–H Insertion in Tetrahydrofuran mit **71** bei Raumtemperatur untersucht und mit denen der Komplexe **12**, **64** und **114** verglichen. Anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurden, wie im Kapitel 1.4, die Umsätze bei unterschiedlichen Katalysatorbeladungen (zwischen 50  $\mu\text{mol}$  und 5  $\mu\text{mol}\%$ ) nach 43 Stunden ermittelt (Abbildung 21).

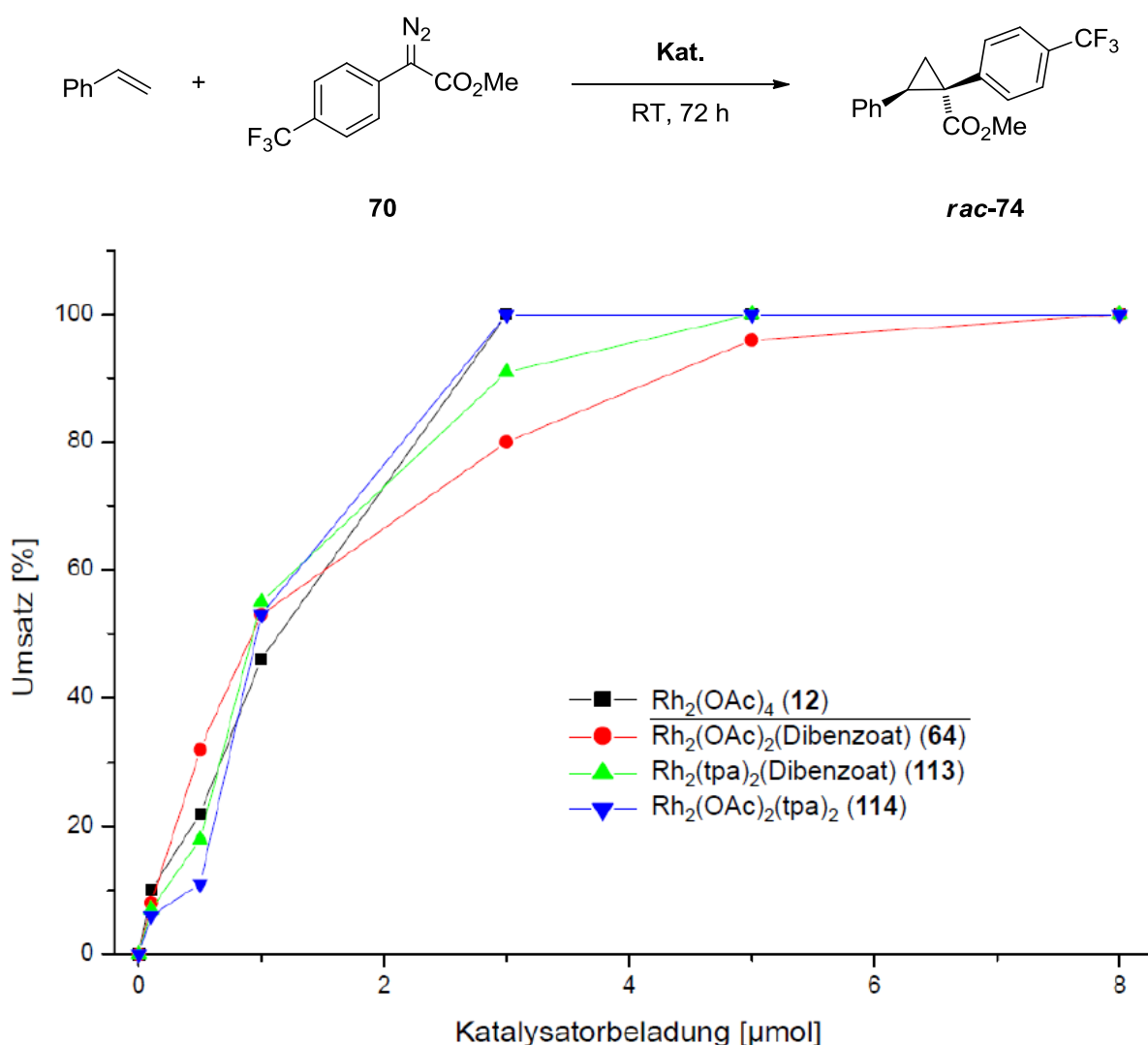


**Abbildung 21:** C–H Insertion in THF mit **71** zur Bestimmung der maximalen TON von **12**, **64**, **113** und **114**. (Reaktionsbedingungen: 1 eq Diazoverbindung **71**, THF (0.1 M), 43 h, RT).

Die Graphen zeigen, dass den Komplexen **64** und **113** mit Dibenzoat-Liganden, selbst bei einer Katalysatorbeladung von 50  $\mu\text{mol}\%$ , ein nahezu vollständiger Umsatz gelang. Dies entsprach einer TON von 2.000. Des Weiteren lassen sich aus den Graphen erkennen, dass, bei weiterer Verringerung der Katalysatorbeladung, der Komplex **113**, mit den sterisch anspruchsvollen Triphenylacetat-Liganden, die Reaktion effizienter umsetzte als der Komplex **64** mit Acetat-Liganden. Beispielsweise konnte der Komplex **113**, bei einer

Katalysatorbeladung von 25  $\mu\text{mol}\%$ , einen um 11 % höheren Umsatz als der Komplex **64** erzielen. Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass die Katalysatoren (**64**, **113**) mit tetradentaten Liganden eine geringere Katalysatoreffizienz besitzen, als die mit bidentaten Liganden (**12**, **114**).

Im nachfolgenden Versuch wurde die Katalysatoreffizienz der Komplexe **12**, **64**, **113** und **114** für die Cyclopropanierung von Styrol mit **70** unter lösungsmittelfreier Reaktionsführung bei Raumtemperatur untersucht. Hierfür wurde, wie im Kapitel 1.3.3, die Katalysatorbeladung des jeweiligen Komplexes zwischen 8.0  $\mu\text{mol}\%$  und 0.1  $\mu\text{mol}\%$  variiert, und der Umsatz nach 72 Stunden mit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt (Abbildung 22).



**Abbildung 22:** Cyclopropanierung von Styrol mit **70** zur Bestimmung der maximalen TON von **12**, **64** und **113**, **114**. (Reaktionsbedingungen: 1 eq Diazoverbindung **70**, 20.4 eq Styrol, 72 h, RT).

Die Graphen zeigen, dass die mit Dibenzoat-Liganden bestehenden Katalysatoren **64** und **113**, selbst mit 8.0  $\mu\text{mol}$  bzw. 5.0  $\mu\text{mol}$ , einen vollständigen Umsatz lieferten, was einer TON

von 12.500 bzw. 20.000 entsprach. Der Austausch der Acetatgruppen im Komplex **64** durch Triphenylacetate zum Komplex **113** konnte mit einer Katalysatorbeladung von 3.0  $\mu\text{mol}\%$  den Umsatz um 11 % steigern. Die resultierenden Graphen lassen bei dieser Katalysatorbeladung erkennen, dass die Komplexe (**64**, **113**) mit tetradentaten Dibenzoat-Liganden die Reaktion geringfügig ineffizienter umsetzten als die Komplexe die keine solche tetradentaten Liganden, sondern Acetat-Liganden oder eine Kombination aus Triphenylacetat- und Acetat-Liganden tragen (**12**, **114**).

Zusammenfassend führte die Substitution der Acetat- durch die Triphenylacetat-Liganden im Komplex **64** zu einer Verbesserung der katalytischen Effizienz in C–H Insertions- als auch in Cyclopropanierungsreaktionen, und zusätzlich im Fall der C–H Insertion in Tetrahydrofuran mit **71**, zu einem verbesserten Ergebnis bezüglich der kürzeren Reaktionszeit. Damit konnte gezeigt werden, dass die beschriebene neue Synthesestrategie einen einfachen Zugang zu effizienten heteroleptischen Katalysatoren ermöglichte.

## 2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine effiziente neue Synthesemethode zur Darstellung von einem achiralen *cisoiden* heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplex **113** mit gemischten Ligandensystemen ( $L \neq \text{OAc}$ ) entwickelt. Dabei wurden die jeweiligen unterschiedlichen Ligandenpaare, ausgehend von *cis*- $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$  (**14**), in zwei getrennten Substitutionsstufen selektiv eingeführt. Zuerst wurde der schwerere zu substituierende Ligand in der ersten Ligandenaustausch-Reaktion eingebaut.

Der achirale heteroleptische Komplex **113** mit einem tetradentaten Dibenzoat- und zwei bidentaten Triphenylacetat-Liganden wurde erfolgreich hergestellt und zeigte im Vergleich zum Komplex **64**, mit einem Dibenzoat- und den Acetat-Liganden, eine bessere katalytische Effizienz in der C–H Insertion in Tetrahydrofuran mit der Diazoverbindung **71** und in der Cyclopropanierung von Styrol mit der Diazoverbindung **70**. Anhand der entwickelten Synthesestrategie konnte so eine weitere Optimierung innerhalb dieser Katalysatorklasse erreicht werden.

In weiterführenden Arbeiten könnte diese Synthesemethode durch weitere Substitution der Acetat-Liganden im Komplex *cis*- $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{L}^1)_2$  bzw. *cis*- $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{L}^1)$  durch verschiedene Liganden  $\text{L}^2$  eine hohe Anzahl potentieller Katalysatoren ermöglichen und damit die Feinabstimmung der katalytischen Aktivität für carbenoide Transformationen erleichtern.



### 3. Entwicklung neuer chiraler Dirhodium(II)-Komplexe

#### 3.1 Zielsetzung und Konzept

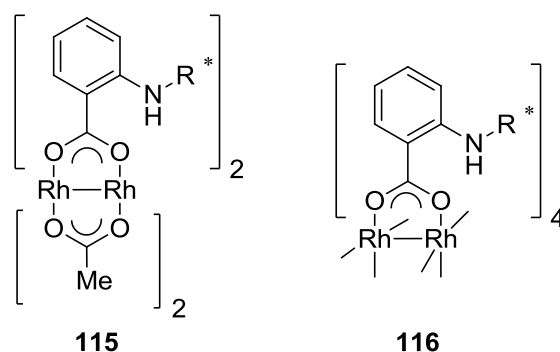
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, chirale dimere Rh(II)-Tetracarboxylat-Komplexe mit einem neuen Ligandensystem zu entwickeln. Die bisher bekannten chiralen Carboxylat-Liganden in Dirhodium(II)-Tetracarboxylat-Katalysatoren besitzen ein Stereozentrum am  $\alpha$ -C-Atom der verbrückenden Carboxylat-Gruppe (vgl. Abbildung 3). Das Stereozentrum ist somit nicht in unmittelbarer Nähe des nach außen stehenden aktiven Reaktionszentrums und dadurch ist anzunehmen, dass keine optimale Chiralitätsübertragung gewährleistet ist. Aus diesem Grund sollte ein neues Ligandensystem entwickelt werden, das sich mit seiner chiralen Information näher an der Metall-Carben-Bindung befindet. Als möglicher chiraler Ligand kommt das *N*-substituierte 2-Aminobenzoat in Frage (Abbildung 23). Dieser chirale Carboxylat-Ligand kann durch die sterisch fixierte chirale Aminogruppe in *ortho*-Position eine Konformation besitzen, in der sich die stereochemische Information in der Nähe des axialen aktiven Reaktionszentrums befindet. Diese Anordnung sollte bei katalytischen Reaktionen zu einer verbesserten stereochemischen Induktion führen (Abbildung 23).



**Abbildung 23:** Konformation des neuen chiralen Dirhodium(II)-Katalysators mit *N*-substituierten Anthranilsäure-Derivaten als chirale Liganden.

Ein weiterer Grund für die Wahl der chiralen *N*-substituierten Anthranilsäure-Derivate war es, dass diese in einem Syntheseschritt durch die etablierte *Ullman*-Kupplung,<sup>[77]</sup> ausgehend von den verfügbaren unterschiedlich substituierten chiralen primären Aminen und der 2-Iodobenzoesäure, leicht herstellbar sind. Damit erschien ein modularer Aufbau chiraler Liganden möglich. Als Substituenten R\* (Abbildung 24) für die Liganden kommen aliphatische Cyclen, wie z. B. Cyclopropylethyl- und Cyclohexylethyl-Gruppen, sowie Aromaten, wie z. B. Phenylethyl-, Naphthalenethyl-, Indanyl- und Tetrahydronaphthalenyl-Gruppen und die sterisch anspruchsvolle Benzyloxycyclohexyl-Gruppe in Frage. Diese Substituenten R\* können das axiale Reaktionszentrum unterschiedlich sterisch beeinflussen und damit die stereochemische Induktion in einer katalytischen Reaktion verändern.

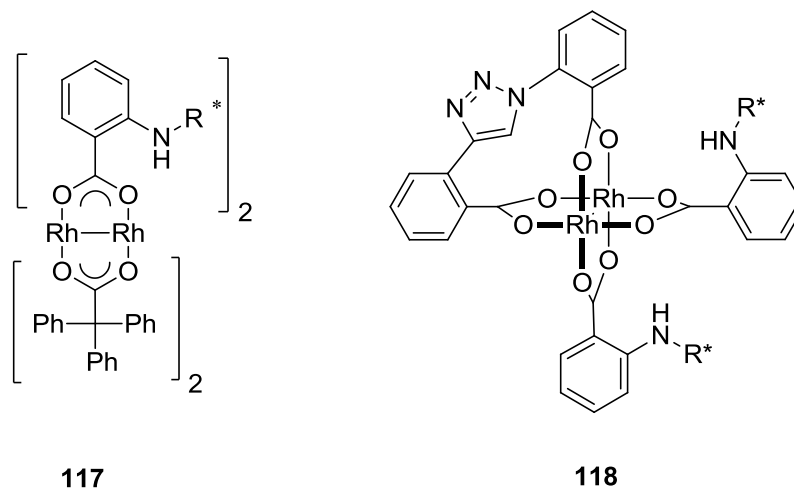
Ziel war es nun, Katalysatoren auf Basis der heteroleptischen Komplexe vom Typ  $cis\text{-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{Ligand}^*)_2$  **115**, ausgehend von dem leicht zugänglichen  $cis\text{-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$  Komplex (**14**), sowie Katalysatoren auf Basis der homoleptischen Komplexe vom Typ  $\text{Rh}_2(\text{Ligand}^*)_4$  **116** herzustellen (Abbildung 24). Die Verwendung heteroleptischer Komplexe **115** ist gegenüber homoleptischer Komplexe **116** ökonomisch vorteilhaft, da nur einer der beiden Liganden-Typen variiert werden.<sup>[78]</sup> Während für die Synthese der heteroleptischen Komplexe nur zwei Äquivalente des Liganden benötigt werden, muss für die Darstellung der homoleptischen ein Überschuss (6 eq) eingesetzt werden.



**Abbildung 24:** Chirale heteroleptische und homoleptische Dirhodium(II)-Komplexe **115** und **116**.

Der Einfluss der verschiedenen chiralen Liganden in den heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen vom Typ **115** sollte auf die katalytische Aktivität und auf die erhaltenen Enantioselektivitäten in intermolekularen Cyclopropanierungsreaktionen mit Diazoverbindungen untersucht und mit denen der homoleptischen Dirhodium(II)-Komplexe **116** verglichen werden.

Ein weiteres Ziel war es, mit der im Kapitel 2 beschriebenen entwickelten Synthesestrategie (vgl. Schema 16), zwei chirale heteroleptische Komplexe vom Typ **117** und **118**, die jeweils identische chirale, aber verschiedene achirale Liganden besitzen, herzustellen (Abbildung 25). Als achirale Liganden sollte das Triphenylacetat (tpa) und der in Kapitel 1 synthetisierte tetradentate Dicarboxylat-Ligand **60** (vgl. Schema 11) verwendet werden. Die sperrigen Triphenylacetate im Komplex **117** durch ihren sterischen Anspruch, und der tetradentate Ligand, als Templat, mit seiner konformationsbedingten Einschränkung der Freiheitsgrade im Komplex **118**, können die stereochemische Information des chiralen Liganden in der Nähe des axialen Reaktionszentrums fixieren (vgl. Abbildung 23) und damit zu einer verbesserten Stereoinduktion in katalytischen Reaktionen führen.



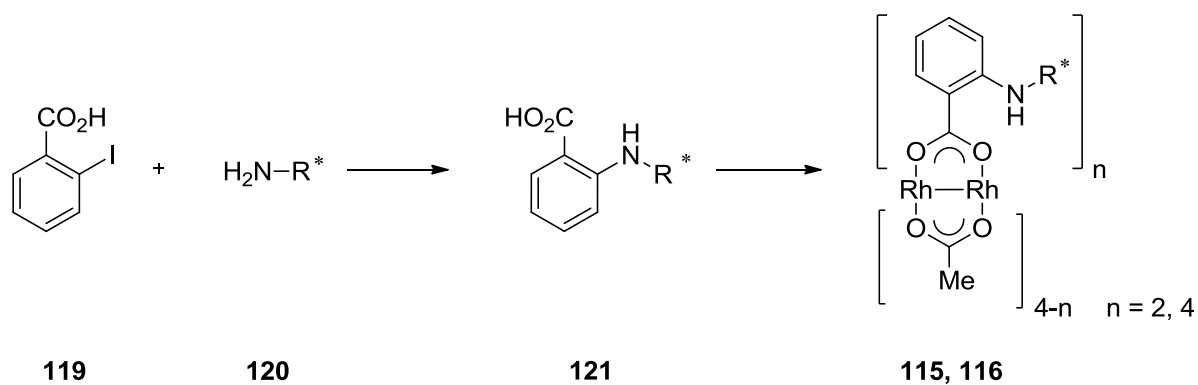
**Abbildung 25:** Chirale heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe **117** und **118**.

Folgend wurde der Einfluss der verschiedenen achiralen Liganden in den heteroleptischen Katalysatoren **117** und **118** auf die erhaltenen Enantioselektivitäten in intermolekularen Cyclopropanierungsreaktionen mit Diazoverbindungen untersucht und mit denen des heteroleptischen Komplexes vom Typ **115** verglichen.

## 3.2 Synthese und Anwendung chiraler Dirhodium(II)-Komplexe

### 3.2.1 Syntheseweg zur Darstellung der chiralen Dirhodium(II)-Komplexe

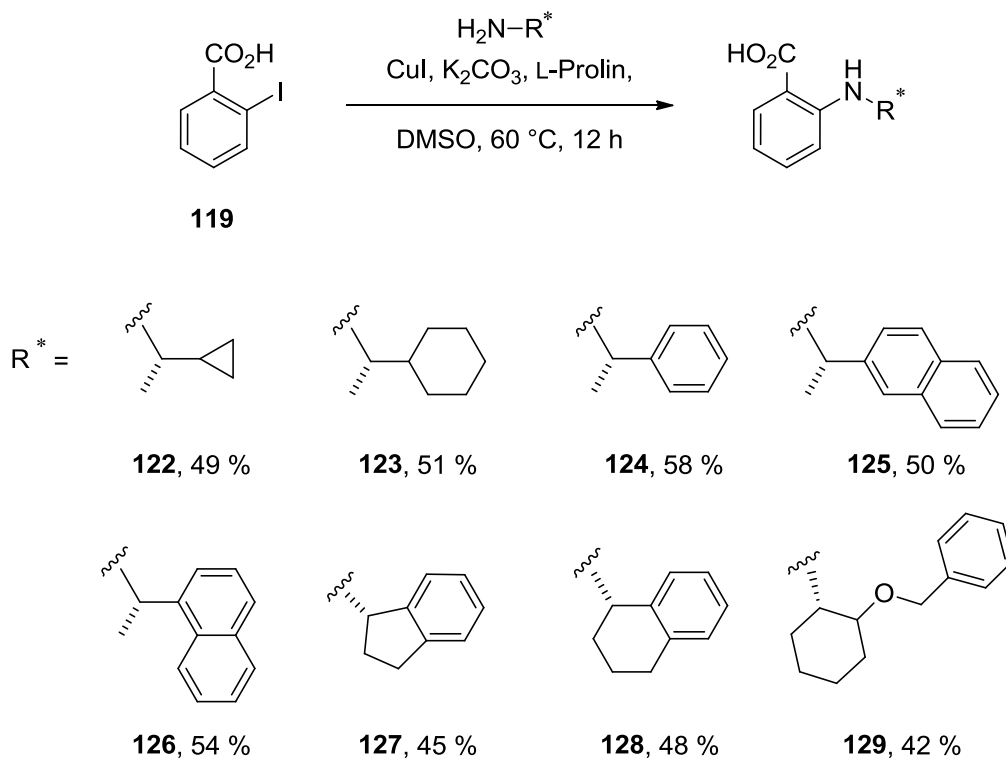
Die Darstellung der chiralen Komplexe vom Typ **115** und **116** erfolgte nach Schema 19. Die Syntheseroute besteht darin, die kommerziell erhältliche 2-Iodbenzoesäure (**119**) über eine *Ullmann*-Reaktion<sup>[77]</sup> mit den jeweiligen chiralen primären Aminen **120** in die (*S*)-konfigurierten *N*-substituierten Anthranilsäure-Derivate **121** zu überführen. Dabei werden die heteroleptischen Komplexe ( $n = 2$ , **115**) aus *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**) mit den Salzen der Liganden **121** und die homoleptischen Komplexe ( $n = 4$ , **116**), ausgehend von Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> (**12**), mit den chiralen substituierten Anthranilsäure-Derivate **121** über die Ligandenaustausch-Reaktion erhalten



**Schema 19:** Synthese der chiralen heteroleptischen und homoleptischen Dirhodium(II)-Komplexe **115** und **116**.

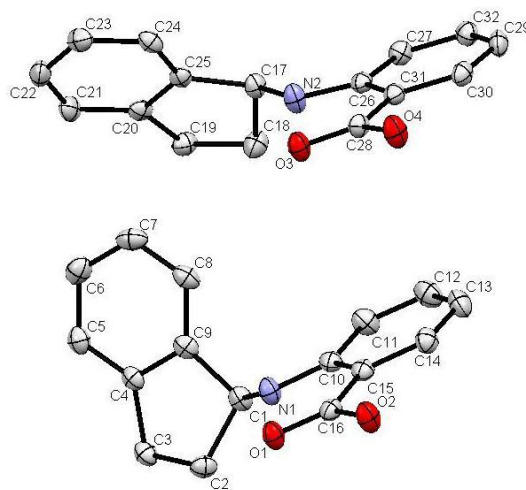
### 3.2.2 Synthese der *N*-substituierten Anthranilsäure-Derivate als chirale Liganden

Für die *Ullmann*-Reaktion wurde 2-Iodbenzoesäure (**119**) in Gegenwart von Kupfer(I)iodid und L-Prolin als Katalysator und Kaliumcarbonat in DMSO mit den chiralen Aminen **120** umgesetzt (Schema 20).<sup>[77b]</sup> Nach säulenchromatographischer Reinigung an Silicagel konnten die unterschiedlich *N*-substituierten (*S*)-konfigurierten Anthranilsäuren **122-129** in Ausbeuten von 42-58 % isoliert werden.



**Schema 20:** Ullman-Kupplung zur Darstellung der chiralen *N*-substituierten Anthranilsäure-Derivate **122-129**.

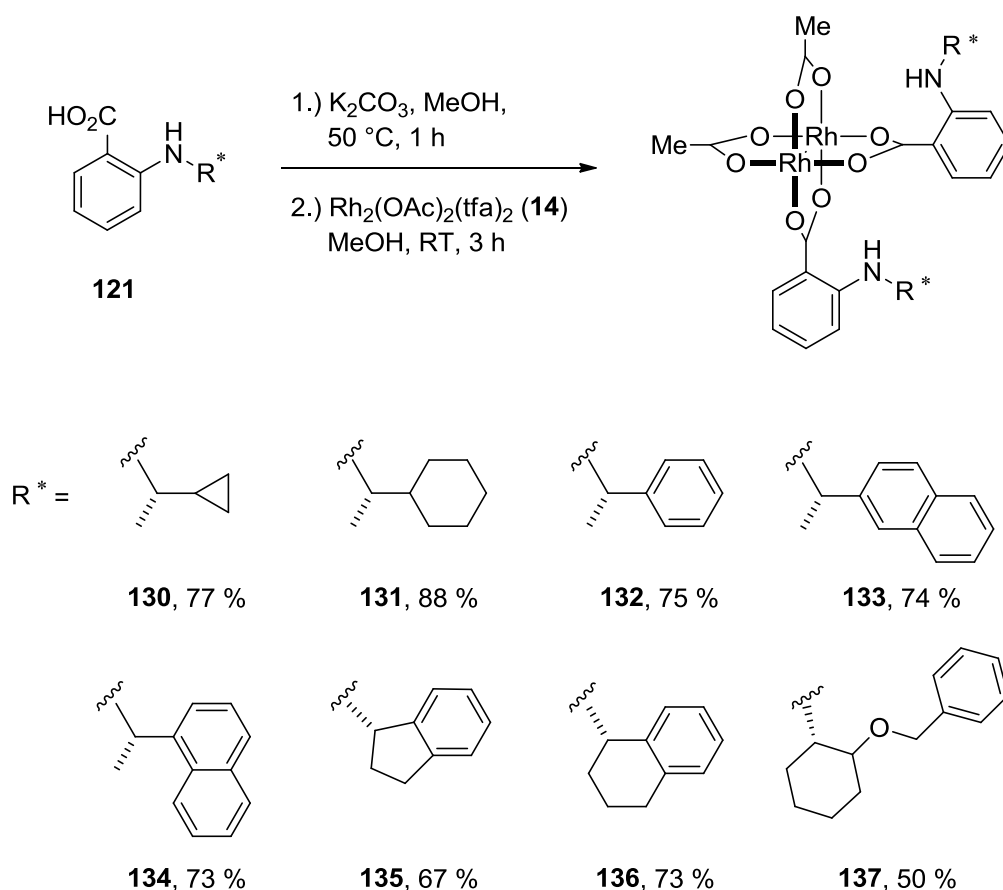
Die Molekülstruktur von **127** konnte röntgenkristallographisch abgesichert werden (Abbildung 26). Die (*S*)-konfigurierte *N*-substituierte Anthranilsäure **127** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit zwei asymmetrischen Molekülen in der Elementarzelle.



**Abbildung 26:** Kristallstruktur von **127**. Aus Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen.

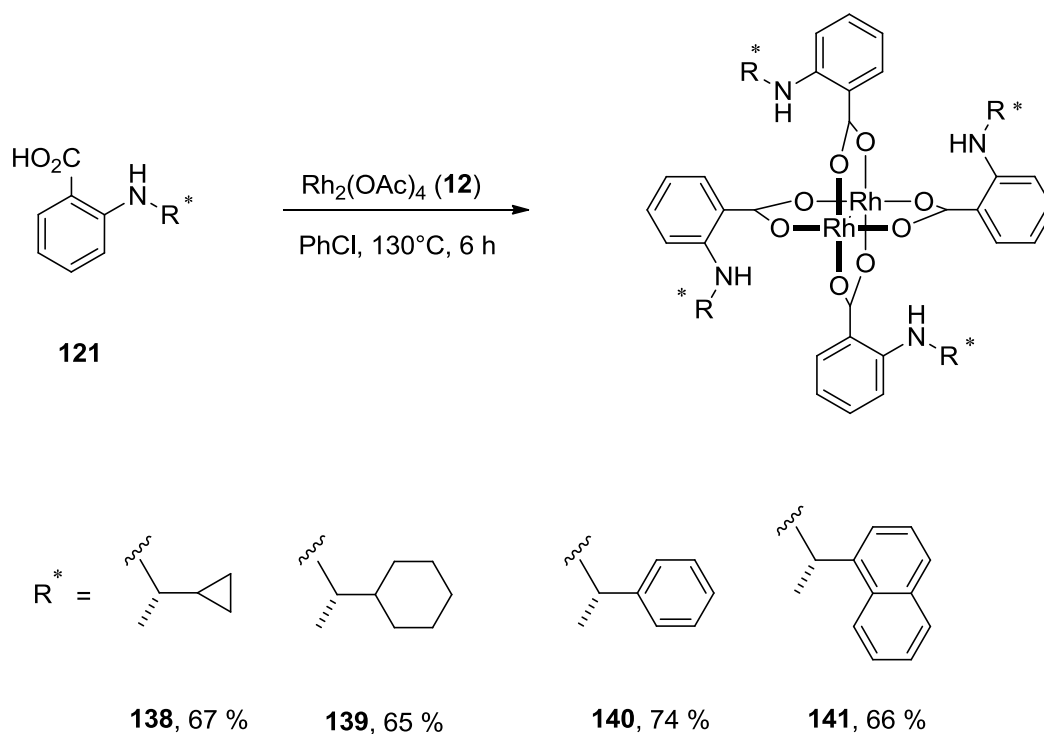
### 3.2.3 Synthese chiraler Komplexe vom Typ *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(Ligand\*)<sub>2</sub> bzw. Rh<sub>2</sub>(Ligand\*)<sub>4</sub>

Die heteroleptischen *cisoiden* Dirhodium(II)-Komplexe **115** konnten aus dem in Kapitel 1 beschriebenen Ausgangsmaterial *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**) mit selektiver Substitution der Trifluoroacetat-Liganden durch die chiralen Liganden **122-129** zugänglich gemacht werden.<sup>[40]</sup> Für die Synthese dieser Komplexe wurde die gleiche Vorgehensweise wie in Kapitel 1 verfolgt: Zunächst wurden die einzelnen chiralen *N*-substituierten Anthranilsäure-Derivate **122-129** mit Kaliumcarbonat in Methanol deprotoniert, um die Salze zu generieren. Die Umsetzung zu den gewünschten heteroleptischen chiralen Komplexen **130-137** ließen sich durch Zutropfen der Salz-Lösungen in die *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub>-Lösung (**14**) bei Raumtemperatur nach drei Stunden realisieren (Schema 21). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnten die Komplexe **130-137** in Ausbeuten von 50-88 % isoliert werden.



**Schema 21:** Darstellung der chiralen heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe **130-137**, ausgehend von Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**).

Zur Darstellung der homoleptischen Dirhodium(II)-Komplexe **138-141** wurde  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (**12**) mit jeweils sechs Äquivalenten der verschiedenen chiralen Liganden **122-129** in Chlorbenzol bei 130 °C sechs Stunden umgesetzt (Schema 22). Die entsprechenden homoleptischen chiralen Komplexe **138-141** konnten nach säulenchromatographischer Reinigung in guten Ausbeuten von 65-74 % isoliert werden.

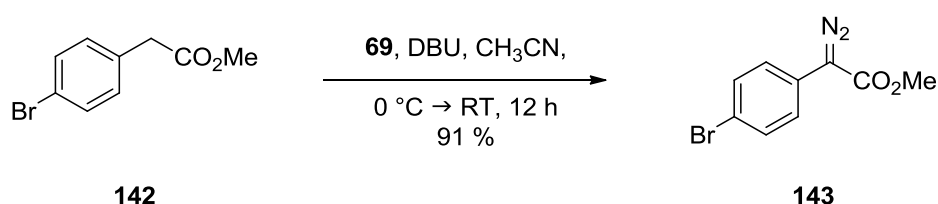


**Schema 22:** Darstellung der chiralen homoleptischen Dirhodium(II)-Komplexe **138-141**, ausgehend von  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (**12**).

### 3.2.4 Untersuchung der Komplexe 130-141 in Cyclopropanierungsreaktionen

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivitäten und Enantioselektivitäten der chiralen Dirhodium(II)-Komplexe **130-141** wurden diese an literaturbekannten enantioselektiven Cyclopropanierungsreaktionen von Olefinen mit  $\alpha$ -Aryldiazoacetat eingesetzt und mit der jeweiligen Referenzreaktion des *Davies* Katalysators **5** (vgl. Abbildung 3) verglichen.<sup>[79]</sup>

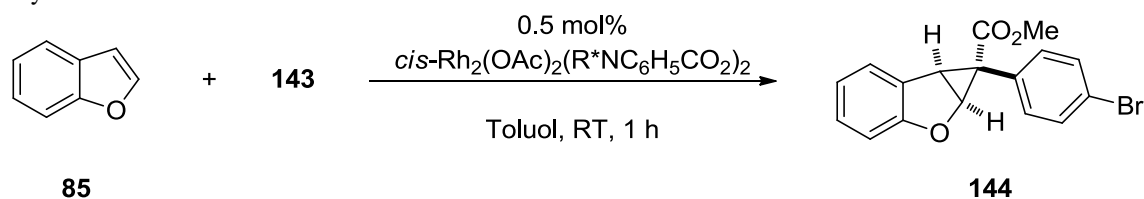
Als Diazoverbindung wurde **143** verwendet, dessen Synthese, analog zur bereits beschriebenen Diazogruppentransfer-Reaktion im Kapitel 1, Schema 13, gelang.<sup>[66a]</sup> Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte **143** in einer Ausbeute von 91 % erhalten werden (Schema 23).



**Schema 23:** Darstellung der Diazoverbindung **143** via Diazogruppentransfer nach *Regitz*.

Die Umsetzung von Benzofuran (**85**) mit der Diazoverbindung **143** in Toluol unter Einsatz der unterschiedlich substituierten Dirhodium(II)-Komplexe **130-137** und dem Komplex **5** lieferten ausschließlich das *anti*-Isomer **144** in guten Ausbeuten von 67-90 % (Tabelle 13, Einträge 1-9).

**Tabelle 13:** Enantioselektive Cyclopropanierung von Benzofuran (**85**) und **143** mit heteroleptischen Katalysatoren **130-137** und **5**.



Eintrag	Komplex	R*	Ausbeute [%]	ee [%] <sup>[a]</sup>
1	<b>5</b>		85	87
2	<b>130</b>	Cyclopropylethyl	73	5
3	<b>131</b>	Cyclohexylethyl	80	0
4	<b>132</b>	Phenylethyl	67	0
5	<b>133</b>	Naphthalen-2-yl-ethyl	72	8
6	<b>134</b>	Naphthalen-1-yl-ethyl	70	0
7	<b>135</b>	Indan-1-yl	71	3
8	<b>136</b>	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-yl	90	7
9	<b>137</b>	2-Benzyloxycyclohexyl	76	0

<sup>[a]</sup> bestimmt mittels HPLC-Analyse (Chiracel OD-H).



Die absolute Konfiguration des Produkts **144** wurde anhand der Referenzreaktion mit dem Katalysator **5** und über den Vergleich der HPLC-Spektren mit Literaturdaten ermittelt.<sup>[79]</sup>

Innerhalb der Reihe der heteroleptischen Komplexe **130-137** wurde ein Trend bezüglich der erhaltenen Enantioselektivitäten nicht beobachtet (Tabelle 13, Einträge 2-9). Chirale heteroleptische Katalysatoren mit aromatischen als auch mit aliphatischen Substituenten in den 2-Aminobenzoat-Komplexen **131**, **132**, **134** und **137** erzielten lediglich das Cyclopropanierungsprodukt **144** als Racemat (Einträge 3, 4, 6, 9). Die aromatischen Naphthalenethyl-, Indanyl- und Tetrahydronaphthalenyl-substituierten Katalysatoren **133**, **135** und **136** sowie der Katalysator mit einem aliphatischen Cyclopropylethyl-Substituenten **130** lieferten das Produkt in Enantiomerenüberschüssen von 3-8 % (Einträge 2, 5, 7, 8).

Die homoleptischen Katalysatoren **138-141** mit vier chiralen *N*-substituierten 2-Aminobenzoat-Liganden und die heteroleptischen Katalysatoren **130-132** und **134** erbrachten das Produkt in Enantioselektivitäten der gleichen Größenordnung von 2-10 % (Tabelle 13, Einträge 2-4, 6 und Tabelle 14, Einträge 1-4). Innerhalb der Reihe der homoleptischen Komplexe **138-141** erreichten die aliphatisch-substituierten 2-Aminobenzoat-Katalysatoren (**138**, **139**) Enantioselektivitäten des Produkts von 8-10 % *ee* (Tabelle 14, Einträge 1, 2), während die aromatisch-substituierten 2-Aminobenzoat-Katalysatoren (**140**, **141**) das Produkt annähernd als Racemat lieferten (Einträge 3, 4).

**Tabelle 14:** Enantioselektive Cyclopropanierung von Benzofuran (**85**) und **143** mit homoleptischen Katalysatoren **138-141**.

Eintrag	$\text{Rh}_2(\text{R}^*\text{NC}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_4$	$\text{R}^*$	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%] <sup>[a]</sup>
1	<b>138</b>	Cyclopropylethyl	79	10
2	<b>139</b>	Cyclohexylethyl	70	8
3	<b>140</b>	Phenylethyl	75	2
4	<b>141</b>	Naphthalen-1-yl-ethyl	74	2

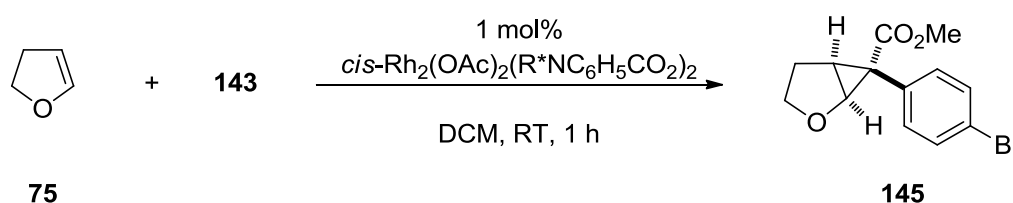
Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% Kat., 1 eq Diazoverbindung **143**, 5 eq Substrat **85**, Toluol (0.15 M), RT, 1 h; <sup>[a]</sup> bestimmt mittels HPLC-Analyse (Chiracel OD-H).

Zur besseren Einschätzung der Katalysatoren **130-141** wurde, trotz der geringen stereochemischen Induktion bei der Cyclopropanierung von Benzofuran (**85**), ein weiteres bekanntes Substrat, 2,3-Dihydrofuran (**75**), für die Cyclopropanierung gewählt, um die erzielten Enantioselektivitäten erneut mit denen des *Davies* Katalysators **5** zu vergleichen.<sup>[79]</sup>

Zur Umsetzung des 2,3-Dihydrofurans (**75**) mit der Diazoverbindung **143** bei Raumtemperatur in Dichlormethan wurden die Dirhodium(II)-Komplexe **130-141** als Katalysatoren eingesetzt (Tabelle 15). Die Reaktion verlief wie zuvor hoch diastereoselektiv

mit Bildung des *anti*-Cyclopropans **145**. Die heteroleptischen Komplexe **130-137** wiesen zudem eine hohe katalytische Aktivität auf und konnten jeweils das Olefin vollständig zum Produkt umsetzen und dieses in sehr guten Ausbeuten von 89-97 % isolieren (Einträge 2-9).

**Tabelle 15:** Enantioselektive Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) und **143** mit heteroleptischen Katalysatoren **130-137** und **5**.



Eintrag	Komplex	R*	Ausbeute [%]	ee [%] <sup>[a]</sup>
1	<b>5</b>		90	-67
2	<b>130</b>	Cyclopropylethyl	97	15
3	<b>131</b>	Cyclohexylethyl	94	11
4	<b>132</b>	Phenylethyl	96	5
5	<b>133</b>	Naphthalen-2-yl-ethyl	97	7
6	<b>134</b>	Naphthalen-1-yl-ethyl	97	7
7	<b>135</b>	Indan-1-yl	97	5
8	<b>136</b>	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-yl	95	3
9	<b>137</b>	2-Benzyloxycyclohexyl	89	-12

<sup>[a]</sup> bestimmt mittels HPLC-Analyse (Chiracel OD-H); negative Werte bedeuten, dass das Hauptprodukt *ent*-**145** ist; die abgebildete absolute Konfiguration des Produkts **145** wurde mittels der Referenzreaktion mit **5** und über den Vergleich der HPLC-Spektren mit Literaturdaten ermittelt.<sup>[79]</sup>

Bei den Cyclopropanierungsreaktionen mit den heteroleptischen Katalysatoren **130-137** lässt sich in der Testreihe ein Trend bezüglich der Enantiomerenüberschüsse feststellen (Tabelle 15). Die aliphatisch-substituierten 2-Aminobenzoat-Komplexe **130** und **131**, sowie der 2-Benzyloxycyclohexyl-substituierte Komplex **137**, zeigten, im Vergleich zu den aromatisch-substituierten Komplexen **132-136**, höhere Enantiomerenüberschüsse der Produkte **145** von 11-15 % (Einträge 2, 3, 9) gegenüber 3-7 % (Einträge 4-8). Der sterisch anspruchsvolle Benzyloxycyclohexyl-substituierte Katalysator **137** und der homoleptische *Davies* Katalysator **5** bildeten im Vergleich zu den Katalysatoren **130-136** das entgegengesetzte Enantiomer *ent*-**145** als Hauptprodukt (Einträge 1, 9).

Die dirhodium(II)-katalysierte Cyclopropanierung mit den homoleptischen Komplexen **138-141** führte ebenfalls zum *anti*-Produkt **145** und wurde in guten Ausbeuten von 67-86 % isoliert (Tabelle 16, Einträge 1-4).

**Tabelle 16:** Enantioselektive Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) und **143** mit homoleptischen Katalysatoren **138-141**.

Eintrag	$\text{Rh}_2(\text{R}^* \text{NC}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_4$	$\text{R}^*$	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%] <sup>[a]</sup>
1	<b>138</b>	Cyclopropylethyl	86	19
2	<b>139</b>	Cyclohexylethyl	83	34
3	<b>140</b>	Phenylethyl	71	14
4	<b>141</b>	Naphthalen-1-yl-ethyl	67	11

Reaktionsbedingungen: 1 mol% Kat., 1 eq Diazoverbindung **143**, 5 eq Substrat **75**, DCM (0.15 M), RT, 1 h; <sup>[a]</sup> bestimmt mittels HPLC-Analyse (Chiracel OD-H).

Die homoleptischen Komplexe **138-141** als Katalysatoren zeigten hierbei höhere Enantiomerenüberschüsse der Cyclopropane (Tabelle 16, Einträge 1-4) als die mit heteroleptischen Katalysatoren **130-132** und **134** (Tabelle 15, Einträge 2-4, 6). Der homoleptische Komplex, z. B. **139**, (Tabelle 16, Eintrag 2) steigerte im Vergleich zum heteroleptischen Katalysator **131** (Tabelle 15, Eintrag 3) die Enantioselektivität um 23 % *ee* auf 34 % *ee*. Daraus ließ sich folgern, dass bei vier chiralen Liganden im Komplex ein besserer Transfer der Stereoinformation stattfand als es bei heteroleptischen Komplexen mit chiralen und achiralen Liganden der Fall war. Diese Ergebnisse deuten daraufhin, dass das homoleptische Katalysatorgerüst aufgrund von sterischen Wechselwirkungen bevorzugt eine definierte Konformation einnehmen könnte. In den heteroleptischen Komplexen könnte der sterische Effekt innerhalb des Ligandensystems weniger stark ausgeprägt sein. Dadurch könnte keine ausreichende Fixierung der Konformation gelingen, was sich in den geringeren Enantioselektivitäten in den Cyclopropanierungsreaktionen im Vergleich zu denen der homoleptischen Katalysatoren äußert.

Innerhalb der homoleptischen Komplexe **138-141** erzielte der Cyclohexylethyl-substituierte Katalysator **139** den besten Enantiomerenüberschuss von 34 % (Tabelle 16, Eintrag 2). Dieses Ergebnis zeigt, dass es mit dem beschriebenen Ligandensystem möglich ist, die Chiralität auf das jeweilige Substrat zu übertragen. Jedoch gelang es bisher nicht die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse des *Davies* Katalysators **5** zu übertreffen (vgl. Tabelle 15, Eintrag 1). Die aromatisch-substituierten 2-Aminobenzoat-Komplexe **140** und **141** (Einträge 3, 4) ergaben, ebenso wie die heteroleptischen Komplexe **130-137** (vgl. Tabelle 15, Einträge 2-9), im Vergleich zu den aliphatisch substituierten Komplexen **138** und **139** (Einträge 1, 2) geringere Enantiomerenüberschüsse. Es ist denkbar, dass die aliphatischen Reste den sterischen Anspruch in der Nähe des katalytisch aktiven Reaktionszentrums erhöhen und damit die Enantioselektivität verbessern konnten.

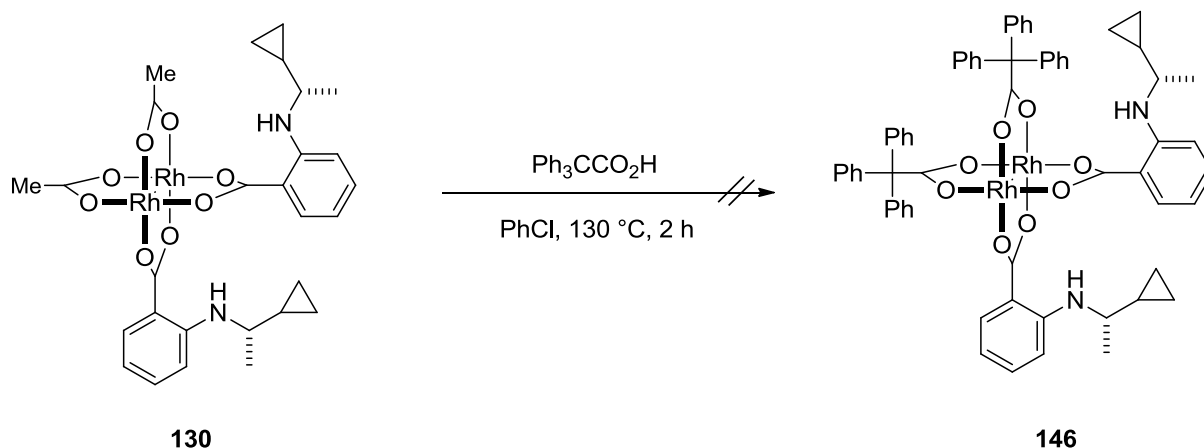
Diese Ergebnisse zeigten, dass der Einsatz der Komplexe **130-141** in der asymmetrischen Cyclopropanierungsreaktion von Benzofuran (**85**) bzw. von 2,3-Dihydrofuran (**75**) mit der Diazoverbindung **143** zwar zu vollständigen Umsätzen, aber zu keinen nennenswerten Enantiomerenüberschüssen führten.

### 3.3 Synthese und Anwendung chiraler Komplexe vom Typ *cis*- $\text{Rh}_2(\text{tpa})_2(\text{Ligand}^*)_2$ bzw. *cis*- $\text{Rh}_2(\text{Dibenzoat})(\text{Ligand}^*)_2$

#### 3.3.1 Synthese und Charakterisierung der chiralen Komplexe

Um den Einfluss der achiralen Liganden auf den Transfer der chiralen Information in intermolekularen Cyclopropanierungsreaktionen zu untersuchen, wurden, anstatt Acetatgruppen, sperrige achirale Liganden, wie Triphenylacetate (tpa) oder tetradentate Dicarboxylat-Liganden, in die jeweiligen chiralen *cisoiden* Komplexe eingeführt, wobei der chirale Ligand unverändert blieb. Als chiraler Ligand kommt der hergestellte (*S*)-Cyclopropylethyl-2-Aminobenzoat (**122**) (vgl. Schema 20) in Frage, da er im heteroleptischen Komplex **130** (vgl. Schema 21) sich als am besten herausgestellt hat (vgl. Tabelle 15). Zur Darstellung der Komplexe **146** und **147** wurde die im Kapitel 2 entwickelte Synthesemethode angewendet (vgl. Schema 16).

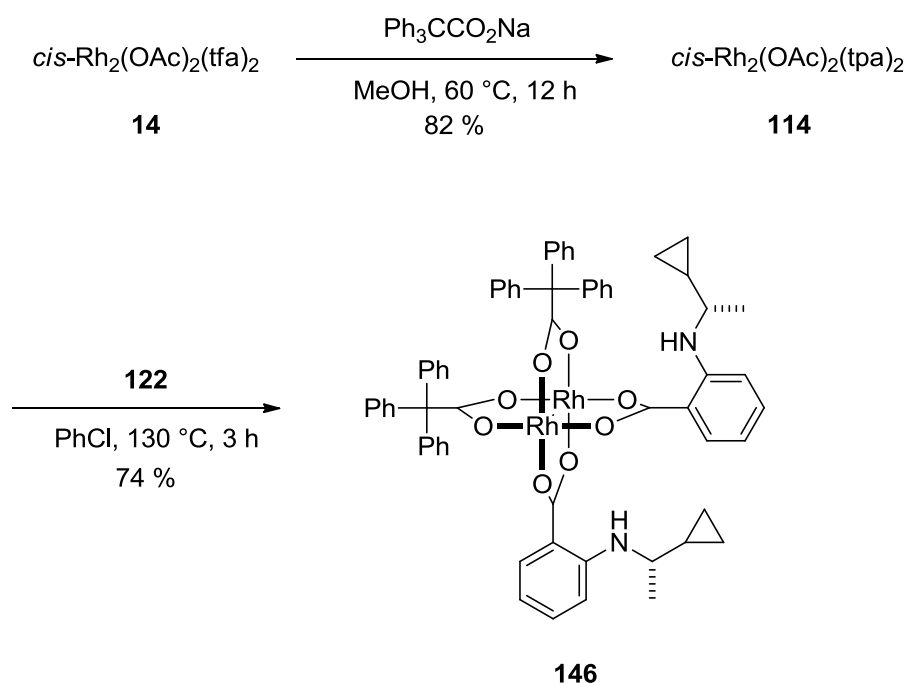
Für die Synthese des Komplexes **146**, mit zwei chiralen *N*-substituierten 2-Aminobenzoat- und zwei Triphenylacetat-Liganden, wurde hierfür zunächst der im Kapitel 3.2.3 beschriebene chirale Komplex **130** (vgl. Schema 21) mit Triphenylessigsäure in Chlorbenzol zwei Stunden unter Erhitzen umgesetzt (Schema 24).



**Schema 24:** Versuchte Synthese des chiralen heteroleptischen Komplexes **146**, ausgehend von **130**.

Die dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte jedoch eine komplexe Produktmischung und Rückbildung des chiralen Liganden **122** (vgl. Schema 20). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das chirale substituierte Anthranilsäure-Derivat **122** zurückgewonnen werden. Aus diesem Ergebnis lässt sich folgern, dass es bei dieser Reaktion zu einer unselektiven Substitution der chiralen Liganden **122** als auch der Acetate durch die Triphenylacetate kam, vermutlich zu Produkten der Zusammensetzung  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_{4-n}(\text{Ph}_3\text{CCO}_2)_n$ .

Offensichtlich mussten die Triphenylacetate als Liganden zuerst eingeführt und anschließend die Acetate im  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tpa})_2$  (**114**) selektiv durch das zweite chirale Ligandenpaar **122** substituiert werden, um den gewünschten chiralen Komplex **146** zu erhalten (Schema 25).



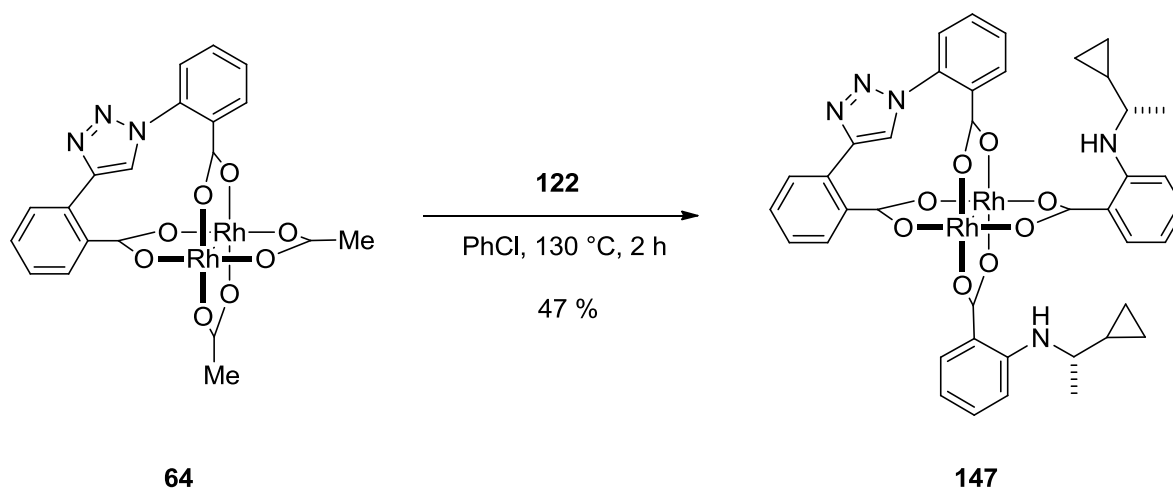
**Schema 25:** Darstellung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexes **146** mit zwei chiralen *N*-substituierten 2-Aminobenzoat-Derivaten und zwei Triphenylacetaten als Liganden.

Dazu wurde zunächst in einer selektiven Ligandenaustausch-Reaktion  $\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$  (**14**) mit Triphenylacetat in Methanol für 12 Stunden bei 60 °C zum  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tpa})_2$  (**114**) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung das Produkt **114** in einer Ausbeute von 82 % isoliert. Durch dreistündiges Erhitzen des Komplexes **114** mit chiralem Anthranilsäure-Derivat **122** in Chlorbenzol konnten letztendlich die Acetatgruppen selektiv durch die chiralen Liganden unter Abspaltung von Essigsäure ausgetauscht werden.

Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte der Komplex **146** mit einer guten Ausbeute von 74 % isoliert werden. Somit konnte diese gezeigte Syntheseroute, ausgehend

von *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**), den Komplex **146** in einer Gesamtausbeute von 61 % über zwei Stufen liefern.

Die Synthese des zweiten chiralen Komplexes **147** mit einem achiralen tetradentaten Liganden **60** (vgl. Schema 11) und zwei chiralen bidentaten Liganden **122** (vgl. Schema 20), die in ihren konformativen Freiheitsgraden eingeschränkt sind, ist im Schema 26 dargestellt.

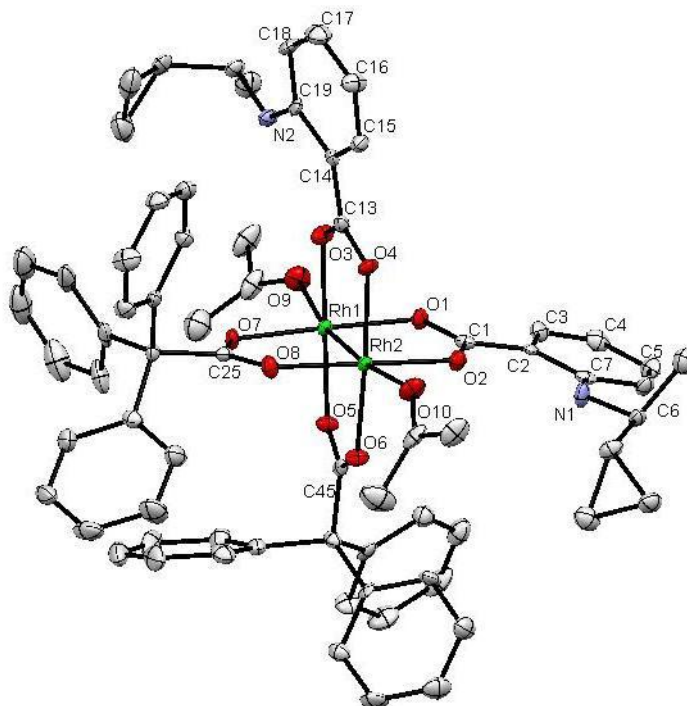


**Schema 26:** Darstellung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexes **147** mit zwei chiralen *N*-substituierten 2-Aminobenzoat- und einem achiralen Dibenzoat-Liganden.

Unter Erhitzen von **64** (vgl. Schema 12) und (*S*)-2-(1-Cyclopropylethylamino)benzoesäure (**122**) in Chlorbenzol wurden, aufgrund des chelatisierenden Effektes des tetradentaten Liganden **60**, die Acetatgruppen selektiv durch die chiralen Liganden **122** unter Abspaltung von Essigsäure substituiert (Schema 26). Mit dieser Methode konnte nach säulenchromatographischer Reinigung der chirale heteroleptische Dirhodium(II)-Komplex **147** in einer Ausbeute von 47 % isoliert werden.

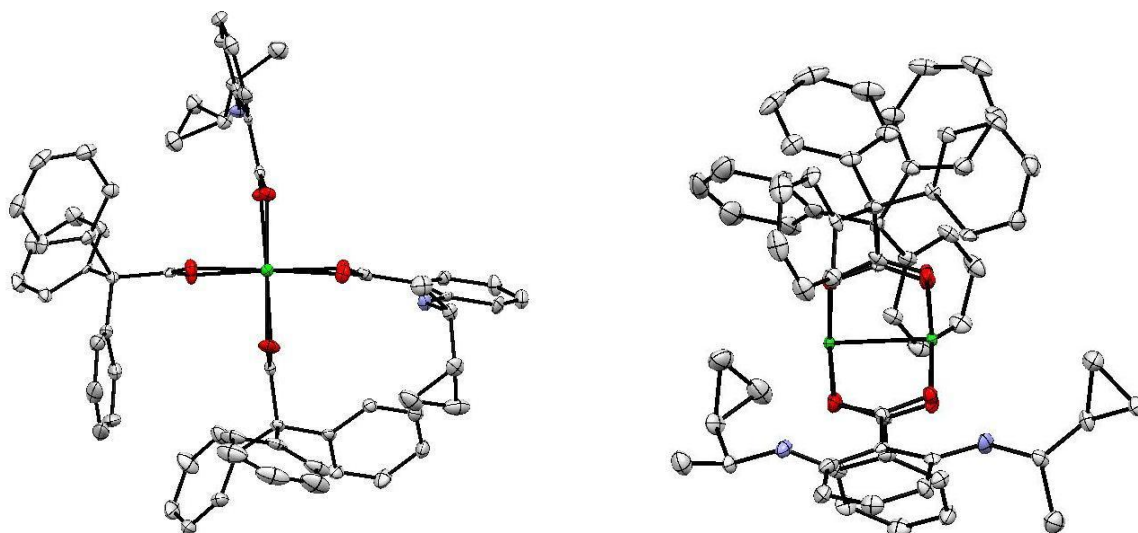
Die Umkristallisationen der Verbindung **146** aus Aceton und der Verbindung **147** aus Aceton und Acetonitril lieferten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalysen.

Der Dirhodium(II)-Komplex **146** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub> (Abbildung 27). Je ein Acetonmolekül koordiniert axial an einem der beiden Rhodiumatome. Der Rh–Rh Abstand von 2.3787(3) Å liegt in einem typischen Bereich der Rh–Rh Bindungslängen für Dirhodium(II)-Carboxylat-Komplexe.<sup>[80]</sup> Die Bindungslängen der Rhodiumatome zu den Carboxylatgruppen variieren zwischen 2.029–2.052 Å. Die Carboxylatgruppen der Triphenylacetat-Liganden, sowie die der *N*-substituierten 2-Aminobenzoat-Liganden, überbrücken die dimere Rhodiumeinheit in Bindungswinkeln im Bereich von 87.29(12)–92.83(17)°.



**Abbildung 27:** Kristallstruktur von **146**. Aus Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh–Rh 2.3787(3), Rh–O(9) 2.272(3), Rh–O(10) 2.268(3), Rh–O(1) 2.042(4), Rh–O(2) 2.047(4), Rh–O(3) 2.032(4), Rh–O(4) 2.047(4), Rh–O(5) 2.052(4), Rh–O(6) 2.029(4), Rh–O(7) 2.037(4), Rh–O(8) 2.044(4). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(9)–Rh–Rh 170.37(8), O(10)–Rh–Rh 173.55(8), O(3)–Rh–O(7) 87.29(12), O(3)–Rh–O(1) 92.83(17), O(7)–Rh–O(5) 91.32(17), O(1)–Rh–O(5) 88.30(11), O(6)–Rh–O(8) 89.87(18), O(8)–Rh–O(4) 88.30(10), O(6)–Rh–O(2) 88.78(10), O(4)–Rh–O(2) 92.78(17). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: O(1)–Rh–Rh–O(2) 4.5(2), O(4)–Rh–Rh–O(3) 4.5(2), O(5)–Rh–Rh(2)–O(6) 5.0(2), O(7)–Rh–Rh–O(8) 3.5(2).

Die Seitenansicht und die Vorderansicht der Kristallstruktur **146** zeigen, dass das  $\text{Rh}_2\text{O}_8$  Gerüst entlang der Rh–Rh Bindung leicht verdrillt ist (Abbildung 28). Die Torsionswinkel O(1)–Rh–Rh–O(2) bzw. O(4)–Rh–Rh–O(3) der zwei *N*-substituierten 2-Aminobenzoat-Liganden haben jeweils den Wert von  $4.5(2)^\circ$ , während die Torsionswinkel O(5)–Rh–Rh(2)–O(6) bzw. O(7)–Rh–Rh–O(8) der zwei Triphenylacetat-Liganden, vermutlich aufgrund sterischer Einflüsse, sich unterscheiden ( $3.5(2)^\circ$  bzw.  $5.0(2)^\circ$ ). Bei Betrachtung der Kristallstruktur entlang der Rh–Rh Bindung erkennt man, dass zwischen den Ebenen der Carboxylatgruppen und der jeweiligen aromatischen Ringe der (*S*)-konfigurierten 2-Aminobenzoat-Derivat-Liganden jeweils ein Winkel von  $8.1^\circ$  bzw.  $4.4^\circ$  besteht. Die beiden aromatischen Ringebenen der (*S*)-konfigurierten Liganden stehen in einem Winkel von  $65.6^\circ$  zueinander.

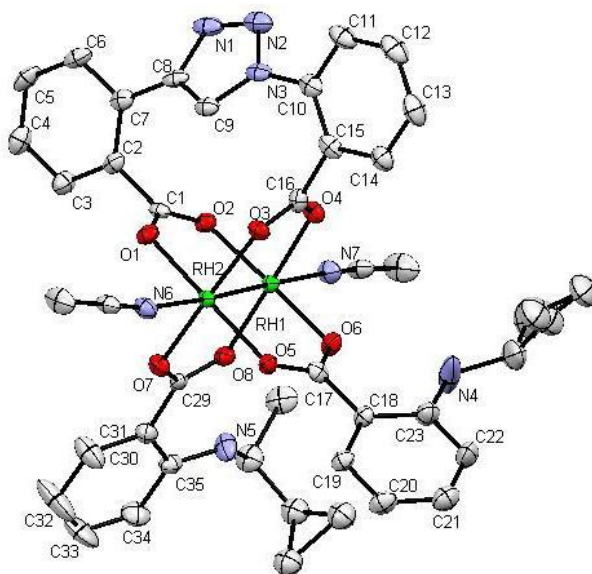


**Abbildung 28:** Kristallstruktur von **146**; links: Seitenansicht entlang der Rh–Rh Bindung; rechts: Vorderansicht. Aus Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und die koordinierenden Lösungsmittelmoleküle weggelassen.

Tatsächlich sind die Cyclopropylethylamino-Reste der zwei chiralen Liganden und somit auch die beiden Stereozentren in der Kristallstruktur des Komplexes **146** in der Nähe der Koordinationssphäre und ragen in den Raum eines axialen Liganden hinaus (vgl. Abbildung 23). In Bezug auf die Rh–Rh Einheit sind die Cyclopropylethylamino-Reste in der Kristallstruktur des Komplexes **146** in *trans*-Stellung angeordnet.

Die Kristallstruktur der Verbindung **147** beweist, dass der gewünschte Komplex **147** als Monomer vorliegt (Abbildung 29). Damit lässt sich eine mögliche Verbrückung des Dicarboxylat-Liganden über zwei Rh–Rh Einheiten ausschließen. Der Dirhodium(II)-Komplex **147** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Abbildung 29). Die Rh–Rh Bindungslänge von 2.4048(5) Å liegt im Rahmen der Rh–Rh Abstände für dimere Rh(II)-Komplexe mit tetradentaten Liganden.<sup>[12a, 12f, 30a, 30c, 57a]</sup> Jeweils zwei Acetonitrilmoleküle besetzen die verfügbaren axialen Koordinationsstellen. Die Bindungslängen der Rhodiumatome zu den Carboxylatgruppen des tetradentaten Liganden und denen der chiralen Liganden sind nahezu gleich und variieren leicht zwischen 2.031–2.069 Å. Die Carboxylatgruppen des tetradentaten Liganden, als auch die der *N*-substituierten 2-Aminobenzoat-Liganden, überbrücken die dimere Rhodiumeinheit in Bindungswinkeln im Bereich von 88.4(1)–91.2(1)°.





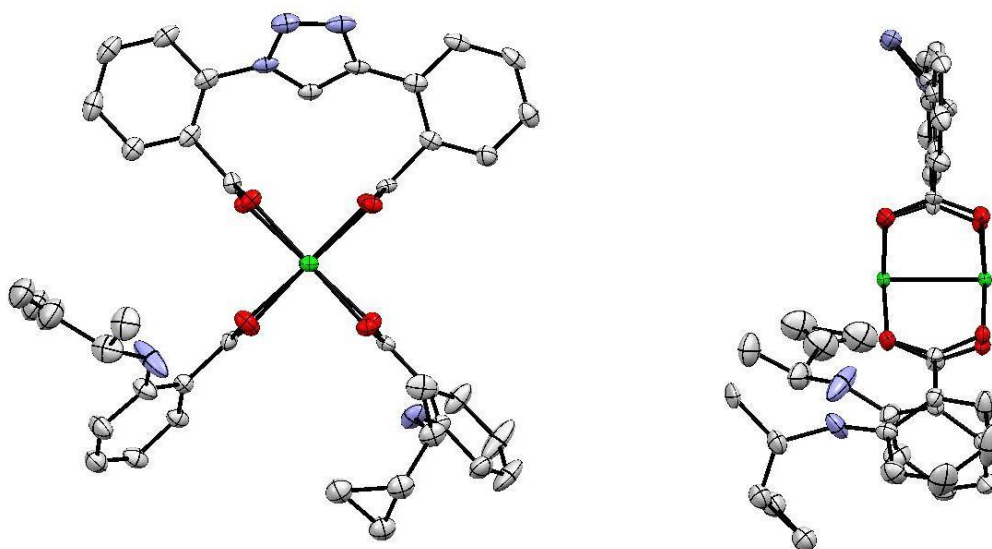
**Abbildung 29:** Kristallstruktur von **147**. Aus Übersichtlichkeit wurden die H-Atome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Rh–Rh 2.4048(5), Rh–N(6) 2.2525(1), Rh–N(7) 2.2285(1), Rh–O(1) 2.034(3), Rh–O(2) 2.049(3), Rh–O(3) 2.069(3), Rh–O(4) 2.047(3), Rh–O(5) 2.035(3), Rh–O(6) 2.031(3), Rh–O(7) 2.049(3), Rh–O(8) 2.036(3). Ausgewählte Bindungslängen [°]: N(6)–Rh–Rh 177.20(11), N(7)–Rh–Rh 178.71(12), O(1)–Rh–O(3) 91.2(1), O(4)–Rh–O(2) 89.4(1), O(5)–Rh–O(7) 89.8(1), O(6)–Rh–O(8) 89.8(1), O(6)–Rh–O(4) 89.6(1), O(8)–Rh–O(2) 90.9(1), O(1)–Rh–O(7) 88.4(1), O(5)–Rh–O(3) 90.3(1). Ausgewählte Torsionswinkel [°]: O(1)–Rh–Rh–O(2) 2.3(2), O(4)–Rh–Rh–O(3) 4.2(2), O(5)–Rh–Rh–O(6) 4.9(2), O(7)–Rh–Rh–O(8) 4.8(1), N(1)–C(8)–C(7)–C(6) 41.6(2), C(11)–C(10)–N(3)–N(2) 39.2(2).

Betrachtet man die Vorderansicht bzw. die Seitenansicht entlang der Rh–Rh Bindungsachse der Kristallstruktur, erkennt man erneut eine leichte Verdrillung des Rh<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Gerüsts und des tetradentaten Liganden im Komplex (Abbildung 30). Diese ist im Vergleich zum Komplex **64** (vgl. Abbildung 10), der Acetat- anstatt der *N*-substituierten 2-Aminobenzoat-Liganden trägt, viel geringer ausgeprägt. Die Torsionswinkel in Bezug auf die Rh–Rh Bindungsachse sind im Bereich von 2.3(2)-4.9(2)°, während die im Komplex **64** größer sind (4.1(2)-9.8(3)°). Die beiden entsprechenden Torsionswinkel sind in beiden Komplexen jeweils die kleinsten (2.3(2)° bzw. 4.1(2)°).

Der Winkel zwischen den beiden aromatischen Ringebenen des tetradentaten Liganden im Komplex **147** beträgt 4.5°, so dass die zwei Benzolringe nahezu parallel zueinander ausgerichtet sind. Durch die Koordination an die Rh–Rh Einheit wurde dieser Winkel deutlich kleiner als der in der Kristallstruktur des Liganden **60** (12.6°) (vgl. Abbildung 8), während im Komplex **64** die Benzoatebenen in einem Winkel von 34.4° zueinander stehen (vgl. Abbildung 10). Vergleicht man die Winkel zwischen den Ebenen der Carboxylatgruppen und der aromatischen Ringe des tetradentaten Liganden im Komplex **147** mit den entsprechenden Winkeln im Komplex **64**, so stellt man fest, dass nahezu orthogonale Winkel von 84.2° bzw. 89.3° im Komplex **147** und deutlich kleinere Winkel von 66.3° bzw. 57.7° im Komplex **64**

vorhanden sind. Die Carboxylatgruppen sind dementsprechend, wie zu erwarten, nicht in Konjugation zum aromatischen Ring.

Die Triazoleinheit von **147** ragt nicht aus der  $\text{RhO}_4$  Koordinationsebene heraus wie es bei der Kristallstruktur des Komplexes **64** mit Acetat-Liganden der Fall ist (vgl. Abbildung 10). Diese Beobachtung spiegelt sich in den kleineren Torsionswinkeln  $\text{C}(11)\text{--C}(10)\text{--N}(3)\text{--N}(2)$  von  $39.1(6)^\circ$  bzw.  $\text{N}(1)\text{--C}(8)\text{--C}(7)\text{--C}(6)$  von  $41.6(2)^\circ$  gegenüber denen im Komplex **64** von  $58.1(2)^\circ$  bzw.  $57.8(2)^\circ$  (vgl. Abbildung 9) und denen im Liganden **60** von  $51.1(3)^\circ$  bzw.  $50.4(3)^\circ$  (vgl. Abbildung 8) wieder. Damit zeigt sich, dass durch die Substitution der Acetat- durch die *N*-substituierten 2-Aminobenzoat-Liganden die Verzerrung des  $\text{Rh}_2\text{O}_8$  Gerüsts und des tetradentaten Liganden verringert wird.



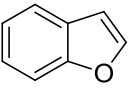
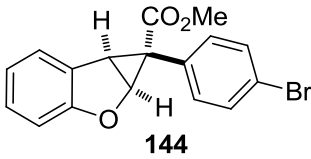

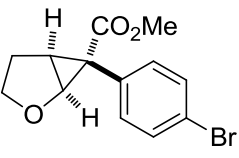
**Abbildung 30:** Kristallstruktur von **147**; links: Seitenansicht entlang der Rh–Rh Bindung; rechts: Vorderansicht. Aus Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und die koordinierenden Lösungsmittelmoleküle weggelassen.

Zwischen den Ebenen der Carboxylatgruppen und der jeweiligen aromatischen Ringe der (*S*)-konfigurierten *N*-substituierten 2-Aminobenzoat-Liganden bestehen unterschiedliche Winkel  $22.1^\circ$  bzw.  $13.3^\circ$ , die größer sind als die in der Kristallstruktur des Komplexes **146** mit  $8.1^\circ$  bzw.  $4.4^\circ$  (vgl. Abbildung 27). Die beiden aromatischen Ringebenen der (*S*)-konfigurierten Liganden stehen im annähernd rechten Winkel ( $84.1^\circ$ ) zueinander. Interessanterweise sind die Cyclopropylethylamino-Reste und somit die Stereozentren der chiralen Liganden in der Kristallstruktur des Komplexes **147** in *cis*-Stellung, während in der Kristallstruktur des Komplexes **146** die Reste in *trans*-Stellung in Bezug auf die Rh–Rh Einheit angeordnet sind (vgl. Abbildung 28).

### 3.3.2 Untersuchung der Komplexe **146** und **147** in Cyclopropanierungsreaktionen

Die chiralen heteroleptischen Komplexe **146** und **147** besitzen jeweils die identischen chiralen, aber verschiedene achirale Liganden. Die sperrigen Triphenylacetat-Liganden im Komplex **146** erhöhen den sterischen Anspruch, während der konformativ fixierte Dibenzoat-Ligand im Komplex **147** den Raum in der Peripherie der Rh–Rh Bindung besetzt. Der Einfluss der strukturellen Unterschiede dieser Komplexe auf die Enantioselektivitäten wurde in der Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) bzw. Benzofuran (**85**) mit der Diazoverbindung **143** untersucht und die Enantioselektivitäten mit denen des im Kapitel 3.2.3 vorgestellten chiralen Komplexes **130** verglichen (Tabelle 17).

**Tabelle 17:** Enantioselektive intermolekulare Cyclopropanierung von **85** bzw. **75** und **143** mit heteroleptischen Katalysatoren **130**, **146** und **147**.

Eintrag	Substrat	Kat.	ee [%] <sup>[a]</sup>	Ausbeute [%]	Produkt
1	 <b>85</b>	<b>130</b>	5	73	 <b>144</b>
2		<b>146</b>	2	81	
3		<b>147</b>	3	67	
4	 <b>75</b>	<b>130</b>	15	97	 <b>145</b>
5		<b>146</b>	0	80	
6		<b>147</b>	2	87	

Reaktionsbedingungen: 1 eq Diazoverbindung **143**, 5 eq Substrat **85**, Toluol (0.15 M), 0.5 mol% Kat. bzw. 5 eq Substrat **75**, DCM (0.15 M), 1 mol% Kat., RT, 1 h, <sup>[a]</sup>bestimmt mittels HPLC-Analyse (Chiracel OD-H).

Die Cyclopropanierungsreaktionen wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen wie im Kapitel 3.2.4 (vgl. Tabelle 13 und Tabelle 15) durchgeführt. Es wurde jedoch festgestellt, dass die neu entwickelten chiralen heteroleptischen Komplexe **146** und **147** als Katalysatoren bei der Cyclopropanierung der Olefine **85** bzw. **75** mit der Diazoverbindung **143** die

Cyclopropane **144** bzw. **145** nahezu racemisch bildeten (Einträge 2, 3, 5, 6). Die Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) zeigte, dass der Katalysator **146**, mit sterisch anspruchsvollen Triphenylacetat-Liganden, und der Katalysator **147**, mit einem tetradentaten Dicarboxylat-Liganden, noch geringere Enantiomerenüberschüsse der Produkte **145** lieferten als der Katalysator **130** mit Acetatgruppen als achirale Liganden (Einträge 4-6). Aus der Tabelle 17 ist ersichtlich, dass die angestrebte Einschränkung der konformativen Freiheitsgrade nicht zu dem gewünschten Ergebnis, der Beeinflussung der Enantioselektivitäten, führte.

Im Allgemeinen führten diese Klasse von Dirhodium(II)-Katalysatoren mit (*S*)-konfigurierten *N*-substituierten 2-Aminobenzoat-Liganden nur zu einer unzureichenden stereochemischen Induktion bei den Cyclopropanierungsreaktionen.

### 3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden eine Reihe chiraler heteroleptischer sowie homoleptischer Dirhodium(II)-Katalysatoren **130-141** mit *N*-substituierten 2-Aminobenzoat-Liganden erfolgreich synthetisiert. Die unterschiedlich substituierten (*S*)-konfigurierten Anthranilsäure-Derivate **122-129** wurden über eine *Ullmann*-Kupplung aus den käuflichen Ausgangsmaterialien zugänglich. Die neu entwickelten dimeren Rh(II)-Komplexe wurden in asymmetrischen Cyclopropanierungsreaktionen von Olefinen mit der Diazoverbindung **143** getestet.

Die Cyclopropanierungsreaktionen verliefen mit hoher Diastereoselektivität und die *anti*-Cyclopropane wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert. Insgesamt zeigten sowohl die heteroleptischen als auch die homoleptischen Katalysatoren eine hohe katalytische Aktivität. Die chirale Information wurde jedoch bei den heteroleptischen und homoleptischen Komplexen nicht oder nur unzureichend auf das jeweilige Substrat übertragen. Unter den neu entwickelten Komplexen **130-141** erzielte der homoleptische Cyclohexylethyl-substituierte 2-Aminobenzoat-Komplex **139** bei der Cyclopropanierung von 2,3-Dihydrofuran (**75**) mit der Diazoverbindung **143** den höchsten Enantiomerenüberschuss von 34 %. Die verschiedenen Substituenten an den chiralen 2-Aminobenzoaten wirkten sich kaum auf die erhaltenen Enantioselektivitäten aus. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass aliphatisch-substituierte 2-Aminobenzoat-Komplexe geringfügig bessere Enantiomerenüberschüsse der Produkte erzielten als die aromatisch-substituierten Komplexe. Die homoleptischen Komplexe sind den Komplexen mit einer Kombination aus achiralen und chiralen Liganden, aufgrund der

besseren Übertragung der Stereoinformation auf das Substrat, in enantioselektiven Cyclopropanierungsreaktionen überlegen. Diese Beobachtung kann auf den höheren sterischen Anspruch am katalytisch aktiven Reaktionszentrum und auf die größere Einschränkung der konformativen Vielfalt in den homoleptischen Katalysatoren zurückzuführen sein.

Die chiralen heteroleptischen Komplexe **146** und **147**, die jeweils die gleichen chiralen (*S*)-2-(1-Cyclopropylethylamino)benzoate (**122**) aber verschiedene achirale Liganden tragen, ließen sich mit der im Kapitel 2 entwickelten Synthesestrategie erfolgreich synthetisieren und charakterisieren. Jedoch führte die durch die Substitution der Acetat- durch sperrige Triphenylacetat-Liganden erreichte Vergrößerung des sterischen Anspruches, als auch die Einschränkung der konformativen Freiheitsgrade im Komplex, durch die Substitution der Acetat- durch einen tetradentaten Dibenzoat-Liganden, zu keiner Verbesserung der Enantiodiskriminierung bei den Cyclopropanierungsreaktionen.

Entgegen der Vermutung scheint mit dem Ligandensystem die Konformation der Katalysatorstruktur nicht ausreichend fixiert und der sterische Anspruch in der Nähe des axialen Reaktionszentrums nicht groß genug zu sein, so dass bei den Cyclopropanierungen mit den Katalysatoren **130-141**, **146** und **147** keine nennenswerten Enantiomerenüberschüsse der Produkte erreicht werden konnten.

## III. Experimenteller Teil

### 1. Allgemeine Angaben

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Lösungsmittel sind für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte (ppm) relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. In Klammern sind die Signalmultiplizität, die Kopplungskonstante  $J$  in Hz und die durch numerische Integration ermittelte Protonenzahl angegeben. Die Multiplizitäten sind wie folgt gekennzeichnet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), m (Multipllett), br (breites Singulett).

<sup>12</sup>C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (125 MHz) und AM 400 (100 MHz) der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Lösungsmittel sind für die jeweiligen Substanzen vermerkt. Die chemischen Verschiebungen sind als  $\delta$ -Werte (ppm) relativ zum internen Lösungsmittelpeak angegeben. Die Anzahl der direkt gebundenen Protonen wurde durch DEPT-Messungen ermittelt und in Klammern wie folgt angegeben: CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>. Quartäre Kohlenstoffatome werden als C<sub>q</sub> abgekürzt. In Klammern ist das dem Signal entsprechende Kohlenstoffatom angegeben, sofern dies möglich war. Die nicht sichtbaren chemischen Verschiebungen wurden nicht angegeben.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät DRX 500 (470 MHz) der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind relativ zum externen Standard CF<sub>3</sub>Cl bei 0 ppm angegeben.

**2D-NMR**-Spektren (COSY, HMBC, HMQC) wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. COSY- und HMBC-Spektren wurden mit und HMQC-Spektren ohne Gradientenfeld aufgenommen. Die COSY-, HMBC- und HMQC-Spektren dienen jeweils der eindeutigen Zuordnung der C- und H-Atome zu den entsprechenden Signalen.

**IR**-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer *Nicolet Magna 750* bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Spektren wurden als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>) angegeben. Die Bandenintensitäten sind wie folgt gekennzeichnet: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit). Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

**ESI-MS**-Spektren wurden auf einem LTQ XL FTMS von *Thermo Scientific* aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte bei 5 kV durch Elektronenspray-Ionisierung. Die Proben wurden in der Regel in CH<sub>3</sub>CN gelöst. Bei Messungen über den Autosampler galten folgende Bedingungen: MeOH + 0.1 % HCOOH, Flussrate 200 µl/min. Bei Messungen mittels Direkteinspritzung betrug die Flussrate 5 µl/min. Die Messungen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt.

**GC/MS**-Messungen wurden mit einem Gaschromatographen *HP 6890* der Firma *Hewlett-Packard* unter Verwendung eines *HP 5973* massenselektiven Detektors mit Elektronenstoß-Ionisierung (EI) durchgeführt. Als Kapillarsäule wurde eine Supelco 28482-U (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm Filmdicke) mit Helium als Trägergas verwendet.

**HPLC**-Analysen wurden an einer *Agilent Technologies* 1200 Series (UV/Vis-Detektor G1315D DAD; Autosampler G1329A ALS; G1312A Bin Pump; Massenspektrometer *Agilent Technologies* 6130 Quadrupole LC/MS) durchgeführt. Als Säule wurde die *Chiralcel OD-H* (0.46 cm ø x 25 cm) der Firma *Daicel Chemical Industries* verwendet. HPLC-grade Eluenten wurden von der Firma *Fisher Scientific* bezogen. Enantiomerenüberschüsse wurden durch Vergleich mit den entsprechenden racemischen Proben ermittelt.

**Hydrierungen** wurden in einem Autoklav vom Typ 30 S der Firma *Roth* durchgeführt.

**Dünnschichtchromatogramme** wurden mit Folien der Firma *Merck* (Kieselgel 60, F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.2 Mm) angefertigt. Die Auswertung erfolgte mittels UV-Detektion ( $\lambda = 254$  nm) und Anfärben mit Kaliumpermanganat- bzw. Cersulfat-Molybdatophosphorsäure-Lösung.

**Säulenchromatographie** wurde mit Flash-Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.03-0.06 mm) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

**Lösungsmittel** wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Toluol und THF wurden über Natrium unter Stickstoffatmosphäre destilliert. Methanol wurde über Magnesium unter Stickstoffatmosphäre destilliert. DCM, *n*-Hexan und DMSO wurden über CaH<sub>2</sub> unter Stickstoffatmosphäre destilliert. Alle übrigen kommerziell erhältlichen Materialien wurden, soweit nicht angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet.

**Inertreaktionen** wurden unter Schlenktechnik unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

---

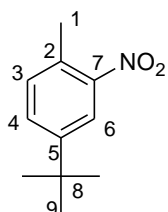
**Chemische Namen** für alle synthetisierten Produkte wurden mit *Beilstein* AutoNom Version 4.0 erstellt und entsprechen der Beilstein-Nomenklatur. Die Nummerierung der Atome in den Abbildungen dient ausschließlich der Signalzuordnung der NMR-Spektren und stimmt nicht mit der Nummerierung im Namen überein.



## 2. Versuchsvorschriften zu Kapitel 1

### 2.1 Synthese der Liganden

#### 4-*tert*-Butyl-2-methyl-1-nitrobenzol (**24**)<sup>[47]</sup>



Unter Eiskühlung wurden 65 %ige Salpetersäure (6.5 ml, 156 mmol, 2.6 eq) und konz. Schwefelsäure (7.7 ml, 144 mmol, 2.4 eq) 10 min gerührt. Die so gewonnene Nitriersäure wurde langsam zu 1-*tert*-Butyl-4-methylbenzol (**23**) (10.3 ml, 60 mmol, 1.0 eq) getropft. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend ins Eiswasser gegossen. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 x 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (150 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:9 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ Pentan) lieferte 4-*tert*-Butyl-2-methyl-1-nitrobenzol (**24**) (10.8 g, 56 mmol, 93 %) als gelbes Öl.

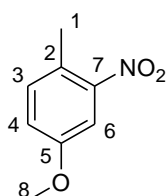
R<sub>f</sub>: 0.65 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 7.98 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-6), 7.51 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-3), 7.25 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-4), 2.51 (s, 3H, H-1), 1.33 (s, 9H, H-9).

<sup>12</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = 150.7 (C<sub>q</sub>), 149.1 (C<sub>q</sub>), 132.4 (CH, C-3), 130.5 (C<sub>q</sub>), 130.2 (CH, C-4), 121.5 (CH, C-6), 34.7 (C<sub>q</sub>, C-8), 31.1 (CH<sub>3</sub>, C-9), 19.9 (CH<sub>3</sub>, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[49]</sup>

#### 4-Methoxy-1-methyl-2-nitrobenzol (**26**)<sup>[48]</sup>



Zu einer gerührten Lösung des 4-Methyl-3-nitrophenols (**25**) (9.2 g, 60 mmol, 1 eq) in Aceton (c = 0.2 M) wurden Dimethylsulfat (6.8 ml, 72 mmol, 1.2 eq) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (12.4 g, 90 mmol, 1.5 eq) gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in H<sub>2</sub>O (100 ml) aufgenommen. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. (150 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte 4-Methoxy-1-methyl-2-nitrobenzol (**26**) (9.0 g, 54 mmol, 90 %) als gelbes Öl.

**R<sub>f</sub>**: 0.27 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.49 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H, H-6), 7.22 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, H-3), 7.06 (dd,  $J$  = 8.5 Hz,  $J$  = 2.8 Hz, 1H, H-4), 3.85 (s, 3H, H-8), 2.52 (s, 3H, H-1).

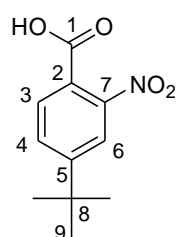
**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 158.1 (C<sub>q</sub>), 149.5 (C<sub>q</sub>), 133.4 (CH, C-3), 125.5 (C<sub>q</sub>), 120.0 (CH, C-4), 109.1 (CH, C-6), 55.8 (CH<sub>3</sub>, C-8), 19.7 (CH<sub>3</sub>, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[48]</sup>

### Allgemeine Arbeitsvorschrift A für die Oxidation

Zu einer gerührten Lösung des 4-*tert*-Butyl-2-methyl-1-nitrobenzols (**24**) oder 4-Methoxy-1-methyl-2-nitrobenzols (**26**) (54 mmol, 1 eq) in einem 1/1 Gemisch aus Pyridin und H<sub>2</sub>O ( $c$  = 0.42 M) wurde portionsweise KMnO<sub>4</sub> (102.4 g, 648 mmol, 12 eq) bei 100 °C gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 110 °C für 12 h erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde der Feststoff abfiltriert und mit H<sub>2</sub>O (100 ml) gewaschen. Das Filtrat wurde mit 2 M HCl auf pH 1-2 eingestellt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (100 ml) und ges. NaCl-Lsg. (100 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (Laufmittelbedingungen s. u.) konnten die jeweiligen Produkte **27** und **28** als Feststoffe isoliert werden.

### 4-*tert*-Butyl-2-nitrobenzoesäure (**27**)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 68 % (8.3 g, 37 mmol) als weißer Feststoff isoliert. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:50 → 1:9 EtOAc/ Cyclohexan).

**R<sub>f</sub>**: 0.16 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc).

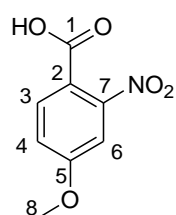
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.80 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-3), 7.77 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-6), 7.64 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-4), 1.35 (s, 9H, H-9).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 168.8 (C<sub>q</sub>), 156.0 (C<sub>q</sub>), 149.1 (C<sub>q</sub>), 131.2 (CH, C-3), 130.3 (CH, C-4), 129.0 (C<sub>q</sub>), 120.7 (CH, C-6), 35.3 (C<sub>q</sub>, C-8), 30.9 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3099 (br), 2966 (m), 2872 (m), 1706 (s), 1615 (m), 1535 (vs), 1366 (vs), 1354 (s), 1283 (m), 1257 (s), 1119 (m), 830 (m), 761 (w), 669 (w).

**HR-MS** (ESI) ( $C_{11}H_{13}NO_4Na$ ,  $[M+Na]^+$ ): ber. 246.0737, gef. 246.0733.

#### 4-Methoxy-2-nitrobenzoesäure (28)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 64 % (6.9 g, 35 mmol) als weißer Feststoff isoliert. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an  $SiO_2$  (1:50  $\rightarrow$  2:1 EtOAc/ Cyclohexan).

**R<sub>f</sub>**: 0.39 ( $SiO_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $C_2D_6OS$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.85 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, H-3), 7.46 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1H, H-6), 7.26 (dd,  $J$  = 8.5 Hz,  $J$  = 2.6 Hz, 1H, H-4), 3.88 (s, 3H, H-8).

**<sup>12</sup>C-NMR** ( $C_2D_6OS$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 164.8 ( $C_q$ ), 162.3 ( $C_q$ ), 151.3 ( $C_q$ ), 132.3 (CH, C-3), 117.4 (CH, C-4), 117.1 ( $C_q$ ), 109.2 (CH, C-6), 56.5 ( $CH_3$ , C-8).

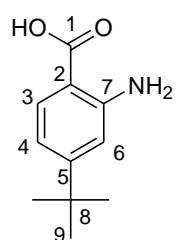
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3104 (br), 2729 (w), 1700 (s), 1609 (s), 1573 (m), 1535 (vs), 1511 (m), 1428 (s), 1378 (m), 1323 (m), 1291 (vs), 1245 (vs), 1070 (m), 1030 (m), 917 (m), 881 (m), 845 (w), 818 (w), 778 (w).

**HR-MS** (ESI) ( $C_8H_7NO_5Na$ ,  $[M+Na]^+$ ): ber. 220.0216, gef. 220.0209.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift B für die Hydrierung<sup>[50]</sup>

In einem Autoklav wurden die jeweilige Nitrobenzoesäure **27-29** (34 mmol, 1 eq) und Pd/C (325 mg, 10 % Pd) in EtOH ( $c$  = 0.22 M) gelöst und 12 h unter  $H_2$ -Druck (10 bar) bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde über Silicagel/Celite (1/1) abfiltriert und mit EtOAc gewaschen. Die jeweiligen Produkte **30-32** konnten als Feststoffe isoliert werden. Eine weitere Aufarbeitung war nicht nötig.

#### 2-Amino-4-*tert*-butylbenzoesäure (30)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in einer Ausbeute von 95 % (6.2 g, 32 mmol) als brauner Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.79 ( $SiO_2$ , EtOAc).

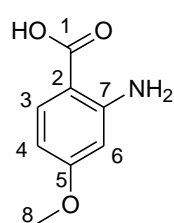
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.85 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, H-3), 7.16 (br, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.70 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-4), 6.63 (s, 1H, H-6), 1.28 (s, 9H, H-9).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.6 ( $\text{C}_q$ ), 157.9 ( $\text{C}_q$ ), 150.5 ( $\text{C}_q$ ), 131.9 (CH, C-3), 114.5 (CH, C-4), 113.4 (CH, C-6), 109.6 ( $\text{C}_q$ ), 34.8 ( $\text{C}_q$ , C-8), 30.9 ( $\text{CH}_3$ , C-9).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3485 (m), 3373 (m), 2962 (s), 2904 (m), 2868 (m), 1664 (vs), 1619 (vs), 1589 (s), 1547 (m), 1497 (m), 1421 (m), 1363 (m), 1309 (m), 1260 (m), 1232 (vs), 1202 (vs), 1173 (m), 1121 (m), 945 (w), 864 (w), 785 (m), 710 (w), 697 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_2$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 194.1176, gef. 194.1172.

### 2-Amino-4-methoxybenzoesäure (31)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in einer Ausbeute von 98 % (5.5 g, 33 mmol) als brauner Feststoff isoliert.

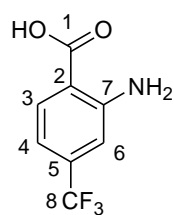
**R<sub>f</sub>**: 0.23 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.59 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H, H-3), 6.23 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H, H-6), 6.09 (dd,  $J = 8.9$  Hz,  $J = 2.5$  Hz, 1H, H-4), 3.70 (s, 3H, H-8).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 169.3 ( $\text{C}_q$ ), 163.7 ( $\text{C}_q$ ), 153.6 ( $\text{C}_q$ ), 133.0 (CH, C-3), 103.5 ( $\text{C}_q$ ), 103.3 (CH, C-4), 98.7 (CH, C-6), 55.0 ( $\text{CH}_3$ , C-8).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[81]</sup>

### 2-Amino-4-(trifluormethyl)benzoesäure (32)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in quantitativer Ausbeute (7.0 g, 34 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.18 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

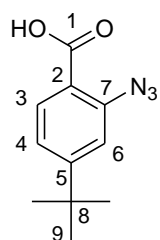
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.02 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-3), 7.15 (s, 1H, H-6), 6.83 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-4).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 169.4 ( $\text{C}_q$ ), 152.6 ( $\text{C}_q$ ), 135.5 ( $\text{C}_q$ ,  $J = 32$  Hz, C-5), 133.6 (CH, C-3), 124.9 ( $\text{C}_q$ ,  $J = 274$  Hz, C-8), 113.9 (CH,  $J = 4$  Hz, C-4), 113.3 ( $\text{C}_q$ ), 111.5 (CH,  $J = 4$  Hz, C-6).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[82]</sup>

**Allgemeine Arbeitsvorschrift C für die Darstellung des Azids<sup>[51]</sup>**

Zu einer gerührten Lösung der jeweiligen Aminobenzoesäure **30-33** (8.00 mmol, 1 eq) in CH<sub>3</sub>CN (c = 0.53 M) wurden *t*-BuONO (1.43 ml, 12.00 mmol, 1.5 eq) gefolgt von TMSN<sub>3</sub> (1.26 ml, 9.60 mmol, 1.2 eq) bei 0°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der resultierende Feststoff abfiltriert und mit H<sub>2</sub>O (20 ml) und *n*-Hexan (20 ml) gewaschen. Die jeweiligen Produkte **34-37** konnten als Feststoffe isoliert werden. Eine weitere Aufreinigung war nicht nötig.

**2-Azido-4-*tert*-butylbenzoesäure (34)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift C wurde das Produkt in einer Ausbeute von 85 % (1.5 g, 6.8 mmol) als beiger Feststoff isoliert.

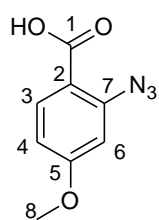
**R<sub>f</sub>**: 0.37 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.08 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, H-3), 7.28 (dd,  $J$  = 8.3 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-4), 7.22 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-6), 1.36 (s, 9H, H-9).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.0 (C<sub>q</sub>), 158.9 (C<sub>q</sub>), 139.1 (C<sub>q</sub>), 133.5 (CH, C-3), 122.8 (CH, C-6), 118.0 (C<sub>q</sub>), 116.1 (CH, C-4), 35.5 (C<sub>q</sub>, C-8), 30.9 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3076 (br), 2970 (s), 2959 (s), 2909 (m), 2870 (m), 2123 (vs), 1699 (vs), 1674 (m), 1607 (s), 1559 (s), 1412 (s), 1399 (s), 1326 (m), 1302 (m), 1269 (vs), 1262 (vs), 1173 (m), 1124 (m), 1071 (m), 933 (m), 921 (m), 864 (m), 839 (w), 786 (m), 703 (m), 664 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, [M]<sup>-</sup>): ber. 218.0924, gef. 218.0933.

**2-Azido-4-methoxybenzoesäure (35)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift C wurde das Produkt in einer Ausbeute von 84 % (1.3 g, 6.7 mmol) als beiger Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.62 (SiO<sub>2</sub>, MeOH/ DCM 2:1).

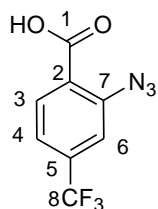
**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>OS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.80 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 1H, H-3), 6.83 (dd,  $J$  = 8.7 Hz,  $J$  = 2.4 Hz, 1H, H-4), 6.80 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H, H-6), 3.84 (s, 3H, H-8).

**<sup>12</sup>C-NMR** (C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>OS, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 165.8 (C<sub>q</sub>), 163.0 (C<sub>q</sub>), 141.3 (C<sub>q</sub>), 133.6 (CH, C-3), 115.8 (C<sub>q</sub>), 111.1 (CH, C-4), 106.4 (CH, C-6), 55.8 (CH<sub>3</sub>, C-8).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3056 (br), 2122 (m), 1689 (s), 1601 (s), 1570 (m), 1507 (m), 1285 (m), 1238 (vs), 1036 (m), 1029 (m), 913 (w), 845 (m), 829 (m), 769 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, [M]<sup>-</sup>): ber. 192.0414, gef. 192.0408.

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[83]</sup>

**2-Azido-4-(trifluormethyl)benzoesäure (36)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift C wurde das Produkt in einer Ausbeute von 89 % (1.6 g, 7.1 mmol) als beiger Feststoff isoliert.

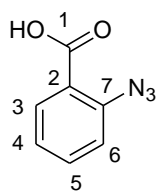
**R<sub>f</sub>**: 0.15 (SiO<sub>2</sub>, MeOH/ DCM 2:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.17 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, H-3), 7.49 (s, 1H, H-6), 7.48 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, H-4).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 168.5 (C<sub>q</sub>, C-1), 141.5 (C<sub>q</sub>), 136.4 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 33 Hz, C-5), 133.8 (CH, C-3), 124.2 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 273 Hz, C-8), 121.4 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-6), 116.9 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-4), 111.8 (C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3064 (m), 2118 (vs), 1714 (s), 1695 (s), 1505 (m), 1444 (m), 1409 (m), 1356 (m), 1333 (s), 1266 (s), 1190 (s), 1151 (m), 1130 (vs), 1096 (m), 903 (m), 875 (m), 847 (m), 784 (w), 752 (w), 693 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, [M]<sup>-</sup>): ber. 230.0172, gef. 230.0179.

**2-Azidobenzoessäure (37)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift C wurde das Produkt in einer Ausbeute von 89 % (1.2 g, 7.1 mmol) als beiger Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.12 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

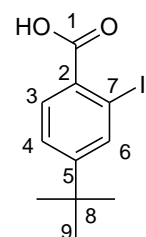
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.12 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1H, H-3), 7.60 (td,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.5$  Hz, 1H, H-5), 7.27-7.23 (m, 2H, H-4, H-6).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 167.4 (C<sub>q</sub>, C-1), 139.9 (C<sub>q</sub>), 134.4 (CH, C-3), 133.4 (CH, C-5), 125.1 (CH<sub>Ar</sub>), 120.8 (C<sub>q</sub>), 119.3 (CH<sub>Ar</sub>).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[51]</sup>

**Allgemeine Arbeitsvorschrift D für die Sandmeyer-artige-Reaktion<sup>[52]</sup>**

Zu einer gerührten Lösung der jeweiligen Aminobenzoessäure **30-32** (24.0 mmol, 1.0 eq) in konz. HCl (40 ml) und H<sub>2</sub>O (50 ml) wurde eine Lösung des NaNO<sub>2</sub> (1.8 g, 26.4 mmol, 1.1 eq) in H<sub>2</sub>O (8 ml) bei 0 °C zugetropft. Nachdem die Reaktionsmischung 30 min bei 0 °C gerührt wurde, wurde eine Lösung des KI (6.8 g, 40.8 mmol, 1.7 eq) in H<sub>2</sub>O (16 ml) der Reaktionslösung bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend bei 90 °C für zwei Stunden erhitzt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (5 x 80 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. (8 x 50 ml) und ges. NaCl-Lsg. (50 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (Laufmittelbedingungen s. u.) konnten die jeweiligen Produkte **38-40** als Feststoffe isoliert werden.

**4-tert-Butyl-2-iodbenzoessäure (38)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift D wurde das Produkt in einer Ausbeute von 57 % (4.2 g, 13.7 mmol) als brauner Feststoff isoliert. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:50 → 1:1 EtOAc/ Cyclohexan).

**R<sub>f</sub>**: 0.17 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

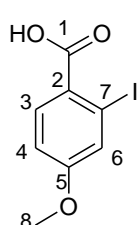
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.05 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-6), 7.96 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-3), 7.45 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-4), 1.32 (s, 9H, H-9).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.3 (C<sub>q</sub>, C-1), 157.7 (C<sub>q</sub>), 139.4 (CH, C-6), 132.0 (CH, C-3), 130.3 (C<sub>q</sub>), 125.3 (CH, C-4), 95.2 (C<sub>q</sub>, C-7), 34.9 (C<sub>q</sub>, C-8), 30.9 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3064 (br), 2964 (s), 2903 (br), 1696 (vs), 1593 (s), 1409 (m), 1380 (m), 1299 (s), 1263 (s), 1031 (m), 856 (w), 844 (w), 726 (w), 703 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>IO<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 305.0033, gef. 305.0029.

### 2-Iod-4-methoxybenzoesäure (39)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift D wurde das Produkt in einer Ausbeute von 83 % (5.5 g, 19.9 mmol) als brauner Feststoff isoliert. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:50 → 1:2 EtOAc/ Cyclohexan).

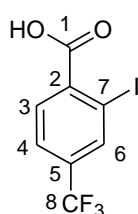
**R<sub>f</sub>**: 0.15 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>OS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.77 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H, H-3), 7.51 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H, H-6), 7.03 (dd,  $J$  = 8.6 Hz,  $J$  = 2.4 Hz, 1H, H-4), 3.81 (s, 3H, H-8).

**<sup>12</sup>C-NMR** (C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>OS, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 167.0 (C<sub>q</sub>), 161.5 (C<sub>q</sub>), 132.2 (CH, C-3), 127.4 (C<sub>q</sub>), 126.3 (CH, C-6), 113.8 (CH, C-4), 96.0 (C<sub>q</sub>, C-7), 55.8 (CH<sub>3</sub>, C-8).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[84]</sup>

### 2-Iod-4-(trifluormethyl)benzoesäure (40)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift D wurde das Produkt in einer Ausbeute von 76 % (5.7 g, 18.2 mmol) als weißer Feststoff isoliert. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:40 → 1:5 EtOAc/ Cyclohexan).

**R<sub>f</sub>**: 0.13 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.29 (s, 1H, H-6), 8.09 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-3), 7.72 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-4).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 170.5 (C<sub>q</sub>, C-1), 138.7 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-6), 136.5 (C<sub>q</sub>, C-2), 134.9 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 33 Hz, C-5), 132.1 (CH, C-3), 125.0 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-4), 122.3 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 273 Hz, C-8), 94.5 (C<sub>q</sub>, C-7).



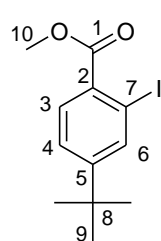
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3085 (br), 1709 (vs), 1689 (s), 1488 (m), 1482 (m), 1411 (m), 1381 (m), 1315 (vs), 1296 (vs), 1264 (vs), 1180 (s), 1173 (s), 1140 (vs), 1129 (vs), 1075 (vs), 1032 (s), 919 (m), 897 (s), 853 (m), 833 (m), 783 (w), 764 (w), 697 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_3\text{IO}_2$ ,  $[\text{M}]^-$ ): ber. 314.9124, gef. 314.9134.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift E für die Veresterung

Zu einer gerührten Lösung der jeweiligen Iodbenzoesäure **38-40** (13.0 mmol, 1 eq) in MeOH ( $c = 0.1 \text{ M}$ ) wurde eine katalytische Menge konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 3 h bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  (80 ml) aufgenommen und die organische Phase mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  (2 x 100 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 80 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  (80 ml) und ges. NaCl-Lsg. (80 ml) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts an  $\text{SiO}_2$  (1:50  $\rightarrow$  1:9 EtOAc/ Cyclohexan) konnten die jeweiligen Produkte **41-43** als Öle isoliert werden.

### Methyl-4-*tert*-butyl-2-iodbenzoat (41)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift E wurde das Produkt in einer Ausbeute von 87 % (3.6 g, 11.3 mmol) als gelbes Öl isoliert.

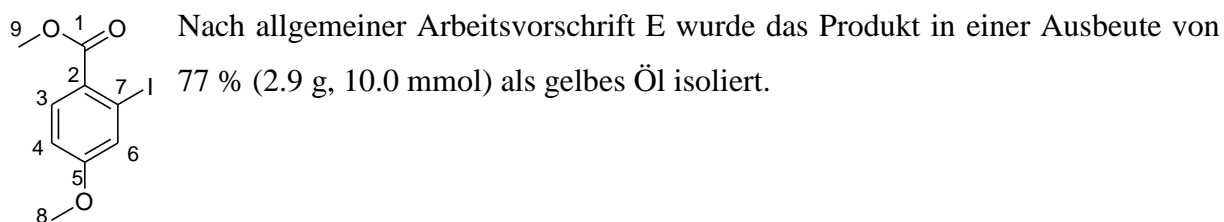
**R<sub>f</sub>**: 0.57 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.98 (d,  $J = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, H-6), 7.75 (d,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , 1H, H-3), 7.40 (dd,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $J = 1.9 \text{ Hz}$ , 1H, H-4), 3.91 (s, 3H, H-10), 1.32 (s, 9H, H-9).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.8 ( $\text{C}_q$ , C-1), 156.6 ( $\text{C}_q$ ), 138.7 (CH, C-6), 132.0 ( $\text{C}_q$ ), 130.8 (CH, C-3), 125.1 (CH, C-4), 95.5 ( $\text{C}_q$ , C-7), 52.3 (CH, C-10), 34.8 ( $\text{C}_q$ , C-8), 30.9 ( $\text{CH}_3$ , C-9).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2963 (m), 2906 (w), 2869 (w), 1733 (vs), 1676 (w), 1593 (s), 1433 (m), 1381 (m), 1294 (vs), 1259 (vs), 1122 (s), 1108 (m), 1033 (m), 855 (w), 777 (w), 704 (w), 658 (w).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{IO}_2$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 319.0189, gef. 319.0186.

**Methyl-2-iod-4-methoxybenzoat (42)**

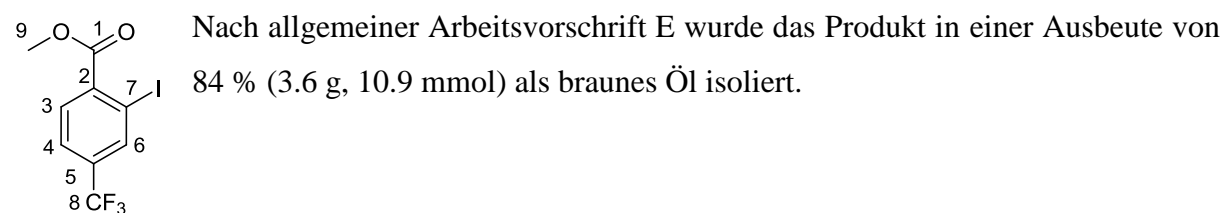
**R<sub>f</sub>**: 0.38 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.86 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, H-3), 7.53 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 1H, H-6), 6.90 (dd,  $J$  = 8.5 Hz,  $J$  = 2.5 Hz, 1H, H-4), 3.88 (s, 3H, H-9), 3.83 (s, 3H, H-8).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.0 (C<sub>q</sub>), 162.1 (C<sub>q</sub>), 132.6 (CH, C-3), 127.0 (CH, C-6), 126.1 (C<sub>q</sub>), 113.7 (CH, C-4), 95.7 (C<sub>q</sub>, C-7), 55.7 (CH<sub>3</sub>, C-9), 55.2 (CH<sub>3</sub>, C-8).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2948 (w), 1722 (s), 1590 (vs), 1558 (m), 1490 (m), 1484 (m), 1306 (m), 1261 (vs), 1233 (vs), 1186 (m), 1113 (s), 1022 (s), 965 (w), 850 (m), 769 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>IO<sub>3</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 292.9669, gef. 292.9666.

**Methyl-2-iod-4-(trifluormethyl)benzoat (43)**

**R<sub>f</sub>**: 0.40 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.22 (s, 1H, H-6), 7.86 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-3), 7.66 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-4), 3.69 (s, 3H, H-9).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.2 (C<sub>q</sub>, C-1), 138.6 (C<sub>q</sub>, C-2), 138.0 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-6), 134.0 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 33 Hz, C-5), 131.0 (CH, C-3), 124.9 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-4), 122.4 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 273 Hz, C-8), 93.7 (C<sub>q</sub>, C-7), 52.9 (CH<sub>3</sub>, C-9).

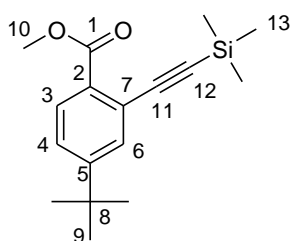
**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955 (w), 1736 (s), 1436 (w), 1383 (m), 1322 (vs), 1294 (s), 1256 (s), 1175 (s), 1133 (s), 1117 (s), 1079 (s), 1035 (s), 837 (m), 778 (m), 701 (m), 654 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>IO<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 330.9437, gef. 330.9438.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift F für die *Sonogashira-Kupplung*<sup>[54]</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer gerührten Lösung des jeweiligen Iodbenzoats **41-44** (10.0 mmol, 1 eq) in abs. THF ( $c = 0.06 \text{ M}$ ) CuI (95.2 mg, 0.5 mmol, 0.05 eq), PPh<sub>3</sub> (131.1 mg, 0.5 mmol, 0.05 eq), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (351.0 mg, 0.5 mmol, 0.05 eq), NEt<sub>3</sub> (3.47 ml, 25.0 mmol, 2.5 eq) und TMSA (3.53 ml, 25.0 mol, 2.5 eq) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 12 h bei 60 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde über Silicagel/Celite (1/1) abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:50 → 1:10 EtOAc/ Cyclohexan) konnten die jeweiligen Produkte **45-48** als Öle isoliert werden.

#### Methyl-4-*tert*-butyl-2-((trimethylsilyl)ethynyl)benzoat (**45**)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift F wurde das Produkt in einer Ausbeute von 48 % (1.4 g, 4.8 mmol) als braunes Öl isoliert.

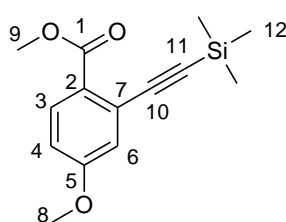
**R<sub>f</sub>**: 0.47 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.84 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1H, H-3), 7.57 (d,  $J = 2.0 \text{ Hz}$ , 1H, H-6), 7.38 (dd,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $J = 2.0 \text{ Hz}$ , 1H, H-4), 3.91 (s, 3H, H-10), 1.32 (s, 9H, H-9), 0.27 (s, 9H, H-13).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.9 (C<sub>q</sub>, C-1), 155.1 (C<sub>q</sub>), 131.6 (CH, C-6), 130.3 (CH, C-3), 129.7 (C<sub>q</sub>), 125.6 (CH, C-4), 122.9 (C<sub>q</sub>), 104.0 (C<sub>q</sub>), 98.7 (C<sub>q</sub>), 51.9 (CH<sub>3</sub>, C-10), 34.9 (C<sub>q</sub>, C-8), 31.0 (CH<sub>3</sub>, C-9), 0.0 (CH<sub>3</sub>, C-13).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2962 (m), 2929 (m), 2160 (w), 1736 (vs), 1718 (s), 1599 (m), 1435 (m), 1392 (m), 1289 (m), 1258 (s), 1250 (s), 1149 (m), 1118 (m), 1079 (m), 922 (m), 856 (vs), 843 (vs), 786 (m), 760 (m), 706 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>Si, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 289.1618, gef. 289.1615.

**Methyl-4-methoxy-2-((trimethylsilyl)ethynyl)benzoat (46)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift F wurde das Produkt in einer Ausbeute von 57 % (1.5 g, 5.7 mmol) als braunes Öl isoliert.

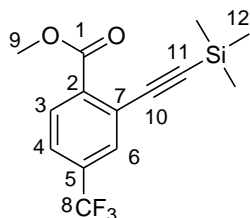
**R<sub>f</sub>**: 0.35 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.91 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H, H-3), 7.06 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 1H, H-6), 6.87 (dd,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 2.7 Hz, 1H, H-4), 3.89 (s, 3H, H-9), 3.84 (s, 3H, H-8), 0.28 (s, 9H, H-12).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.4 (C<sub>q</sub>), 161.9 (C<sub>q</sub>), 132.6 (CH, C-3), 125.2 (C<sub>q</sub>), 124.7 (C<sub>q</sub>), 118.9 (CH, C-6), 114.8 (CH, C-4), 103.5 (C<sub>q</sub>), 99.6 (C<sub>q</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>, C-8), 51.8 (CH<sub>3</sub>, C-9), 0.0 (CH<sub>3</sub>, C-12).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955 (w), 2158 (w), 1730 (s), 1713 (s), 1599 (s), 1564 (m), 1435 (m), 1280 (s), 1262 (vs), 1249 (vs), 1194 (w), 1166 (w), 1136 (m), 1089 (w), 1033 (m), 945 (w), 855 (vs), 844 (vs), 779 (w), 760 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Si, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 263.1098, gef. 263.1097.

**Methyl-4-(trifluormethyl)-2-((trimethylsilyl)ethynyl)benzoat (47)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift F wurde das Produkt in einer Ausbeute von 70 % (2.1 g, 7.0 mmol) als braunes Öl isoliert.

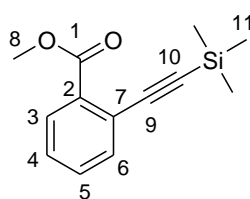
**R<sub>f</sub>**: 0.51 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.97 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-3), 7.80 (d,  $J$  = 1.2 Hz, 1H, H-6), 7.56 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 1.2 Hz, 1H, H-4), 3.92 (s, 3H, H-9), 0.26 (s, 9H, H-12).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 165.8 (C<sub>q</sub>, C-1), 135.7 (C<sub>q</sub>), 133.4 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 33 Hz, C-5), 131.2 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-6), 130.7 (CH, C-3), 124.6 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-4), 124.1 (C<sub>q</sub>), 123.1 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 273 Hz, C-8), 101.9 (C<sub>q</sub>), 101.6 (C<sub>q</sub>), 52.3 (CH<sub>3</sub>, C-9), 0.0 (CH<sub>3</sub>, C-12).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2958 (w), 2163 (w), 1742 (m), 1726 (m), 1437 (m), 1408 (m), 1333 (vs), 1293 (s), 1251 (s), 1174 (s), 1137 (vs), 1093 (s), 906 (s), 845 (vs), 760 (m), 755 (m), 703 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 301.0866, gef. 301.0866.

**Methyl-2-((trimethylsilyl)ethynyl)benzoat (48)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift F wurde das Produkt in einer Ausbeute von 69 % (1.6 g, 6.9 mmol) als gelbes Öl isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.40 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

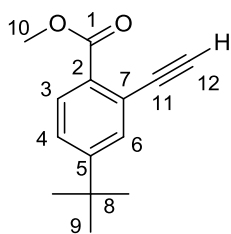
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.90 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H, H-3), 7.58 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H, H-6), 7.43 (td,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H, H-5), 7.36 (td,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H, H-4), 3.92 (s, 3H, H-8), 0.27 (s, 9H, H-11).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.9 (C<sub>q</sub>, C-1), 134.5 (CH, C-6), 132.6 (C<sub>q</sub>), 131.5 (CH, C-5), 130.3 (CH, C-3), 128.2 (CH, C-4), 123.2 (C<sub>q</sub>), 103.3 (C<sub>q</sub>), 99.7 (C<sub>q</sub>), 52.0 (CH<sub>3</sub>, C-8), 0.0 (CH<sub>3</sub>, C-11).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[54]</sup>

**Allgemeine Arbeitsvorschrift G der Desilylierung<sup>[54]</sup>**

Zu einer gerührten Lösung des jeweiligen (Trimethylsilyl)ethynylbenzoats **45-48** (4.80 mmol, 1.00 eq) in MeOH ( $c = 1.0$  M) wurde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (19.3 mg, 0.14 mmol, 0.03 eq) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H<sub>2</sub>O (80 ml) und ges. NaCl-Lsg. (80 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mittels Säulenfiltration des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:9 EtOAc/ Cyclohexan) konnten die jeweiligen Produkte **49-52** als Öle isoliert werden.

**Methyl-4-tert-butyl-2-ethynylbenzoat (49)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift G wurde das Produkt in einer Ausbeute von 96 % (994 mg, 4.6 mmol) als gelbes Öl isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.43 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

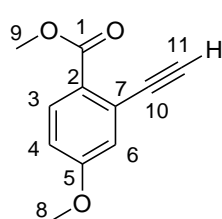
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.89 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, H-3), 7.63 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H, H-6), 7.42 (dd,  $J$  = 8.3 Hz,  $J$  = 2.0 Hz, 1H, H-4), 3.91 (s, 3H, H-10), 3.37 (s, 1H, H-12), 1.32 (s, 9H, H-9).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.4 (C<sub>q</sub>, C-1), 155.4 (C<sub>q</sub>), 132.1 (CH, C-6), 130.3 (CH, C-3), 129.6 (C<sub>q</sub>), 125.8 (CH, C-4), 122.4 (C<sub>q</sub>), 82.7 (C<sub>q</sub>, C-11), 81.4 (CH, C-12), 52.0 (CH<sub>3</sub>, C-10), 34.9 (C<sub>q</sub>, C-8), 30.9 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960 (s), 2924 (s), 2849 (m), 1735 (vs), 1603 (m), 1463 (m), 1435 (m), 1387 (m), 1292 (vs), 1258 (vs), 1124 (s), 1117 (s), 1075 (m), 1049 (m), 787 (w), 778 (w), 707 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 217.1223, gef. 217.1221.

### Methyl-2-ethinyl-4-methoxybenzoat (50)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift G wurde das Produkt in einer Ausbeute von 90 % (817 mg, 4.3 mmol) als gelbes Öl isoliert.

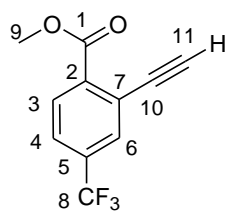
**R<sub>f</sub>**: 0.31 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.93 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H, H-3), 7.11 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 1H, H-6), 6.91 (dd,  $J$  = 8.8 Hz,  $J$  = 2.7 Hz, 1H, H-4), 3.90 (s, 3H, H-9), 3.85 (s, 3H, H-8), 3.39 (s, 1H, H-11).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.0 (C<sub>q</sub>), 162.0 (C<sub>q</sub>), 132.5 (CH, C-3), 124.7 (C<sub>q</sub>), 124.7 (C<sub>q</sub>), 119.6 (CH, C-6), 114.8 (CH, C-4), 82.1 (C<sub>q</sub>, C-10), 82.1 (CH, C-11), 55.5 (CH<sub>3</sub>, C-8), 51.9 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3287 (w), 2950 (w), 1725 (s), 1598 (s), 1566 (m), 1435 (m), 1327 (m), 1266 (vs), 1245 (s), 1190 (m), 1167 (m), 1135 (s), 1087 (m), 1032 (m), 779 (m), 697 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 191.0703, gef. 191.0700.

**Methyl-2-ethynyl-4-(trifluormethyl)benzoat (51)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift G wurde das Produkt in einer Ausbeute von 90 % (980 mg, 4.3 mmol) als gelbes Öl isoliert.

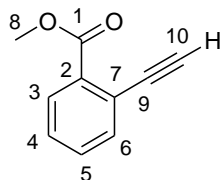
**R<sub>f</sub>**: 0.31 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.04 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-3), 7.87 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1H, H-6), 7.64 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 1.8 Hz, 1H, H-4), 3.96 (s, 3H, H-9), 3.47 (s, 1H, H-11).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 165.4 (C<sub>q</sub>, C-1), 135.6 (C<sub>q</sub>), 133.7 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 34 Hz, C-5), 131.7 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-6), 130.8 (CH, C-3), 125.1 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-4), 123.5 (C<sub>q</sub>), 123.1 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 273 Hz, C-8), 84.0 (C<sub>q</sub>, C-10), 80.6 (CH, C-11), 52.6 (CH<sub>3</sub>, C-9).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2956 (w), 2113 (w), 1737 (s), 1494 (m), 1437 (m), 1404 (m), 1333 (s), 1300 (s), 1276 (m), 1253 (s), 1174 (s), 1133 (vs), 1093 (vs), 906 (m), 881 (m), 852 (m), 788 (m), 738 (m), 704 (m), 659 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 229.0471, gef. 229.0473.

**Methyl-2-ethynylbenzoat (52)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift G wurde das Produkt in einer Ausbeute von 96 % (736 mg, 4.60 mmol) als gelbes Öl isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.32 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.94 (dd,  $J$  = 7.8 Hz,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, H-3), 7.63 (dd,  $J$  = 7.8 Hz,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, H-6), 7.48 (td,  $J$  = 7.8 Hz,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, H-5), 7.41 (td,  $J$  = 7.8 Hz,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, H-4), 3.93 (s, 3H, H-8), 3.40 (s, 1H, H-10).

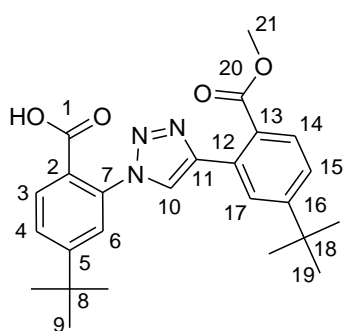
**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.4 (C<sub>q</sub>, C-1), 134.9 (CH, C-6), 132.5 (C<sub>q</sub>), 131.7 (CH, C-5), 130.2 (CH, C-3), 128.4 (CH, C-4), 122.6 (C<sub>q</sub>), 82.2 (C<sub>q</sub>, C-9), 82.0 (CH, C-10), 52.1 (CH<sub>3</sub>, C-8).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[54]</sup>

### Allgemeine Arbeitsvorschrift H für die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition<sup>[51]</sup>

Zu einer gerührten Lösung des jeweiligen Azids **34-37** (3.30 mmol, 1.0 eq) in einem 1/1 Gemisch aus CH<sub>3</sub>CN und H<sub>2</sub>O (c = 0.46 M) wurden das jeweilige Ethinylbenzoat **49-52** (3.30 mmol, 1.0 eq), CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (42.4 mg, 0.17 mmol, 0.05 eq) und Natriumascorbat (130.7 mg, 0.66 mmol, 0.2 eq) gegeben und die Reaktionsmischung für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der resultierende Feststoff abfiltriert und mit Lösungsmitteln (Bedingungen s. u.) gewaschen. Die jeweiligen Produkte **53-56** konnten als Feststoffe isoliert werden.

#### 4-*tert*-Butyl-2-(4-(5-*tert*-butyl-2-(methoxycarbonyl)phenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-benzoessäure (**53**)



Der nach allgemeiner Arbeitsvorschrift H gewonnene Feststoff wurde in H<sub>2</sub>O (15 ml) aufgenommen und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. (40 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde mit H<sub>2</sub>O (20 ml) und Et<sub>2</sub>O (20 ml) gewaschen. Eine weitere Aufreinigung war nicht nötig.

Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 68 % (976 mg, 2.24 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.46 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 8.10 (s, 1H, H-10), 8.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-3), 7.92 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-17), 7.78 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, H-14), 7.62 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-4), 7.54 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-6), 7.45 (dd, *J* = 8.3 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-15), 3.78 (s, 3H, H-21), 1.39 (s, 9H, H-9), 1.37 (s, 9H, H-19).

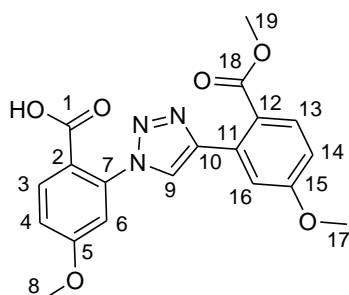
**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = 172.0 (C<sub>q</sub>), 168.7 (C<sub>q</sub>), 157.9 (C<sub>q</sub>), 155.2 (C<sub>q</sub>), 146.8 (C<sub>q</sub>), 136.6 (C<sub>q</sub>), 131.9 (CH, C-3), 130.2 (C<sub>q</sub>), 130.0 (CH, C-14), 127.7 (CH, C-17), 127.4 (C<sub>q</sub>), 127.1 (CH, C-4), 125.2 (CH, C-10), 125.3 (CH, C-6), 124.7 (CH, C-15), 123.5 (C<sub>q</sub>), 52.3 (CH<sub>3</sub>, C-21), 35.4 (C<sub>q</sub>), 35.1 (C<sub>q</sub>), 31.1 (CH<sub>3</sub>, C-9), 31.0 (CH<sub>3</sub>, C-19).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3478 (br), 2964 (s), 2907 (m), 2871 (m), 1723 (vs), 1611 (s), 1461 (m), 1435 (m), 1396 (m), 1364 (m), 1286 (vs), 1260 (s), 1235 (m), 1125 (s), 1068 (m), 787 (w), 733 (w), 714 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 436.2231, gef. 436.2224.



#### 4-Methoxy-2-(4-(5-methoxy-2-(methoxycarbonyl)phenyl)-1-1,2,3-triazol-1-yl)-benzoesäure (54)



Der nach allgemeiner Arbeitsvorschrift H gewonnene Feststoff wurde mit H<sub>2</sub>O (20 ml) und *n*-Hexan (20 ml) gewaschen. Eine weitere Aufreinigung war nicht nötig. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 71 % (896 mg, 2.34 mmol) als beiger Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.26 (SiO<sub>2</sub>, MeOH/ EtOAc 1:3).

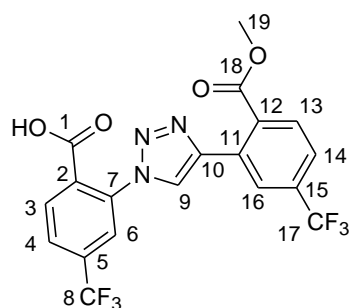
**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 400 MHz): δ (ppm) = 8.48 (s, 1H, H-9), 8.08 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H-3), 7.80 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H-13), 7.46 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-16), 7.26 (dd, *J* = 8.5 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-4), 7.13 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-6), 7.04 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-14), 3.99 (s, 3H, H-8), 3.93 (s, 3H, H-17), 3.75 (s, 3H, H-19).

**<sup>12</sup>C-NMR** (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 100 MHz): δ (ppm) = 168.9 (C<sub>q</sub>), 165.8 (C<sub>q</sub>), 163.9 (C<sub>q</sub>), 162.8 (C<sub>q</sub>), 146.0 (C<sub>q</sub>), 142.9 (C<sub>q</sub>), 134.1 (CH, C-3), 133.7 (C<sub>q</sub>), 132.8 (CH, C-13), 126.1 (CH, C-9), 123.8 (C<sub>q</sub>), 116.9 (C<sub>q</sub>), 116.1 (CH, C-4), 115.9 (CH, C-16), 114.2 (CH, C-14), 114.0 (CH, C-6), 56.6 (CH<sub>3</sub>, C-8), 56.0 (CH<sub>3</sub>, C-17), 52.2 (CH<sub>3</sub>, C-19).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3128 (br), 2841 (w), 1715 (vs), 1609 (vs), 1580 (m), 1498 (m), 1461 (m), 1435 (m), 1306 (m), 1267 (vs), 1240 (vs), 1122 (m), 1102 (m), 1031 (m), 1007 (m), 876 (m), 779 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Na, [M+Na]<sup>+</sup>): ber. 406.1010, gef. 406.1007.

#### 2-(4-(2-(Methoxycarbonyl)-5-(trifluormethyl)phenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)-4-(trifluormethyl)benzoesäure (55)



Der nach allgemeiner Arbeitsvorschrift H gewonnene Feststoff wurde in H<sub>2</sub>O (15 ml) aufgenommen und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. (40 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde mit H<sub>2</sub>O (20 ml) und mit

Et<sub>2</sub>O (20 ml) gewaschen. Eine weitere Aufreinigung war nicht nötig. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 64 % (969 mg, 2.11 mmol) als beiger Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.28 (SiO<sub>2</sub>, MeOH/ DCM 2:1).

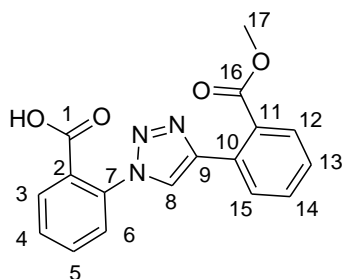
**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.89 (s, 1H, H-9), 8.26 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-3), 8.25 (s, 1H, H-16), 8.15 (s, 1H, H-6), 8.10 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-4), 7.95 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-13), 7.87 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-14), 3.84 (s, 3H, H-19).

**<sup>12</sup>C-NMR** (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 168.8 (C<sub>q</sub>), 145.3 (C<sub>q</sub>), 137.3 (C<sub>q</sub>), 135.7 (C<sub>q</sub>), 134.3 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 34 Hz, C-5/C-15), 133.1 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 33 Hz, C-5/C-15), 133.0 (CH, C-3), 131.3 (C<sub>q</sub>), 131.1 (CH, C-13), 127.7 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-6), 126.3 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-16), 125.9 (CH, C-9), 125.7 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-14), 124.7 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 272 Hz, C-8/C-17), 124.6 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-4), 124.1 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 272 Hz, C-8/C-17), 123.4 (C<sub>q</sub>), 53.0 (CH<sub>3</sub>, C-19).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3142 (br), 2614 (br), 1730 (s), 1466 (w), 1405 (w), 1329 (s), 1312 (s), 1259 (m), 1176 (s), 1132 (vs), 1105 (vs), 1083 (m), 851 (w), 788 (w), 718 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, [M]): ber. 458.0570, gef. 458.0572.

### 2-(4-(2-(Methoxycarbonyl)phenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)benzoesäure (56)



Der nach allgemeiner Arbeitsvorschrift H gewonnene Feststoff wurde mit H<sub>2</sub>O (15 ml) und *n*-Hexan (15 ml) gewaschen. Eine weitere Aufreinigung war nicht nötig. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 62 % (661 mg, 2.05 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.71 (SiO<sub>2</sub>, MeOH/ DCM 1:2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.53 (s, 1H, H-8), 8.05 (dd,  $J$  = 7.7 Hz,  $J$  = 1.5 Hz, 1H, H-3), 7.91 (dd,  $J$  = 7.8 Hz,  $J$  = 1.3 Hz, 1H, H-12), 7.81 -7.62 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 7.50 (td,  $J$  = 7.8 Hz,  $J$  = 1.3 Hz, 1H, H-13), 3.78 (s, 3H, H-17).

**<sup>12</sup>C-NMR** (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 169.7 (C<sub>q</sub>), 146.3 (C<sub>q</sub>), 137.1 (C<sub>q</sub>), 133.6 (CH<sub>Ar</sub>), 132.2 (C<sub>q</sub>), 131.9 (CH<sub>Ar</sub>), 131.8 (CH, C-3), 130.9 (C<sub>q</sub>), 130.8 (CH<sub>Ar</sub>), 130.3 (CH<sub>Ar</sub>), 130.2 (CH, C-12), 130.1 (C<sub>q</sub>), 128.9 (CH, C-13), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 125.1 (CH, C-8), 52.5 (CH<sub>3</sub>, C-17).

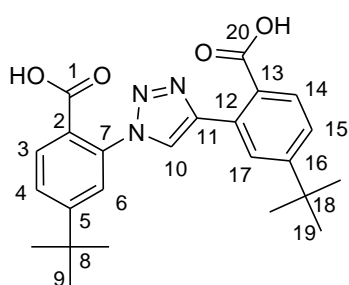
**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3141 (br), 2847 (br), 2617 (m), 1721 (vs), 1603 (m), 1583 (w), 1505 (m), 1461 (m), 1447 (m), 1434 (m), 1296 (s), 1258 (s), 1233 (m), 1128 (m), 1074 (m), 1046 (m), 1030 (m), 794 (w), 761 (s), 707 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 324.0979, gef. 324.0980.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift I für die Verseifung

Zu einer gerührten Lösung des jeweiligen Esters **53-56** (2.0 mmol, 1 eq) in MeOH ( $c = 1.0$  M) wurde LiOH (574.8 mg, 24.0 mmol, 12 eq) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 4 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in H<sub>2</sub>O (20 ml) aufgenommen und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2 x 20 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 2 M HCl auf pH 1-2 eingestellt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (20 ml) und ges. NaCl-Lsg. (20 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten die jeweiligen Produkte **57-60** als Feststoffe isoliert werden. Eine weitere Aufreinigung war nicht nötig.

#### 2,2'-(1*H*-1,2,3-Triazol-1,4-diyl)bis(4-*tert*-butylbenzoesäure) (**57**)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift I wurde das Produkt in einer Ausbeute von 84 % (707 mg, 1.68 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

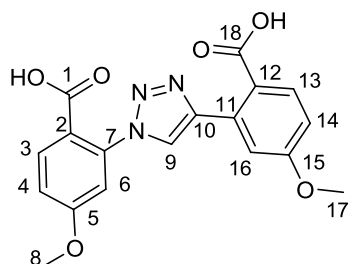
**R<sub>f</sub>**: 0.56 (SiO<sub>2</sub>, MeOH/ DCM 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.30 (s, 1H, H-10), 7.93 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H, H-3), 7.78 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H, H-14), 7.74 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H, H-17), 7.64 (dd,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H, H-4), 7.55 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H, H-6), 7.46 (dd,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H, H-15), 1.30 (s, 9H, H-9), 1.29 (s, 9H, H-19).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.3 (C<sub>q</sub>), 168.1 (C<sub>q</sub>), 158.5 (C<sub>q</sub>), 156.4 (C<sub>q</sub>), 147.3 (C<sub>q</sub>), 137.5 (C<sub>q</sub>), 132.4 (CH, C-3), 131.3 (CH, C-14), 131.3 (C<sub>q</sub>), 129.7 (C<sub>q</sub>), 128.9 (CH, C-17), 128.4 (CH, C-4), 126.9 (CH, C-10), 126.7 (C<sub>q</sub>), 126.6 (CH, C-15), 125.6 (CH, C-6), 36.2 (C<sub>q</sub>), 35.9 (C<sub>q</sub>), 31.3 (CH<sub>3</sub>, C-9), 30.7 (CH<sub>3</sub>, C-19).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3139 (br), 2932 (m), 2871 (m), 1704 (vs), 1611 (m), 1463 (m), 1396 (m), 1365 (m), 1279 (m), 1254 (m), 1239 (m), 1163 (m), 1125 (m), 871 (w), 848 (w), 806 (w), 788 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 422.2074, gef. 422.2070.

**2,2'-(1*H*-1,2,3-Triazol-1,4-diyl)bis(4-methoxybenzoesäure) (58)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift I wurde das Produkt in einer Ausbeute von 78 % (576 mg, 1.56 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

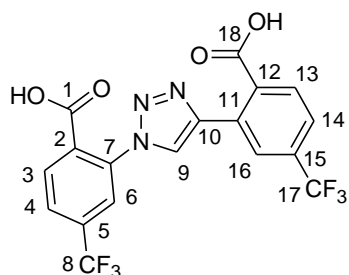
**R<sub>f</sub>**: 0.82 (SiO<sub>2</sub>, MeOH/ EtOAc 2:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>OS, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.66 (s, 1H, H-9), 7.93 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, H-3), 7.74 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, H-13), 7.31 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1H, H-16), 7.23 (dd,  $J$  = 8.5 Hz,  $J$  = 2.6 Hz, 1H, H-4), 7.16 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1H, H-6), 7.03 (dd,  $J$  = 8.5 Hz,  $J$  = 2.6 Hz, 1H, H-14), 3.89 (s, 3H, H-8), 3.85 (s, 3H, H-17).

**<sup>12</sup>C-NMR** (C<sub>2</sub>D<sub>6</sub>OS, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 168.9 (C<sub>q</sub>), 166.0 (C<sub>q</sub>), 162.1 (C<sub>q</sub>), 161.1 (C<sub>q</sub>), 144.7 (C<sub>q</sub>), 137.3 (C<sub>q</sub>), 137.3 (CH, C-3), 131.9 (CH, C-13), 131.7 (C<sub>q</sub>), 125.4 (CH, C-9), 123.8 (C<sub>q</sub>), 120.3 (C<sub>q</sub>), 115.5 (CH, C-4), 114.8 (CH, C-16), 113.5 (CH, C-14), 112.3 (CH, C-6), 56.2 (CH<sub>3</sub>, C-8), 55.6 (CH<sub>3</sub>, C-17).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3156 (br), 1717 (m), 1666 (m), 1606 (s), 1578 (m), 1443 (m), 1421 (m), 1325 (m), 1267 (vs), 1230 (s), 1205 (m), 1187 (m), 1173 (m), 1152 (s), 1065 (m), 1032 (s), 841 (m), 787 (s), 757 (m), 703 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 370.1039, gef. 370.1037.

**2,2'-(1*H*-1,2,3-Triazol-1,4-diyl)bis(4-(trifluormethyl)benzoesäure) (59)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift I wurde das Produkt in einer Ausbeute von 99 % (881 mg, 1.98 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.72 (SiO<sub>2</sub>, MeOH/ Aceton 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.65 (s, 1H, H-9), 8.23 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-3), 8.14 (s, 1H, H-16), 8.03-8.02 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.81 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-14).

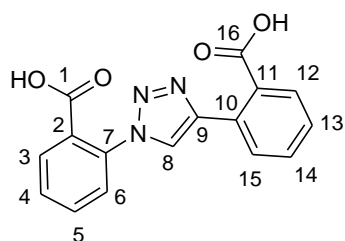
**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 170.4 (C<sub>q</sub>), 167.1 (C<sub>q</sub>), 145.9 (C<sub>q</sub>), 137.6 (C<sub>q</sub>), 135.9 (C<sub>q</sub>), 135.2 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 35 Hz, C-5/C-15), 134.0 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 33 Hz, C-5/C-15), 133.3 (CH, C-3), 131.8 (C<sub>q</sub>), 131.7 (CH, C-13), 128.1 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-4), 127.8 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-16),

127.0 (CH, C-9), 126.2 (CH,  $J = 4$  Hz, C-6), 125.1 (CH,  $J = 4$  Hz, C-14), 124.9 (C<sub>q</sub>,  $J = 271$  Hz, C-8/C-17), 124.7 (C<sub>q</sub>,  $J = 271$  Hz, C-8/C-17), 123.7 (C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3142 (br), 2619 (br), 2518 (br), 1714 (s), 1406 (m), 1328 (s), 1236 (m), 1177 (s), 1132 (vs), 1108 (m), 1084 (m), 1073 (m), 850 (m), 756 (w), 716 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, [M]<sup>-</sup>): ber. 444.0414, gef. 444.0414.

### 2,2'-(1*H*-1,2,3-Triazol-1,4-diyl)dibenzoessäure (60)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift I wurde das Produkt in einer Ausbeute von 89 % (550 mg, 1.78 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.25 (SiO<sub>2</sub>, MeOH/ DCM 1:2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.39 (s, 1H, H-8), 8.05 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H, H-3), 7.87 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-12), 7.80-7.75 (m, 2H, H-5, H-15), 7.68 (td,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H, H-4), 7.65-7.60 (m, 2H, H-6, H-14), 7.49 (td,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-13).

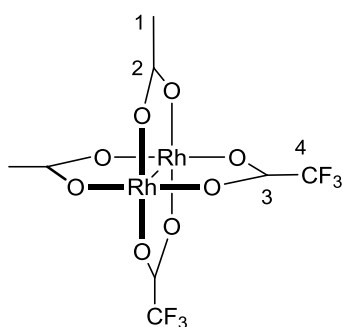
**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.5 (C<sub>q</sub>), 168.3 (C<sub>q</sub>), 147.0 (C<sub>q</sub>), 137.4 (C<sub>q</sub>), 133.9 (C<sub>q</sub>), 133.8 (CH<sub>Ar</sub>), 132.5 (CH<sub>Ar</sub>), 132.3 (CH, C-3), 131.5 (CH, C-4), 131.3 (CH<sub>Ar</sub>), 131.1 (C<sub>q</sub>), 131.0 (CH, C-12), 129.8 (C<sub>q</sub>), 129.6 (CH, C-13), 128.1 (CH<sub>Ar</sub>), 126.5 (CH, C-8).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3144 (br), 2623 (m), 1714 (vs), 1603 (m), 1583 (m), 1296 (m), 1237 (m), 1140 (m), 1091 (m), 1075 (m), 797 (m), 762 (s), 701 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 310.0822, gef. 310.0822.

## 2.2 Synthese der Katalysatoren

### *cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -trifluoracetatdirhodium(II) (**14**)<sup>[40]</sup>



Unter Stickstoffatmosphäre wurde  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (**12**) (300 mg 637  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) in Trifluoressigsäure ( $c = 0.1 \text{ M}$ ) gelöst und bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an  $\text{SiO}_2$  (EtOAc/ Cyclohexan 10:1  $\rightarrow$  1:2) lieferte *cis*- $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$  (**14**) (203 mg, 369  $\mu\text{mol}$ , 58 %) als smaragdgrünen Feststoff. Als

Nebenprodukte wurden die Komplexe  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$  (**13**) (79 mg, 160  $\mu\text{mol}$ , 25 %) und  $\text{Rh}_2(\text{OAc})(\text{tfa})_3$  (**15**) (39 mg, 64  $\mu\text{mol}$ , 10 %) isoliert.

$R_f$ : 0.23 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:3).

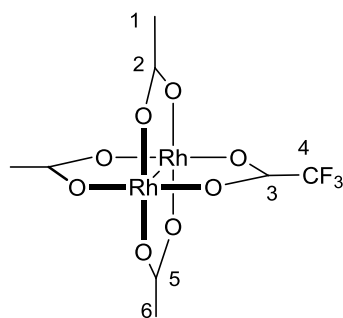
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.96 (s, 6H, H-1).

$^{12}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 194.6 ( $\text{C}_q$ , C-2), 175.2, 23.7 ( $\text{CH}_3$ , C-1).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 470 MHz):  $\delta$  (ppm) = -74.6 (6F, F-4).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[40]</sup>

### Tri- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-mono- $\mu_2$ - $\eta^3$ -trifluoracetatdirhodium(II) (**13**)



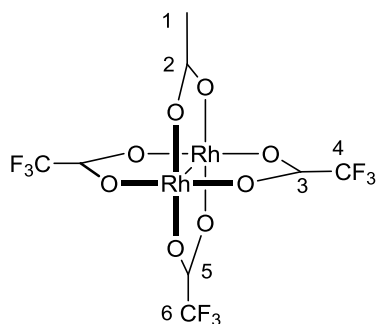
$R_f$ : 0.30 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.96 (s, 6H, H-1), 1.94 (s, 3H, H-6).

$^{12}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 194.0 ( $\text{C}_q$ , C-5), 193.3 ( $\text{C}_q$ , C-2), 23.7 ( $\text{CH}_3$ , C-1), 20.6 ( $\text{CH}_3$ , C-6).

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 470 MHz):  $\delta$  (ppm) = -73.9 (3F, F-4).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[40]</sup>

**Mono- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-tri- $\mu_2$ - $\eta^3$ -trifluoracetatdirhodium(II) (15)**

$R_f$ : 0.44 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.98 (s, 3H, H-1).

<sup>12</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 194.0 (C<sub>q</sub>, C-2), 175.2 (C<sub>q</sub>), 23.4 (CH<sub>3</sub>, C-1).

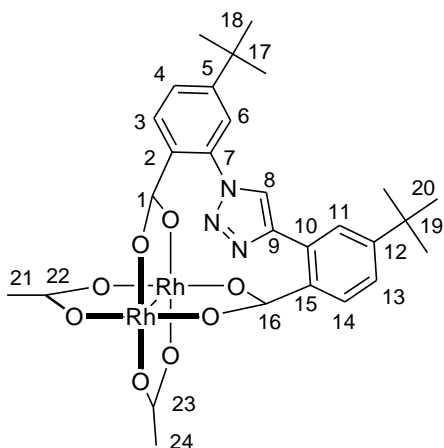
<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 470 MHz):  $\delta$  (ppm) = -74.2 (6F, F-6), -74.4 (3F, F-4).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[40]</sup>

### Allgemeine Arbeitsvorschrift J für die Darstellung der heteroleptischen tetradentaten Dirhodium(II)-Komplexe

Die jeweilige 1,4-substituierte 1,2,3-Triazoldibenzoessäure **57-60** (150  $\mu$ mol, 1 eq) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (41.4 mg, 300  $\mu$ mol, 2 eq) wurden in abs. MeOH (c = 0.03 M) gelöst und eine Stunde bei 50 °C gerührt. Unter Stickstoffatmosphäre wurde zu einer gerührten Lösung des *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**) (82.5 mg, 150  $\mu$ mol, 1 eq) in abs. MeOH (c = 0.03 M) die Lösung des jeweiligen deprotonierten Liganden **57-60** (150  $\mu$ mol, 1 eq) in abs. MeOH (c = 0.03 M) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (Laufmittelbedingungen s. u.) konnten die jeweiligen Produkte **61-64** als Feststoffe isoliert werden.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-2,2'-(1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl)bis(4-*tert*-butylbenzoat)dirhodium(II)**  
**(61)**



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:1 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift J wurde das Produkt in einer Ausbeute von 53 % (59 mg, 80  $\mu$ mol) als blauer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.46 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 2:1).

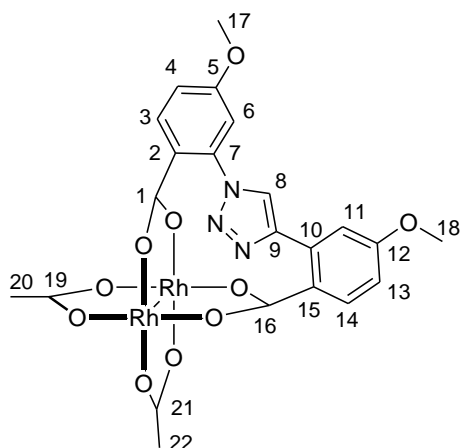
**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.85 (s, 1H, H-8), 7.81 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-6), 7.73 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-11), 7.50 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-4), 7.40 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-13), 7.25 (d,  $J$  = 1.9 Hz, H-3), 7.05 (d,  $J$  = 8.0 Hz, H-14), 1.89 (s, 6H, H-21, H-24), 1.33 (s, 18H, H-18, H-20).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 191.9 (C<sub>q</sub>), 191.8 (C<sub>q</sub>), 154.4 (C<sub>q</sub>), 135.6 (C<sub>q</sub>), 132.8 (C<sub>q</sub>), 127.0 (CH<sub>Ar</sub>), 126.7 (CH<sub>Ar</sub>), 126.6 (CH<sub>Ar</sub>), 126.3 (CH<sub>Ar</sub>), 126.2 (C<sub>q</sub>), 125.7 (CH<sub>Ar</sub>), 124.7 (CH<sub>Ar</sub>), 121.4 (CH<sub>Ar</sub>), 116.2 (C<sub>q</sub>), 110.0 (C<sub>q</sub>), 35.0 (C<sub>q</sub>), 34.8 (C<sub>q</sub>), 30.9 (CH<sub>3</sub>), 30.7 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960 (m), 2925 (m), 2869 (w), 2855 (w), 1616 (w), 1589 (vs), 1466 (w), 1413 (vs), 1377 (w), 1303 (w), 712 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 744.0294, gef. 744.0296.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-2,2'-(1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl)bis(4-methoxybenzoat)dirhodium(II)**  
**(62)**



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (5:1  $\rightarrow$  80:1 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift J wurde das Produkt in einer Ausbeute von 45 % (47 mg, 68  $\mu$ mol) als blauer Feststoff isoliert.



**R<sub>f</sub>**: 0.61 (SiO<sub>2</sub>, MeOH/ DCM 1:8).

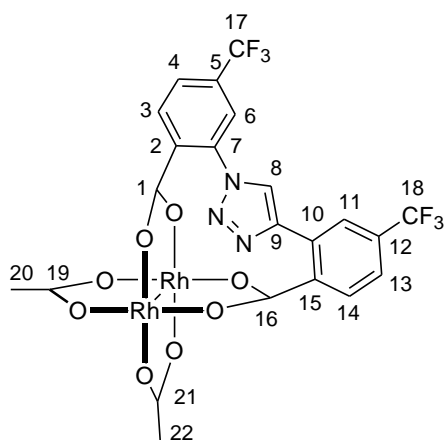
**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.87 (s, 1H, H-8), 7.32 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 1H, H-6), 7.22 (s, 1H, H-14), 7.17 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, H-3), 7.02 (dd,  $J$  = 8.5 Hz,  $J$  = 2.4 Hz, 1H, H-4), 7.02 (s, 1H, H-11), 6.87 (s, 1H, H-13), 3.87 (s, 3H, H-17), 3.80 (s, 3H, H-18), 1.90 (s, 6H, H-20, H-22).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 190.9 (C<sub>q</sub>), 190.6 (C<sub>q</sub>), 167.9 (C<sub>q</sub>), 163.9 (C<sub>q</sub>), 154.3 (C<sub>q</sub>), 152.1 (C<sub>q</sub>), 141.5 (C<sub>q</sub>), 134.2 (CH<sub>Ar</sub>), 130.9 (CH<sub>Ar</sub>), 129.2 (CH<sub>Ar</sub>), 128.8 (CH<sub>Ar</sub>), 126.9 (C<sub>q</sub>), 125.6 (C<sub>q</sub>), 119.6 (CH<sub>Ar</sub>), 115.4 (CH<sub>Ar</sub>), 110.0 (CH<sub>Ar</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 55.3 (CH<sub>3</sub>), 23.7 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2975 (w), 2934 (w), 2859 (w), 1704 (w), 1678 (w), 1593 (vs), 1511 (m), 1479 (m), 1412 (s), 1349 (m), 1328 (s), 1313 (s), 1275 (m), 1218 (m), 1175 (s), 1132 (s), 1091 (m), 1070 (m), 866 (m), 846 (m), 787 (w), 722 (m), 707 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Rh<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 691.9253, gef. 691.9256.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-2,2'-(1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl)bis(trifluormethylbenzoat)-dirhodium(II) (63)**



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:10 → 1:2 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift J wurde das Produkt in einer Ausbeute von 42 % (49 mg, 63  $\mu$ mol) als blauer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.18 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

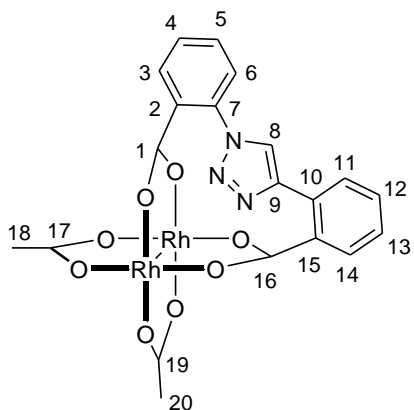
**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.09-8.07 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.90 (s, 1H, H-8), 7.75 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-4), 7.57 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-3), 7.40 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-13), 7.90 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H-14), 2.05 (s, 3H, H-20/H-22), 1.96 (s, 3H, H-20/H-22).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 192.7 (C<sub>q</sub>), 192.6 (C<sub>q</sub>), 187.8 (C<sub>q</sub>), 184.3 (C<sub>q</sub>), 147.4 (C<sub>q</sub>), 140.4 (C<sub>q</sub>), 135.9 (C<sub>q</sub>), 132.9 (C<sub>q</sub>), 132.3 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 34 Hz, C-5/C-12), 129.6 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 34 Hz, C-5/C-12), 128.4 (CH, C-3), 127.4 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-11), 127.1 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-4), 126.9 (CH, C-8), 126.6 (C<sub>q</sub>), 125.5 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-13), 124.7 (CH, C-14), 123.7 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 273 Hz, C-17/C-18), 123.0 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 273 Hz, C-17/C-18), 121.8 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-6), 116.3 (C<sub>q</sub>), 23.7 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>3</sub>).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2975 (w), 2934 (w), 2859 (w), 1704 (w), 1678 (w), 1593 (vs), 1511 (m), 1479 (m), 1412 (s), 1349 (m), 1328 (s), 1313 (s), 1275 (m), 1218 (m), 1175 (s), 1132 (s), 1091 (m), 1070 (m), 866 (m), 846 (m), 787 (w), 722 (m), 707 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_8\text{Rh}_2$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 767.8790, gef. 767.8795.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-2,2'-(1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl)dibenzoatdirhodium(II) (64)**



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an  $\text{SiO}_2$  (1:50  $\rightarrow$  1:20 MeOH/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift J wurde das Produkt in einer Ausbeute von 34 % (32 mg, 51  $\mu\text{mol}$ ) als blauer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.26 ( $\text{SiO}_2$ , MeOH/ DCM 1:16).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.81 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H-11), 7.78 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, H-6), 7.88 (s, 1H, H-8), 7.56 (td,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-5), 7.47 (td,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-4), 7.39 (dd,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.3$  Hz, 1H, H-3), 7.23 (td,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H, H-12), 7.09 (td,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, H-13), 6.62 (d,  $J = 7.7$  Hz, H-14), 2.05 (s, 3H, H-18/H-20), 2.00 (s, 3H, H-18/H-20).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 191.9 ( $\text{C}_q$ ), 191.1 ( $\text{C}_q$ ), 189.2 ( $\text{C}_q$ ), 185.8 ( $\text{C}_q$ ), 148.5 ( $\text{C}_q$ ), 137.8 ( $\text{C}_q$ ), 133.2 ( $\text{C}_q$ ), 132.9 ( $\text{C}_q$ ), 131.3 (CH, C-11), 130.3 (CH, C-5), 129.9 (CH, C-4), 127.9 (CH, C-13), 127.3 (CH, C-3), 126.8 (CH, C-12), 126.7 (CH, C-8), 125.3 ( $\text{C}_q$ ), 124.5 (CH, C-6), 123.4 (CH, C-14), 23.7 ( $\text{CH}_3$ ), 23.4 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2959 (m), 2923 (m), 2852 (w), 1687 (w), 1587 (vs), 1437 (m), 1419 (w), 1407 (s), 761 (m), 704 (m).

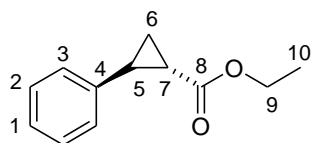
**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_8\text{Rh}_2$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 631.9042, gef. 631.9046.

## 2.3 Cyclopropanierungsreaktion mit EDA

### *rac*-Ethyl-2-phenylcyclopropanocarboxylat (**66**, **67**)

Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** (0.9 mg, 1.5  $\mu$ mol, 0.5 mol%) und Styrols (172.2  $\mu$ l, 1.50 mmol, 5 eq) in abs. DCM ( $c = 1.0$  M) wurde eine Lösung des Ethyl-2-diazoacetats (EDA) (**65**) (34.4 mg, 0.30 mmol, 1 eq) in abs. DCM ( $c = 0.2$  M) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte die racemischen Cyclopropanierungsprodukte **66** und **67** (37.1 mg, 0.20 mmol, 67 %) mit einem Diastereomerenverhältnis von 1.3:1 (*trans/cis*) als farblose Öle. Das Verhältnis der Diastereomere wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

### *anti*-Ethyl-2-phenylcyclopropanocarboxylat (**66**)



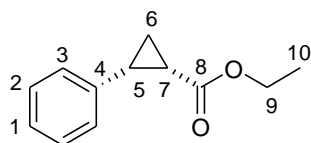
**R<sub>f</sub>**: 0.21 (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O/ Pentan 1:50).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.10–7.28 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 4.18 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H, H-9), 2.52 (ddd,  $J = 9.2$  Hz,  $J = 6.5$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H, H-5), 1.90 (ddd,  $J = 8.4$  Hz,  $J = 4.2$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H, H-7), 1.60 (ddd,  $J = 9.2$  Hz,  $J = 4.2$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H, H-6), 1.32 (m, 1H, H-6), 1.28 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, H-10).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.4 (C<sub>q</sub>, C-8), 140.1 (C<sub>q</sub>, C-4), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 126.5 (CH<sub>Ar</sub>), 126.2 (CH<sub>Ar</sub>), 60.7 (CH<sub>2</sub>, C-9), 26.2 (CH, C-5), 24.2 (CH, C-7), 17.1 (CH<sub>2</sub>, C-6), 14.3 (CH<sub>3</sub>, C-10).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[7c, 58]</sup>

### *syn*-Ethyl-2-phenylcyclopropanocarboxylat (**67**)



**R<sub>f</sub>**: 0.21 (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O/ Pentan 1:50).

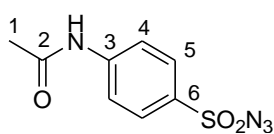
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.10-7.28 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 3.87 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, H-9), 2.58 (m, 1H, H-5), 2.08 (ddd,  $J$  = 9.3 Hz,  $J$  = 7.3 Hz,  $J$  = 5.6 Hz, 1H, H-7), 1.72 (ddd,  $J$  = 9.3 Hz,  $J$  = 7.3 Hz,  $J$  = 5.6 Hz, 1H, H-6), 1.34 (m, 1H, H-6), 0.97 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, H-10).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.0 (C<sub>q</sub>, C-8), 136.6 (C<sub>q</sub>, C-4), 129.3 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 126.6 (CH<sub>Ar</sub>), 60.2 (CH<sub>2</sub>, C-9), 25.5 (CH, C-5), 21.8 (CH, C-7), 14.0 (CH<sub>3</sub>, C-10), 11.1 (CH<sub>2</sub>, C-6).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[7c, 58]</sup>

## 2.4 Synthese der $\alpha$ -Aryldiazoacetaten

### *para*-Acetamidobenzoessäureazid (**69**)<sup>[61]</sup>



Zu einer Lösung des Acetaminobenzylsulfonylchlorids (40.0 g, 171 mmol, 1.0 eq) und Tetrabutylammoniumiodids (0.76 g, 2 mmol, 12 mol%) in DCM ( $c$  = 0.53 M) wurde bei 0 °C NaN<sub>3</sub> (16.6 g, 257 mmol, 1.5 eq) in H<sub>2</sub>O (80 ml) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase mit H<sub>2</sub>O (500 ml) und ges. NaCl-Lsg. (500 ml) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde *para*-Acetamidobenzoessäureazid (**69**) (39.8 g, 164 mmol, 96 %) als weißer Feststoff erhalten. Eine weitere Reinigung war nicht nötig.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.85 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, H-5), 7.79 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, H-4), 2.24 (s, 3H, H-1).

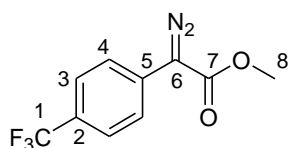
**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 164.5 (C<sub>q</sub>), 144.2 (C<sub>q</sub>), 132.4 (C<sub>q</sub>), 128.9 (CH<sub>Ar</sub>), 119.7 (CH<sub>Ar</sub>), 24.8 (CH<sub>3</sub>, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[61]</sup>

### Allgemeine Arbeitsvorschrift K für die Darstellung der $\alpha$ -Aryldiazoacetatverbindungen<sup>[62]</sup>

Zu einer Lösung des jeweiligen Esters **68** (20 mmol, 1.0 eq) und *p*-ABSA (**69**) (7.2 g, 30 mmol, 1.5 eq) in CH<sub>3</sub>CN (*c* = 0.26 M) wurde bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre DBU (4.5 ml, 30 mmol, 1.5 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bzw. fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (100 ml) aufgenommen und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 x 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. (100 ml) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (EtOAc/ Cyclohexan 1:50) konnten die jeweiligen Produkte **70-73** isoliert werden.

#### Methyl-2-diazo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)acetat (**70**)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift K wurde nach 12 h Reaktionsdauer das Produkt in einer Ausbeute von 91 % (4.4 g, 18.2 mmol) als gelber Feststoff isoliert.

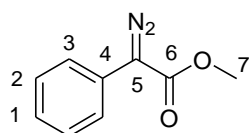
**R<sub>f</sub>**: 0.21 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:50).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.63 (s, 4H, H-3, H-4), 3.90 (s, 3H, H-8).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 164.8 (C<sub>q</sub>, C-7), 130.1 (C<sub>q</sub>, C-5), 127.5 (C<sub>q</sub>, *J* = 32 Hz, C-2), 125.9 (CH, *J* = 4 Hz, C-3), 124.0 (C<sub>q</sub>, *J* = 272 Hz, C-1), 123.4 (CH, C-4), 52.2 (CH<sub>3</sub>, C-8).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[66a]</sup>

#### Methyl-2-diazo-2-phenylacetat (**71**)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift K wurde das Produkt nach fünf Tagen Reaktionsdauer in einer Ausbeute von 71 % (2.5 g, 14.2 mmol) als orangene Flüssigkeit isoliert.

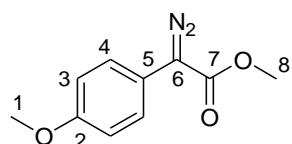
**R<sub>f</sub>**: 0.24 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:50).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.49 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-3), 7.37 (dt, *J* = 7.4 Hz, 8.4 Hz, 1H, H-1), 7.19 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H-2), 3.87 (s, 3H, H-7).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 165.6 (C<sub>q</sub>, C-6), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 125.9 (CH<sub>Ar</sub>), 125.5 (C<sub>q</sub>, C-4), 124.0 (CH<sub>Ar</sub>), 52.0 (CH<sub>3</sub>, C-7).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[3c]</sup>

### Methyl-2-diazo-2-(4-methoxyphenyl)acetat (72)



Mit doppelten Äquivalentzahlen an *p*-ABSA (**69**) (14.4 mg, 60 mmol, 3.0 eq) und DBU (9.0 ml, 60 mmol, 3.0 eq), im Vergleich zur Arbeitsvorschrift K, wurde nach fünf Tagen Reaktionsdauer das Produkt in einer Ausbeute von 34 % (1.3 g, 6.8 mmol) als orangener Feststoff isoliert.

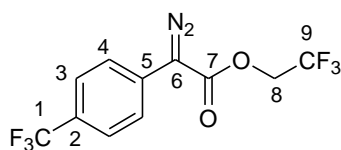
**R<sub>f</sub>**: 0.28 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:15).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.38 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H, H-4), 6.94 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H, H-3), 3.85 (s, 3H, H-1), 3.81 (s, 3H, H-8).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 166.2 (C<sub>q</sub>), 158.1 (C<sub>q</sub>), 126.0 (CH<sub>Ar</sub>), 116.9 (C<sub>q</sub>), 114.6 (CH<sub>Ar</sub>), 55.4 (CH<sub>3</sub>), 52.0 (CH<sub>3</sub>).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[66a]</sup>

### 2,2,2-Trifluorethyl-2-diazo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)acetat (73)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift K wurde nach 12 h Reaktionsdauer das Produkt in einer Ausbeute von 63 % (3.9 g, 12.6 mmol) als gelber Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.26 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:40).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.66 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H, H-3), 7.59 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 2H, H-4), 4.67 (q,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, H-8).

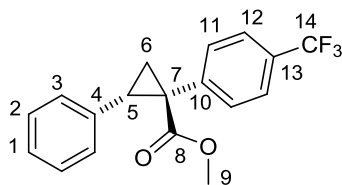
**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 162.5 (C<sub>q</sub>, C-7), 129.0 (C<sub>q</sub>, C-5), 128.2 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 32 Hz, C-2), 126.0 (CH, C-4), 123.6 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-3), 124.0 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 270 Hz, C-1/C-9), 122.7 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 275 Hz, C-1/C-9), 60.2 (CH<sub>2</sub>,  $J$  = 37 Hz, C-8).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2976 (w), 2929 (w), 2101 (vs), 1722 (s), 1618 (m), 1412 (m), 1357 (m), 1328 (vs), 1282 (s), 1242 (m), 1168 (vs), 1144 (s), 1126 (s), 1078 (vs), 1017 (m), 976 (m), 841 (m), 825 (m), 740 (m).

**HR-MS** (EI, 70 eV) (C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, [M]<sup>+</sup>): ber. 312.0334, gef. 312.0331.

## 2.5 Cyclopropanierungsreaktionen mit $\alpha$ -Aryldiazoacetaten

### *anti*-Methyl-2-phenyl-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)cyclopropanocarboxylat (**74**)



Eine Maßlösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** ( $c = 0.0002$  M) in Styrol wurde hergestellt. Die Katalysatorlösung **64** (125  $\mu$ l, 0.025  $\mu$ mol, 5  $\mu$ mol%) wurde vorgelegt. Ein Gemisch aus Methyl-2-diazo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)acetat (**70**) (122 mg, 0.50 mmol, 1.0 eq) und Styrol (1 ml, 8.70 mmol, 17.4 eq) wurde mit einer Spritzpumpe über eine Stunde der gerührten Lösung zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes an SiO<sub>2</sub> (1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte das racemische Cyclopropanierungsprodukt **74** (144 mg, 0.45 mmol, 90 %) als Feststoff.

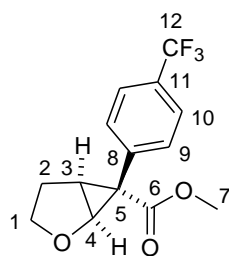
$R_f$ : 0.45 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.37 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-12), 7.13 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-11), 7.08-7.05 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.77-6.75 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 3.67 (s, 3H, H-9), 3.16 (dd,  $J = 9.5$  Hz,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H-5), 2.18 (dd,  $J = 9.5$  Hz,  $J = 5.1$  Hz, 1H, H-6), 1.90 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 5.1$  Hz, 1H, H-6).

<sup>12</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.5 (C<sub>q</sub>, C-8), 138.9 (C<sub>q</sub>), 136.9 (C<sub>q</sub>), 135.5 (CH<sub>Ar</sub>). 132.2 (CH, C-11), 129.2 (C<sub>q</sub>,  $J = 32$  Hz, C-13), 127.9 (CH<sub>Ar</sub>), 125.2 (C<sub>q</sub>,  $J = 271$  Hz, C-14), 124.6 (CH,  $J = 4$  Hz, C-12), 52.7 (CH<sub>3</sub>, C-9), 37.0 (C<sub>q</sub>, C-7), 33.2 (CH, C-5), 20.2 (CH<sub>2</sub>, C-6).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[32]</sup>

### *anti*-Methyl-6-(4-(trifluormethyl)phenyl)-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan-6-carboxylat (**76**)



Eine Maßlösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** ( $c = 0.0001$  M) in abs. DCM wurde hergestellt. Die Katalysatorlösung **64** (250  $\mu$ l, 0.025  $\mu$ mol, 5  $\mu$ mol%) wurde mit 2,3-Dihydrofuran (**75**) (189  $\mu$ l, 2.50 mmol, 5 eq) vorgelegt. Zu dieser gerührten Lösung wurde eine Lösung des Methyl-2-diazo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)acetats (**70**) (122 mg, 0.50 mmol, 1 eq) in abs. DCM ( $c = 0.25$  M) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 10 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes an SiO<sub>2</sub> (1:9 EtOAc/ Cyclohexan)

lieferte das racemische Cyclopropanierungsprodukt **76** (127 mg, 0.45 mmol, 89 %) als Feststoff.

**R<sub>f</sub>**: 0.31 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

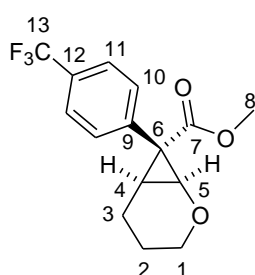
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.63 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, H-10), 7.45 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, H-9), 4.52 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 1H, H-4), 3.84-3.78 (m, 1H, H-1), 3.57 (s, 3H, H-7), 2.69 (t,  $J$  = 5.8 Hz, 1H, H-3), 2.37 (q,  $J$  = 8.6 Hz, 1H, H-1), 2.30-2.23 (m, 1H, H-2), 1.84-1.77 (m, 1H, H-2).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.2 (C<sub>q</sub>, C-6), 136.4 (C<sub>q</sub>, C-8), 131.9 (CH, C-9), 130.1 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 32 Hz, C-11), 125.4 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-10), 123.9 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 272 Hz, C-12), 70.2 (CH<sub>2</sub>, C-1), 69.9 (CH, C-4), 52.4 (CH<sub>3</sub>, C-7), 37.9 (C<sub>q</sub>, C-5), 32.6 (CH, C-3), 26.1 (CH<sub>2</sub>, C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955 (w), 2905 (w), 2851 (w), 1716 (s), 1619 (w), 1437 (w), 1410 (w), 1325 (vs), 1253 (s), 1165 (s), 1122 (s), 1107 (s), 1067 (s), 1019 (m), 869 (w), 770 (w), 700 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 287.0895, gef. 287.0897.

#### **anti-Methyl-7-(4-(trifluormethyl)phenyl)-2-oxabicyclo[4.1.0]heptan-7-carboxylat (78)**



Eine Maßlösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** ( $c$  = 0.0002 M) in abs. DCM wurde hergestellt. Die Katalysatorlösung **64** (625  $\mu$ l, 0.125  $\mu$ mol, 25  $\mu$ mol%) wurde mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (**77**) (226  $\mu$ l, 2.50 mmol, 5 eq) vorgelegt. Zu dieser gerührten Lösung wurde eine Lösung des Methyl-2-diazo-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)acetats (**70**) (122 mg, 0.50 mmol, 1 eq) in abs. DCM ( $c$  = 0.25 M) mit einer

Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:90  $\rightarrow$  1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte das racemische Cyclopropanierungsprodukt **78** (48 mg, 0.16 mmol, 32 %) als weißen Feststoff.

**R<sub>f</sub>**: 0.27 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.62 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H, H-11), 7.65 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H, H-10), 4.23 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H-5), 3.59 (s, 3H, H-8), 3.42 (dd,  $J$  = 10.8 Hz,  $J$  = 3.2 Hz, 1H, H-1), 3.30 (td,  $J$  = 11.4 Hz,  $J$  = 2.5 Hz, 1H, H-1), 2.19 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 1H, H-4), 2.07-1.99 (m, 1H, H-3), 1.83 (dd,  $J$  = 15.1 Hz,  $J$  = 6.3 Hz, 1H, H-3), 1.09-1.03 (m, 1H, H-2), 0.26-0.23 (m, 1H, H-2).



$^{12}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 172.9 ( $\text{C}_q$ , C-7), 137.5 ( $\text{C}_q$ , C-9), 133.0 (CH, C-10), 129.2 ( $\text{C}_q$ ,  $J = 32$  Hz, C-12), 125.0 (CH,  $J = 4$  Hz, C-11), 124.3 ( $\text{C}_q$ ,  $J = 272$  Hz, C-13), 64.5 ( $\text{CH}_2$ , C-1), 62.0 (CH, C-5), 52.5 ( $\text{CH}_3$ , C-8), 34.7 ( $\text{C}_q$ , C-6), 25.6 (CH, C-4), 21.1 ( $\text{CH}_2$ , C-2), 17.2 ( $\text{CH}_2$ , C-3).

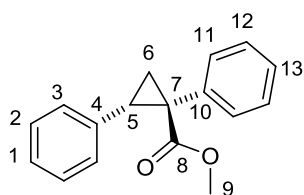
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2953 (m), 2864 (m), 1717 (s), 1618 (m), 1438 (m), 1410 (m), 1324 (vs), 1251 (s), 1204 (m), 1163 (s), 1123 (s), 1108 (s), 1069 (s), 1019 (m), 976 (m), 868 (m), 839 (m), 766 (w), 696 (w).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{O}_3$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 301.1052, gef. 301.1053.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift L für die Cyclopropanierungsreaktion von Styrol mit Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen

Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** (1.3 mg, 2.0  $\mu\text{mol}$ , 0.5 mol%) und Styrols (457.8  $\mu\text{l}$ , 4.00 mmol, 10 eq) in abs. DCM ( $c = 1.0$  M) wurde eine Lösung der jeweiligen Diazoverbindung **71-73** (0.40 mmol, 1 eq) in abs. DCM ( $c = 0.2$  M) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an  $\text{SiO}_2$  (1:9 EtOAc/Cyclohexan) konnten die jeweiligen racemischen Cyclopropanierungsprodukte **79-81** als Feststoffe isoliert werden.

#### *anti*-Methyl-1,2-diphenylcyclopropanocarboxylat (**79**)



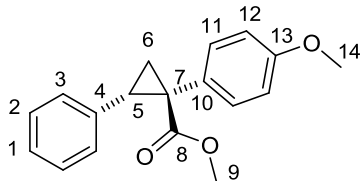
Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift L wurde das Produkt in einer Ausbeute von 98 % (98.8 mg, 0.39 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.34 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ / Pent 1:9).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.12-7.10 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.07-7.00 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.77-6.75 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.66 (s, 3H, H-9), 3.11 (dd,  $J = 9.3$  Hz,  $J = 7.3$  Hz, 1H, H-5), 2.13 (dd,  $J = 9.3$  Hz,  $J = 4.9$  Hz, 1H, H-6), 1.88 (dd,  $J = 7.3$  Hz,  $J = 4.9$  Hz, 1H, H-6).

$^{12}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 174.5 ( $\text{C}_q$ , C-8), 136.6 ( $\text{C}_q$ ), 134.5 ( $\text{C}_q$ ), 132.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 52.2 ( $\text{CH}_3$ , C-9), 37.4 ( $\text{C}_q$ , C-7), 32.8 (CH, C-5), 20.1 ( $\text{CH}_2$ , C-6).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[65b]</sup>

**anti-Methyl-1-(4-methoxyphenyl)-2-phenylcyclopropanocarboxylat (80)**

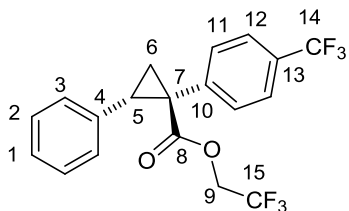
Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift L wurde das Produkt in einer Ausbeute von 74 % (83.6 mg, 0.30 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.35 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.08-7.05 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.93 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H, H-11), 6.78-6.76 (m, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.66 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H, H-12), 3.72 (s, 3H, H-14), 3.66 (s, 3H, H-9), 3.07 (dd,  $J$  = 9.4 Hz,  $J$  = 7.2 Hz, 1H, H-5), 2.12 (dd,  $J$  = 9.4 Hz,  $J$  = 4.9 Hz, 1H, H-6), 1.81 (dd,  $J$  = 7.2 Hz,  $J$  = 4.9 Hz, 1H, H-6).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 174.7 (C<sub>q</sub>, C-8), 158.4 (C<sub>q</sub>), 136.5 (C<sub>q</sub>), 132.9 (CH<sub>Ar</sub>), 128.1 (CH<sub>Ar</sub>), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 126.8 (C<sub>q</sub>), 126.3 (CH<sub>Ar</sub>), 113.2 (CH<sub>Ar</sub>), 55.1 (CH<sub>3</sub>), 52.6 (CH<sub>3</sub>), 36.7 (C<sub>q</sub>, C-7), 33.2 (CH, C-5), 20.8 (CH<sub>2</sub>, C-6).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[32]</sup>

**anti-2,2,2-Trifluorethyl-2-phenyl-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)cyclopropanocarboxylat (81)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift L wurde das Produkt in einer Ausbeute von 91 % (141.2 mg, 0.36 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.37 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.39 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, H-12), 7.14 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, H-11), 7.15-7.06 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 4.62-4.51 (m, 1H, H-9), 4.49-4.36 (m, 1H, H-9), 3.22 (dd,  $J$  = 9.4 Hz,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, H-5), 2.27 (dd,  $J$  = 9.4 Hz,  $J$  = 5.4 Hz, 1H, H-6), 2.03 (dd,  $J$  = 7.6 Hz,  $J$  = 5.4 Hz, 1H, H-6).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.5 (C<sub>q</sub>, C-8), 137.9 (C<sub>q</sub>), 134.8 (C<sub>q</sub>), 132.2 (CH, C-11), 129.5 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 32 Hz, C-13), 128.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.1 (CH<sub>Ar</sub>), 124.7 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-12), 122.7 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 273 Hz, C-14/C-15), 121.4 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 277 Hz, C-14/C-15), 61.0 (CH<sub>2</sub>,  $J$  = 37 Hz, C-9), 36.6 (C<sub>q</sub>, C-7), 34.0 (CH, C-5), 20.3 (CH<sub>2</sub>, C-6).

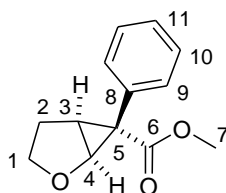
**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2975 (w), 1750 (m), 1621 (w), 1411 (m), 1325 (vs), 1285 (s), 1243 (s), 1165 (vs), 1155 (vs), 1126 (s), 1112 (s), 1093 (m), 1068 (s), 1019 (m), 974 (m), 859 (w), 697 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $C_{19}H_{15}F_6O_2$ ,  $[M+H]^+$ ): ber. 389.0971, gef. 389.0962.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift M für die Cyclopropanierungsreaktion von 2,3-Dihydrofuran (75) mit Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen

Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** (1.3 mg, 2.0  $\mu$ mol, 0.5 mol%) und 2,3-Dihydrofurans (**75**) (151.2  $\mu$ l, 2.0 mmol, 5 eq) in abs. DCM ( $c = 1.0$  M) wurde eine Lösung der jeweiligen Diazoverbindung **71-73** (0.4 mmol, 1 eq) in abs. DCM ( $c = 0.2$  M) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an  $SiO_2$  (1:9 EtOAc/ Cyclohexan) konnten die jeweiligen racemischen Cyclopropanierungsprodukte **82-84** als Feststoffe isoliert werden.

#### *anti*-Methyl-6-phenyl-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan-6-carboxylat (**82**)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift M wurde das Produkt in einer Ausbeute von 79 % (69.0 mg, 0.32 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

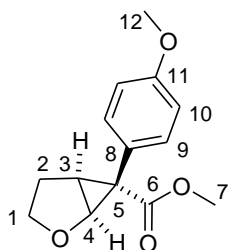
**R<sub>f</sub>**: 0.37 ( $SiO_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.38-7.28 (m, 5H,  $H_{Ar}$ ), 4.49 (d,  $J = 5.7$  Hz, 1H, H-4), 3.78-3.73 (m, 1H, H-1), 3.55 (s, 3H, H-7), 2.64 (t,  $J = 5.7$  Hz, 1H, H-3), 2.37 (q,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-1), 2.28-2.18 (m, 1H, H-2), 1.87-1.79 (m, 1H, H-2).

**<sup>12</sup>C-NMR** ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.9 ( $C_q$ , C-6), 132.2 ( $C_q$ , C-8), 131.5 ( $CH_{Ar}$ ), 128.4 ( $CH_{Ar}$ ), 127.5 ( $CH_{Ar}$ ), 70.1 ( $CH_2$ , C-1), 70.0 (CH, C-4), 52.3 ( $CH_3$ , C-7), 38.0 ( $C_q$ , C-5), 32.4 (CH, C-3), 26.2 ( $CH_2$ , C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 2952 (w), 2929 (w), 2901 (w), 1709 (vs), 1603 (w), 1497 (w), 1449 (m), 1435 (m), 1329 (m), 1270 (s), 1249 (vs), 1117 (s), 1071 (s), 1037 (m), 1027 (m), 943 (m), 903 (m), 864 (m), 752 (m), 702 (vs), 665 (w).

**HR-MS** (ESI) ( $C_{13}H_{15}O_3$ ,  $[M+H]^+$ ): ber. 219.1016, gef. 219.1013.

**anti-Methyl-6-(4-methoxyphenyl)-2-oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-6-carboxylat (83)**

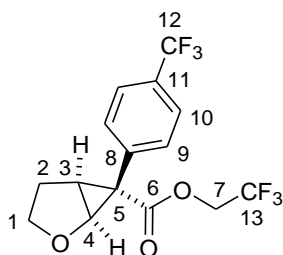
Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift M wurde das Produkt in einer Ausbeute von 94 % (93.4 mg, 0.38 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

$R_f$ : 0.32 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.23 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H, H-9), 6.90 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H, H-10), 4.47 (d,  $J$  = 5.8 Hz, 1H, H-4), 3.80 (s, 3H, H-12), 3.79-3.75 (m, 1H, H-1), 3.57 (s, 3H, H-7), 2.61 (t,  $J$  = 5.8 Hz, 1H, H-3), 2.44 (q,  $J$  = 8.7 Hz, 1H, H-1), 2.27-2.19 (m, 1H, H-2), 1.86-1.79 (m, 1H, H-2).

<sup>12</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 172.3 (C<sub>q</sub>, C-6), 158.9 (C<sub>q</sub>), 132.5 (CH, C-9), 124.1 (C<sub>q</sub>), 114.1 (CH, C-10), 70.2 (CH<sub>2</sub>, C-1), 70.1 (CH, C-4), 55.2 (CH<sub>3</sub>), 52.3 (CH<sub>3</sub>), 37.3 (C<sub>q</sub>, C-5), 32.5 (CH, C-3), 26.2 (CH<sub>2</sub>, C-2).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[65a]</sup>

**anti-2,2,2-Trifluorethyl-6-(4-(trifluormethyl)phenyl)-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan-6-carboxylat (84)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift M wurde das Produkt in einer Ausbeute von 89 % (126.1 mg, 0.36 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

$R_f$ : 0.21 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

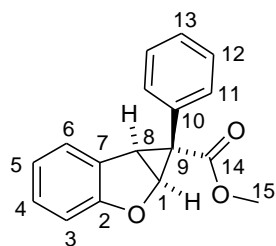
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.64 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, H-10), 7.46 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, H-9), 4.60 (d,  $J$  = 5.6 Hz, 1H, H-4), 4.42-4.32 (m, 2H, H-7), 3.88-3.79 (m, 1H, H-1), 2.78 (t,  $J$  = 5.6 Hz, 1H, H-3), 2.43 (q,  $J$  = 8.7 Hz, 1H, H-1), 2.37-2.27 (m, 1H, H-2), 1.88-1.82 (m, 1H, H-2).

<sup>12</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 168.9 (C<sub>q</sub>, C-6), 135.3 (C<sub>q</sub>, C-8), 131.9 (CH, C-9), 130.1 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 33 Hz, C-11), 125.5 (CH,  $J$  = 4 Hz, C-10), 121.4 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 278 Hz, C-12/C-13), 122.7 (C<sub>q</sub>,  $J$  = 271 Hz, C-12/C-13), 70.4 (CH, C-4), 70.3 (CH<sub>2</sub>, C-1), 60.6 (CH<sub>2</sub>,  $J$  = 37 Hz, C-7), 37.6 (C<sub>q</sub>, C-5), 32.3 (CH, C-3), 26.0 (CH<sub>2</sub>, C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2978 (w), 2908 (w), 1735 (s), 1621 (w), 1411 (w), 1375 (w), 1325 (vs), 1286 (s), 1226 (s), 1166 (vs), 1123 (vs), 1108 (s), 1083 (m), 1067 (vs), 1020 (w), 980 (w), 944 (w), 862 (w), 838 (w), 697 (w).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 355.0763, gef. 355.0781.

**rac-Methyl-1-phenyl-1a,6b-dihydro-1H-cyclopropa[b]benzofuran-1-carboxylat (87)**



Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** (1.3 mg, 2.0  $\mu$ mol, 0.5 mol%) und Benzofurans (**85**) (216.7  $\mu$ l, 2.00 mmol, 5 eq) in abs. *n*-Hexan (*c* = 1.0 M) wurde eine Lösung des Methyl-2-diazo-2-phenylacetats (**71**) (70.4 mg, 0.40 mmol, 1 eq) in abs. *n*-Hexan (*c* = 0.2 M) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:90  $\rightarrow$  1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte das racemische Cyclopropanierungsprodukt **87** (68.1 mg, 0.26 mmol, 64 %) als weißen Feststoff.

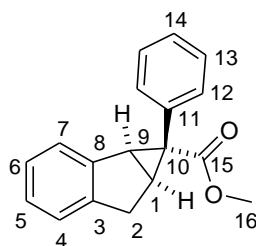
**R<sub>f</sub>**: 0.36 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.34 (d, *J* = 7.70 Hz, 1H, H-3), 7.20-7.06 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 6.89 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-5), 6.79 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-4), 6.44 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H-6), 5.34 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H-1), 3.77 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H, H-8), 3.66 (s, 3H, H-15).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.3 (C<sub>q</sub>, C-14), 159.5 (C<sub>q</sub>), 132.5 (CH<sub>Ar</sub>), 129.6 (C<sub>q</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>), 127.2 (CH<sub>Ar</sub>), 126.5 (C<sub>q</sub>), 125.0 (CH<sub>Ar</sub>), 121.2 (CH<sub>Ar</sub>), 109.7 (CH<sub>Ar</sub>), 70.4 (CH, C-1), 52.7 (CH<sub>3</sub>, C-15), 37.4 (CH, C-8), 30.9 (C<sub>q</sub>, C-9).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2951 (w), 1709 (s), 1476 (m), 1465 (s), 1434 (m), 1321 (m), 1260 (vs), 1241 (vs), 1258 (m), 1085 (m), 1034 (s), 963 (m), 849 (m), 748 (s), 698 (s), 676 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 267.1016, gef. 267.1030.

**rac-Methyl-1-phenyl-1a,6,6a-tetrahydrocyclopropan[a]inden-1-carboxylat (88)**

Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** (1.3 mg, 2.0  $\mu\text{mol}$ , 0.5 mol%) und 1*H*-Indens (**86**) (234.5  $\mu\text{l}$ , 2.0 mmol, 5 eq) in abs. *n*-Hexan ( $c = 1.0 \text{ M}$ ) wurde eine Lösung des Methyl-2-diazo-2-phenylacetats (**71**) (70.4 mg, 0.4 mmol, 1 eq) in abs. *n*-Hexan ( $c = 0.2 \text{ M}$ ) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft. Die

Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an  $\text{SiO}_2$  (1:90  $\rightarrow$  1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte das racemische Cyclopropanierungsprodukt **88** (79.2 mg, 0.30 mmol, 76 %) als weißen Feststoff.

**R<sub>f</sub>**: 0.38 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.40 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 1H, H-14), 7.10-7.04 (m, 4H, H-12, H-13), 6.95-6.89 (m, 3H, H-5, H-6, H-7), 6.71 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 1H, H-4), 3.63 (s, 3H, H-16), 3.47 (d,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1H, H-9), 3.23 (dd,  $J = 18.0 \text{ Hz}$ ,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1H, H-2), 2.86 (t,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1H, H-1), 2.75 (d,  $J = 18.0 \text{ Hz}$ , 1H, H-2).

**<sup>12</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 174.1 ( $\text{C}_q$ , C-15), 143.0 ( $\text{C}_q$ ), 141.5 ( $\text{C}_q$ ), 132.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 132.2 ( $\text{C}_q$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 52.6 ( $\text{CH}_3$ , C-16), 40.7 ( $\text{CH}$ , C-9), 38.2 ( $\text{C}_q$ , C-10), 33.3 ( $\text{CH}_2$ , C-2), 32.1 ( $\text{CH}$ , C-1).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2949 (w), 1713 (vs), 1433 (m), 1249 (vs), 1223 (s), 1206 (m), 1172 (m), 1054 (m), 787 (m), 764 (m), 740 (m), 717 (m), 702 (s).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 265.1223, gef. 265.1233.

## 2.6 C–H Insertionsreaktionen mit $\alpha$ -Aryldiazoacetaten

### *rac*-Methyl-2-(tetrahydrofuran-2-yl)-2-phenylacetat (**89**, **90**)

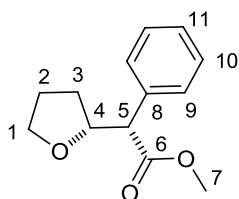
#### via Zutropf-Methode (Methode A)

Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **61** (1.5 mg, 2.0  $\mu$ mol, 1.0 mol%) in abs. THF ( $c = 0.4$  M) wurde eine Lösung des Methyl-2-diazo-2-phenylacetats (**71**) (35.2 mg, 0.20 mmol, 1 eq) in abs. THF ( $c = 0.1$  M) mit einer Spritzpumpe über 1.5 h zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte die racemischen Insertionsprodukte **89** und **90** (31.3 mg, 0.14 mmol, 71 %) mit einem Diastereomerenverhältnis von 5.3:1 (*cis/trans*) als farblose Öle. Die Ausbeute wurde mittels GC/MS mit *n*-Dodecan als interner Standard bestimmt. Das Verhältnis der Diastereomere wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

#### via Eintopf-Methode (Methode B)

Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **61** (1.5 mg, 2.0  $\mu$ mol, 1.0 mol%) in abs. THF ( $c = 0.4$  M) wurde Methyl-2-diazo-2-phenylacetat (**71**) (35.2 mg, 0.20 mmol, 1 eq) in abs. THF ( $c = 0.1$  M) bei 0 °C in einer Portion gegeben. Die Reaktionslösung wurde 6 h bei 0 °C und anschließend weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte die racemischen Insertionsprodukte **89** und **90** (37.5 mg, 0.17 mmol, 85 %) mit einem Diastereomerenverhältnis von 5.3:1 (*syn/anti*) als farblose Öle. Die Ausbeute wurde mittels GC/MS mit *n*-Dodecan als interner Standard bestimmt. Das Verhältnis der Diastereomere wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

### *syn*-Methyl-2-(tetrahydrofuran-2-yl)-2-phenylacetat (**89**)



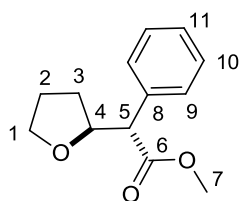
**R<sub>f</sub>**: 0.31 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.37-7.30 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 4.46 (td,  $J = 7.1$  Hz,  $J = 8.3$  Hz, 1H, H-4), 3.84-3.82 (m, 1H, H-1), 3.73-3.71 (m, 1H, H-1), 3.67 (s, 3H, H-7), 3.64-3.62 (m, 1H, H-5), 2.15-2.10 (m, 1H, H-3), 1.89-1.86 (m, 2H, H-2), 1.70-1.67 (m, 1H, H-3).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 172.6 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-6), 136.6 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-8), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 80.6 (CH, C-4), 68.3 ( $\text{CH}_2$ , C-1), 56.8 (CH, C-5), 52.0 ( $\text{CH}_3$ , C-7), 30.2 ( $\text{CH}_2$ , C-3), 25.6 ( $\text{CH}_2$ , C-2).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[3c]</sup>

#### ***anti*-Methyl-2-(tetrahydrofuran-2-yl)-2-phenylacetat (90)**



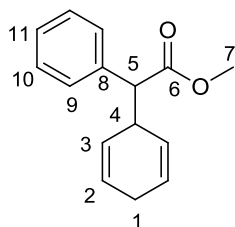
**R<sub>f</sub>**: 0.20 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.37-7.30 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 4.56-4.52 (m, 1H, H-4), 3.92-3.90 (m, 1H, H-1), 3.87-3.85 (m, 1H, H-1), 3.72 (s, 3H, H-7), 3.55-3.53 (m, 1H, H-5), 1.70-1.68 (m, 3H, H-2, H-3), 1.46-1.41 (m, 1H, H-3).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.0 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-6), 135.9 ( $\text{C}_{\text{q}}$ , C-8), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 80.6 (CH, C-4), 68.5 ( $\text{CH}_2$ , C-1), 57.6 (CH, C-5), 52.1 ( $\text{CH}_3$ , C-7), 29.5 ( $\text{CH}_2$ , C-3), 25.5 ( $\text{CH}_2$ , C-2).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[3c]</sup>

#### ***rac*-Methyl-2-(cyclohexa-2,5-dienyl)-2-phenylacetat (98)**



Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** (1.3 mg, 2.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 mol%) und Cyclohexa-1,4-diens (**95**) (94.7  $\mu\text{l}$ , 1.00 mmol, 5 eq) in abs. *n*-Hexan ( $c = 0.5$  M) wurde eine Lösung des Methyl-2-diazo-2-phenylacetats (**71**) (35.2 mg, 0.20 mmol, 1 eq) in abs. *n*-Hexan ( $c = 0.2$  M) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde

zutropft. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an  $\text{SiO}_2$  (1:90  $\rightarrow$  1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte das racemische Insertionsprodukt **98** (33.3 mg, 0.15 mmol, 73 %) als farbloses Öl.



**R<sub>f</sub>**: 0.28 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.33-7.29 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 5.82–5.63 (m, 3H, H-2, H-3), 5.19-5.22 (m, 1H, H-3), 3.67 (s, 3H, H-7), 3.50-3.46 (m, 1H, H-4), 3.42 (d,  $J = 10.5$  Hz, 1H, H-5), 2.63-2.59 (m, 2H, H-1).

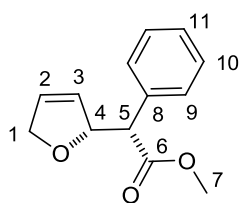
**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.4 (C<sub>q</sub>, C-6), 136.7 (C<sub>q</sub>, C-8), 128.6 (CH<sub>Ar</sub>), 127.4 (CH<sub>Ar</sub>), 126.6 (CH<sub>Ar</sub>), 126.3 (CH, C-3), 125.8 (CH, C-2), 58.3 (CH<sub>3</sub>, C-7), 51.9 (CH, C-5), 38.5 (CH, C-4), 26.4 (CH<sub>2</sub>, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[70]</sup>

### **rac-Methyl-2-(2,5-dihydrofuran-2-yl)-2-phenylacetat (100, 101)**

Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** (1.3 mg, 2.0  $\mu$ mol, 1.0 mol%) und 2,5-Dihydrofurans (**96**) (73.7  $\mu$ l, 1.00 mmol, 5 eq) in abs. *n*-Hexan ( $c = 0.5$  M) wurde eine Lösung des Methyl-2-diazo-2-phenylacetats (**71**) (35.2 mg, 0.20 mmol, 1 eq) in abs. *n*-Hexan ( $c = 0.2$  M) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte racemische Insertionsprodukte **100** und **101** (32.9 mg, 0.15 mmol, 76 %) mit einem Diastereomerenverhältnis von 1.5:1 als farblose Öle, wobei die relative Konfiguration des Hauptproduktes nicht bestimmt wurde. Das Verhältnis der Diastereomere wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

### **syn-Methyl-2-(2,5-dihydrofuran-2-yl)-2-phenylacetat (100)**



**R<sub>f</sub>**: 0.29 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.39-7.25 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 5.94-5.88 (m, 2H, H-2, H-3), 5.43-5.37 (m, 1H, H-4), 4.58-4.55 (m, 2H, H-1), 3.69 (s, 3H, H-7), 3.68 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H-5).

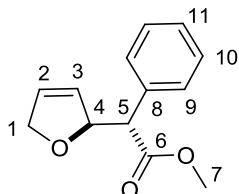
**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 172.2 (C<sub>q</sub>, C-6), 135.9 (C<sub>q</sub>, C-8), 128.8 (CH), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 127.5 (CH), 87.3 (CH, C-4), 75.6 (CH<sub>2</sub>, C-1), 57.2 (CH, C-5), 52.1 (CH<sub>3</sub>, C-7).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3063 (w), 2926 (w), 1773 (vs), 1622 (w), 1455 (m), 1435 (m), 1330 (m), 1299 (m), 1201 (s), 1174 (s), 1043 (s), 1003 (m), 798 (m), 780 (m), 731 (s).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 219.1016, gef. 219.1012.

Die gezeigte relative Konfiguration der Verbindung **100** könnte vertauscht sein.

***anti*-Methyl-2-(2,5-dihydrofuran-2-yl)-2-phenylacetat (101)**



**R<sub>f</sub>**: 0.19 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.39-7.25 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 5.87-5.82 (m, 2H, H-2, H-3), 5.51-5.48 (m, 1H, H-4), 4.67-4.64 (m, 2H, H-1), 3.72 (s, 3H, H-7), 3.63 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H, H-5).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 172.6 ( $\text{C}_q$ , C-6), 135.1 ( $\text{C}_q$ , C-8), 128.7 (CH), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 (CH), 87.7 (CH, C-4), 75.7 ( $\text{CH}_2$ , C-1), 58.3 (CH, C-5), 52.2 ( $\text{CH}_3$ , C-7).

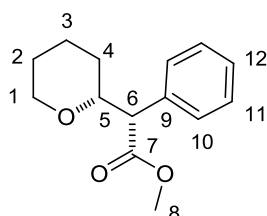
**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3031 (w), 2952 (w), 2851 (w), 1734 (vs), 1602 (w), 1497 (m), 1435 (m), 1345 (m), 1270 (m), 1201 (s), 1162 (s), 1074 (s), 1006 (m), 817 (m), 780 (m), 700 (s).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 219.1016, gef. 219.1020.

Die gezeigte relative Konfiguration der Verbindung **101** könnte vertauscht sein.

**rac-Methyl-2-phenyl-2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)acetat (102, 103)**

Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **64** (1.3 mg, 2.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 mol%) und Tetrahydro-2H-pyrans (**97**) (79.3  $\mu\text{l}$ , 1.00 mmol, 5 eq) in abs. *n*-Hexan ( $c = 0.5 \text{ M}$ ) wurde eine Lösung des Methyl-2-diazo-2-phenylacetats (**71**) (35.2 mg, 0.20 mmol, 1 eq) in abs. *n*-Hexan ( $c = 0.2 \text{ M}$ ) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an  $\text{SiO}_2$  (1:90  $\rightarrow$  1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte die racemischen Insertionsprodukte **102** und **103** (14.9 mg, 0.06 mmol, 32 %) mit einem Diastereomerenverhältnis von 7.4:1 (*syn/anti*) als farblose Öle. Das Verhältnis der Diastereomere wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt.

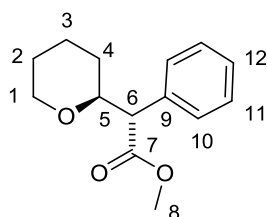
**syn-Methyl-2-phenyl-2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)acetat (102)**

$R_f$ : 0.36 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.40-7.25 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 3.92-3.87 (m, 2H, H-1, H-5), 3.65 (s, 3H, H-8), 3.64 (d,  $J = 9.1 \text{ Hz}$ , 1H, H-6), 3.34 (td,  $J = 11.5 \text{ Hz}$ ,  $J = 2.9 \text{ Hz}$ , 1H, H-1), 1.86-1.83 (m, 1H), 1.72-1.68 (m, 1H), 1.58-1.45 (m, 3H), 1.41-1.30 (m, 1H).

$^{12}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.5 ( $\text{C}_q$ , C-7), 136.4 ( $\text{C}_q$ , C-9), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 78.5 (CH, C-5), 68.9 ( $\text{CH}_2$ , C-1), 57.6 (CH, C-6), 52.0 ( $\text{CH}_3$ , C-8), 29.9 ( $\text{CH}_2$ ), 25.8 ( $\text{CH}_2$ ), 23.3 ( $\text{CH}_2$ ).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[85]</sup>

**anti-Methyl-2-phenyl-2-(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)acetat (103)**

$R_f$ : 0.27 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

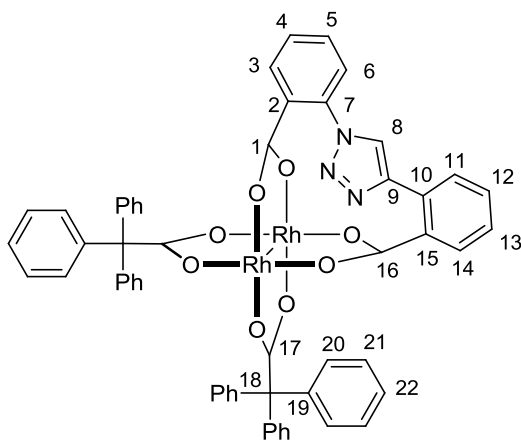
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.38-7.25 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 4.02-3.99 (m, 1H, H-1), 3.91 (td,  $J = 10.7$  Hz,  $J = 2.1$  Hz, 1H, H-5), 3.68 (s, 3H, H-8), 3.54 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H, H-6), 3.49 (td,  $J = 11.7$  Hz,  $J = 2.6$  Hz, 1H, H-1), 1.98-1.30 (m, 6H, H-2, H-3, H-4).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 172.5 ( $\text{C}_q$ , C-7), 135.4 ( $\text{C}_q$ , C-9), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 79.5 (CH, C-5), 68.9 ( $\text{CH}_2$ , C-1), 58.4 (CH, C-6), 52.2 ( $\text{CH}_3$ , C-8), 29.2 ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 23.3 ( $\text{CH}_2$ ).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[85]</sup>

### 3. Versuchsvorschriften zu Kapitel 2

#### *cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -2,2,2-triphenylacetat-2,2'-(1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl)dibenzoat-dirhodium(II) (113)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden **64** (51 mg, 81  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) und Triphenylelessigsäure (27 mg, 94  $\mu\text{mol}$ , 2.3 eq) in Chlorbenzol ( $c = 0.04 \text{ M}$ ) gelöst und zwei Stunden bei  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in EtOAc (5 ml) aufgenommen und die organische Phase mit 2 M NaOH-Lsg. (4 x 5 ml) und  $\text{H}_2\text{O}$  (5 ml) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel

unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an  $\text{SiO}_2$  (1:10  $\rightarrow$  1:3 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte **113** (60 mg 55  $\mu\text{mol}$ , 68 %) als blauen Feststoff.

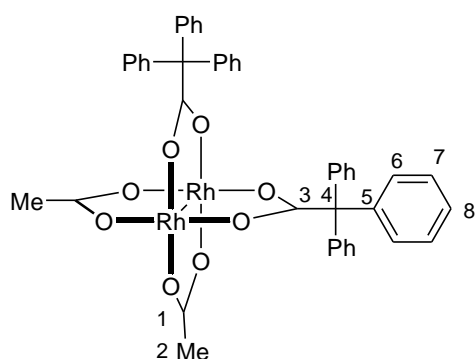
**R<sub>f</sub>**: 0.53 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.83 (d,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1H, H-6), 7.75-7.71 (m, 2H, H-5, H-8), 7.66-7.57 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.45 (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 1H, H-13), 7.23 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 6H, H-22), 7.13 (t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 12H, H<sub>Ar</sub>), 6.97 (d,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1H, H-3), 6.91 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 1H, H-14), 6.80 (t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 12H, H<sub>Ar</sub>).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 192.8 ( $\text{C}_q$ ), 192.6 ( $\text{C}_q$ ), 185.5 ( $\text{C}_q$ ), 177.6 ( $\text{C}_q$ ), 148.2 ( $\text{C}_q$ ), 143.9 ( $\text{C}_q$ ), 142.3 ( $\text{C}_q$ ), 137.1 ( $\text{C}_q$ ), 133.3 ( $\text{C}_q$ ), 133.0 ( $\text{C}_q$ ), 130.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.6 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.8 ( $\text{C}_q$ ), 124.2 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 69.1 ( $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3059 (w), 1700 (w), 1592 (vs), 1580 (m), 1420 (w), 1408 (m), 1371 (m), 1134 (vs), 818 (w), 758 (m), 747 (m), 700 (m), 677 (w).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_8\text{Rh}_2$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 1088.0920, gef. 1088.0919.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -2,2,2-triphenylacetatdirhodium(II) (**114**)**

Unter Stickstoffatmosphäre wurde *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**) (46 mg, 83 μmol, 1 eq) in abs. MeOH (c = 0.02 M) gelöst und Natrium-2,2,2-triphenylacetat (59 mg, 191 μmol, 2.3 eq) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des

Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:20 → 1:3 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte **114** (61 mg, 68 μmol, 82 %) als grünen Feststoff.

**R<sub>f</sub>**: 0.32 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 7.10 (t, *J* = 7.6 Hz, 6H, H-8), 7.89 (t, *J* = 7.6 Hz, 12H, H<sub>Ar</sub>), 6.72 (t, *J* = 7.6 Hz, 12H, H<sub>Ar</sub>), 1.84 (s, 6H, H-2).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = 191.9 (C<sub>q</sub>, C-1), 191.9 (C<sub>q</sub>), 143.7 (C<sub>q</sub>), 130.4 (CH<sub>Ar</sub>), 127.1 (CH<sub>Ar</sub>), 126.2 (CH, C-8), 68.8 (C<sub>q</sub>, C-4), 23.4 (CH<sub>3</sub>, C-2).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3057 (w), 1684 (w), 1590 (vs), 1492 (m), 1437 (m), 1415 (m), 1370 (vs), 1350 (m), 760 (m), 747 (m), 734 (m), 699 (s), 677 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>44</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>Na [M-Na]<sup>+</sup>): ber. 921.0412, gef. 921.0408.

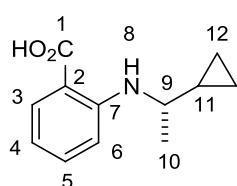
## 4. Versuchsvorschriften zu Kapitel 3

### 4.1 Synthese der chiralen Liganden

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift A für die Darstellung der chiralen Liganden<sup>[77b]</sup>

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2-Iodobenzoesäure (**119**) (1240 mg, 5.0 mmol, 1.0 eq), L-Prolin (115 mg, 1.0 mmol, 0.2 eq), CuI (95 mg, 0.5 mmol, 0.1 eq) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1382 mg, 10 mmol, 2.0 eq) in abs. DMSO (c = 0.5 M) vorgelegt. Zu der gerührten Lösung wurde das jeweilige chirale primäre Amin **120** (7.5 mmol, 1.5 eq) bei Raumtemperatur zutropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde H<sub>2</sub>O (15 ml) zu der Lösung hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde mit 2 M HCl auf pH 3 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (20 ml) und ges. NaCl-Lsg. (40 ml) gewaschen und mit Aktivkohle versetzt. Nach Abfiltrieren über Celite wurde das Filtrat über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes an SiO<sub>2</sub> (1:20 → 1:10 EtOAc/ Cyclohexan) konnten die jeweiligen Produkte **122-129** als Feststoffe isoliert werden.

#### (S)-2-(1-Cyclopropylethylamino)benzoesäure (**122**)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 49 % (503 mg, 2.5 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.31 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:3).

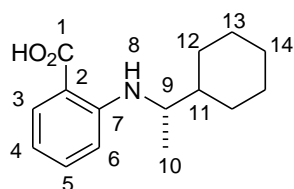
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 7.97 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-3), 7.35 (dt, *J* = 8.0 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H, H-5), 6.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-6), 6.57 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-4), 3.18 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H, H-9), 1.29 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, H-10), 1.05-0.99 (m, 1H, H-11), 0.52-0.50 (m, 2H, H-12), 0.35-0.30 (m, 1H, H-12), 0.27-0.23 (m, 1H, H-12).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = 173.6 (C<sub>q</sub>, C-1), 151.3 (C<sub>q</sub>), 135.4 (CH, C-5), 132.8 (CH, C-3), 114.2 (CH, C-4), 111.9 (CH, C-6), 108.3 (C<sub>q</sub>), 51.2 (CH, C-9), 20.3 (CH<sub>3</sub>, C-10), 17.5 (CH, C-11), 2.9 (CH<sub>2</sub>, C-12), 2.7 (CH<sub>2</sub>, C-12).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3364 (w), 3080 (m), 3003 (m), 2970 (m), 1657 (vs), 1576 (m), 1516 (m), 1437 (m), 1242 (s), 1163 (m), 1128 (m), 748 (m), 662 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_2$ ,  $[\text{M}]^-$ ): ber. 204.1019, gef. 204.1029.

**(S)-2-(1-Cyclohexylethylamino)benzoesäure (123)**



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 51 % (631 mg, 2.6 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.32 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

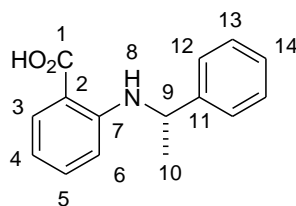
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.97 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1H, H-3), 7.35 (dt,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1H, H-5), 6.69 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-6), 6.53 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-4), 3.49 (q,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-9), 1.87-1.73 (m, 4H), 1.69-1.48 (m, 1H, H-11), 1.17 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, H-10), 1.14-0.94 (m, 6H).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.2 (C<sub>q</sub>, C-1), 149.3 (C<sub>q</sub>), 135.5 (CH, C-5), 132.3 (CH, C-3), 114.1 (C<sub>q</sub>), 113.8 (CH, C-4), 111.7 (CH, C-6), 52.3 (CH, C-9), 43.0 (CH, C-11), 29.5 (CH<sub>2</sub>), 28.7 (CH<sub>2</sub>), 26.6 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>), 26.3 (CH<sub>2</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>, C-10).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3362 (w), 3076 (m), 2967 (m), 2935 (m), 2852 (m), 1656 (vs), 1609 (m), 1577 (s), 1517 (s), 1449 (m), 1243 (s), 1163 (m), 747 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}_2$ ,  $[\text{M}]^-$ ): ber. 246.1489, gef. 246.1490.

**(S)-2-(1-Phenylethylamino)benzoesäure (124)**



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 58 % (670 mg, 2.9 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.17 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:3).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.96 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-3), 7.37-7.32 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.26-7.21 (m, 2H, H-5, H-14), 6.56 (dt,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1H, H-4), 6.45 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-6), 4.60 (q,  $J = 6.5$  Hz, 1H, H-9), 1.60 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, H-10).

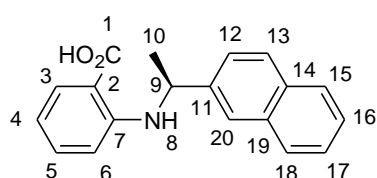
**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.8 (C<sub>q</sub>, C-1), 150.8 (C<sub>q</sub>), 144.7 (C<sub>q</sub>), 135.4 (CH, C-5), 132.4 (CH, C-3), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 127.0 (CH<sub>Ar</sub>), 125.7 (CH<sub>Ar</sub>), 114.9 (CH, C-4), 112.9 (CH, C-6), 108.8 (C<sub>q</sub>), 52.8 (CH, C-9), 25.1 (CH<sub>3</sub>, C-10).



**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3436 (w), 3371 (m), 3083 (m), 3026 (m), 2970 (m), 2871 (m), 2639 (w), 1657 (vs), 1578 (s), 1516 (s), 1452 (m), 1441 (m), 1409 (m), 1325 (m), 1243 (vs), 1205 (m), 1166 (s), 1133 (m), 1045 (w), 910 (w), 844 (w), 749 (s), 700 (s), 665 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 242.1170, gef. 242.1173.

**(S)-2-(1-Naphthalen-2-yl-ethylamino)benzoesäure (125)**



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 50 % (728 mg, 2.5 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.37 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:3).

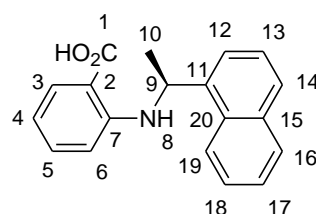
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.03 (dd,  $J$  = 8.1 Hz,  $J$  = 1.6 Hz, 1H, H-3), 7.87-7.79 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.63-7.42 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.18 (dt,  $J$  = 8.1 Hz,  $J$  = 1.6 Hz, 1H, H-5), 6.58 (t,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, H-4), 6.51 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H, H-6), 4.77 (q,  $J$  = 6.7 Hz, 1H, H-9), 1.69 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H, H-10).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.7 (C<sub>q</sub>, C-1), 150.9 (C<sub>q</sub>), 142.3 (C<sub>q</sub>), 135.5 (CH, C-5), 133.6 (C<sub>q</sub>), 132.8 (C<sub>q</sub>), 132.5 (CH, C-3), 128.7 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 127.7 (CH<sub>Ar</sub>), 126.1 (CH<sub>Ar</sub>), 125.6 (CH<sub>Ar</sub>), 124.2 (CH<sub>Ar</sub>), 124.1 (CH<sub>Ar</sub>), 115.1 (CH, C-4), 113.0 (CH, C-6), 108.8 (C<sub>q</sub>), 53.1 (CH, C-9), 25.1 (CH<sub>3</sub>, C-10).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3370 (m), 3057 (m), 2978 (m), 2871 (m), 2652 (m), 2533 (m), 1687 (vs), 1600 (s), 1579 (s), 1515 (m), 1451 (m), 1411 (m), 1318 (m), 1286 (m), 1245 (vs), 1178 (m), 1166 (m), 819 (w), 748 (m), 711 (m), 664 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>, [M]<sup>-</sup>): ber. 290.1176, gef. 290.1182.

**(S)-2-(1-Naphthalen-1-yl-ethylamino)benzoesäure (126)**



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 54 % (787 mg, 2.7 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.50 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.19 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 8.02 (dd,  $J$  = 8.0 Hz,  $J$  = 1.7 Hz, 1H, H-3), 7.93 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.76 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.61 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.58 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.52 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.41 (t,

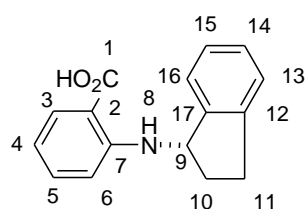
$J = 7.5$  Hz, 1H, H<sub>Ar</sub>), 7.12 (dt,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H, H-5), 6.56 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-4), 6.31 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-6), 5.41 (q,  $J = 6.6$  Hz, 1H, H-9), 1.76 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, H-10).

<sup>12</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.3 (C<sub>q</sub>, C-1), 150.7 (C<sub>q</sub>), 139.6 (C<sub>q</sub>), 135.5 (CH, C-5), 134.1 (C<sub>q</sub>), 132.5 (CH, C-3), 130.5 (C<sub>q</sub>), 129.3 (CH<sub>Ar</sub>), 127.6 (CH<sub>Ar</sub>), 126.2 (CH<sub>Ar</sub>), 126.0 (CH<sub>Ar</sub>), 125.5 (CH<sub>Ar</sub>), 122.3 (CH<sub>Ar</sub>), 115.0 (CH, C-4), 113.0 (CH, C-6), 108.8 (C<sub>q</sub>), 49.1 (CH, C-9), 23.9 (CH<sub>3</sub>, C-10).

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3370 (m), 3051 (m), 2973 (m), 2929 (m), 1658 (vs), 1578 (s), 1515 (s), 1457 (m), 1444 (m), 1244 (vs), 1227 (s), 1180 (s), 1164 (s), 1136 (m), 800 (m), 777 (s), 752 (s).

HR-MS (ESI) (C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 292.1332, gef. 292.1333.

### (S)-2-(Indan-1-ylamino)benzoesäure (127)



Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 45 % (570 mg, 2.3 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

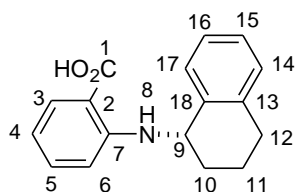
R<sub>f</sub>: 0.37 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:3).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.97 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1H, H-3), 7.42 (dt,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.9$  Hz, 1H, H-5), 7.37 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H, H-16), 7.28-7.17 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.93 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-6), 6.64 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-4), 5.11 (t,  $J = 7.2$  Hz, 1H, H-9), 3.09-3.02 (m, 1H, H-11), 2.97-2.89 (m, 1H, H-11), 2.73-2.64 (m, 1H, H-10), 2.00-1.91 (m, 1H, H-10).

<sup>12</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.1 (C<sub>q</sub>, C-1), 151.4 (C<sub>q</sub>), 143.9 (C<sub>q</sub>), 143.3 (C<sub>q</sub>), 135.6 (CH, C-5), 132.8 (CH, C-3), 127.9 (CH<sub>Ar</sub>), 126.9 (CH<sub>Ar</sub>), 124.9 (CH<sub>Ar</sub>), 124.0 (CH<sub>Ar</sub>), 114.8 (CH, C-4), 112.0 (CH, C-6), 108.7 (C<sub>q</sub>), 57.8 (CH, C-9), 34.4 (CH<sub>2</sub>, C-10), 30.3 (CH<sub>2</sub>, C-11).

IR (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3361 (m), 3060 (m), 2959 (m), 2851 (m), 1657 (vs), 1575 (s), 1514 (s), 1455 (m), 1442 (m), 1408 (m), 1328 (m), 1240 (vs), 1162 (m), 748 (s), 663 (w).

HR-MS (ESI) (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 254.1176, gef. 254.1185.

**(S)-2-(1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1-ylamino)benzoesäure (128)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 48 % (642 mg, 2.4 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

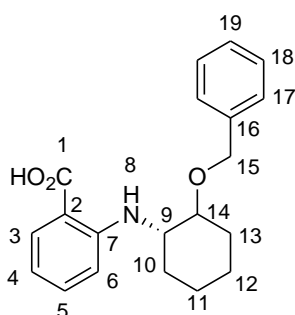
**R<sub>f</sub>**: 0.37 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:3).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.97 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H, H-3), 7.42 (dt,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H, H-5), 7.35 (d,  $J = 6.6$  Hz, 1H, H-17), 7.22-7.13 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 6.87 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-6), 6.61 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-4), 4.76 (t,  $J = 6.6$  Hz, 1H, H-9), 2.93-2.86 (m, 1H), 2.83-2.76 (m, 1H), 2.10-2.05 (m, 1H), 1.99-1.87 (m, 2H), 1.85-1.81 (m, 1H).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.4 (C<sub>q</sub>, C-1), 151.1 (C<sub>q</sub>), 137.6 (C<sub>q</sub>), 137.5 (C<sub>q</sub>), 135.6 (CH, C-5), 132.9 (CH, C-3), 129.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.4 (CH<sub>Ar</sub>), 127.2 (CH<sub>Ar</sub>), 126.2 (CH<sub>Ar</sub>), 114.6 (CH, C-4), 111.6 (CH, C-6), 108.7 (C<sub>q</sub>), 50.7 (CH, C-9), 29.4 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 20.2 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3360 (m), 3060 (m), 2943 (m), 2862 (m), 1656 (vs), 1574 (s), 1513 (s), 1453 (m), 1441 (m), 1243 (s), 1159 (m), 748 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>, [M]<sup>-</sup>): ber. 266.1176, gef. 266.1177.

**(S)-2-(2-Benzyloxycyclohexylamino)benzoesäure (129)**

Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift A wurde das Produkt in einer Ausbeute von 42 % (683 mg, 2.1 mmol) als weißer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.34 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:4).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.98 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H, H-3), 7.34-7.21 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>), 6.82 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-6), 6.58 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-4), 4.64 (d,  $J = 11.8$  Hz, 1H, H-15), 4.53 (d,  $J = 11.8$  Hz, 1H, H-15), 3.56-3.51 (m, 1H, H-9), 3.41-3.35 (m, 1H, H-14), 2.14-2.05 (m, 2H), 1.80-1.76 (m, 1H), 1.71-1.69 (m, 1H), 1.54-1.48 (m, 1H), 1.46-1.31 (m, 4H).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.7 (C<sub>q</sub>, C-1), 151.7 (C<sub>q</sub>), 138.6 (C<sub>q</sub>), 135.4 (CH<sub>Ar</sub>), 132.6 (CH, C-3), 128.3 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 127.5 (CH<sub>Ar</sub>), 114.5 (CH, C-4), 112.6

(CH, C-6), 108.5 (C<sub>q</sub>), 80.4 (CH, C-14), 71.4 (CH<sub>2</sub>, C-15), 55.2 (CH, C-9), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 29.9 (CH<sub>2</sub>), 23.8 (CH<sub>2</sub>), 23.4 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3359 (w), 2934 (m), 2859 (m), 1656 (vs), 1579 (m), 1519 (m), 1454 (m), 1445 (m), 1243 (s), 1235 (s), 1165 (m), 1094 (m), 748 (m), 698 (m).

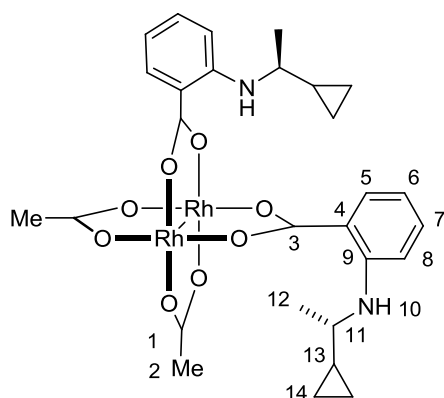
**HR-MS** (ESI) (C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>, [M-H]<sup>+</sup>): ber. 326.1751, gef. 326.1750.

## 4.2 Synthese der chiralen Katalysatoren vom Typ *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(Ligand\*)<sub>2</sub>

### Allgemeine Arbeitsvorschrift B für die Darstellung der chiralen heteroleptischen Katalysatoren

Das jeweilige *N*-substituierte Anthranilsäure-Derivat **122-129** (220 μmol, 2.2 eq) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30 mg, 220 μmol, 2.2 eq) wurden in abs. MeOH (c = 0.06 M) gelöst und eine Stunde bei 50 °C gerührt. Unter Stickstoffatmosphäre wurde zu einer gerührten Lösung des *cis*-Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(tfa)<sub>2</sub> (**14**) (55 mg, 100 μmol, 1 eq) in abs. MeOH (c = 0.06 M) das jeweilige Kaliumaminobenzoat **122-129** (220 μmol, 2.2 eq) in abs. MeOH (c = 0.06 M) bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (Laufmittelbedingungen s. u.) konnten die jeweiligen Produkte **130-137** als Feststoffe isoliert werden.

#### *cis*-Di-μ<sub>2</sub>-η<sup>3</sup>-acetat-di-μ<sub>2</sub>-η<sup>3</sup>-(*S*)-2-(1-cyclopropylethylamino)benzoatdirhodium(II) (**130**)



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:20 → 1:5 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in einer Ausbeute von 77 % (56 mg, 77 μmol) als blauer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.27 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.73 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-5), 7.11 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-7), 6.57 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-8), 6.39 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-6), 3.06 (q, *J* = 6.2 Hz, 2H,

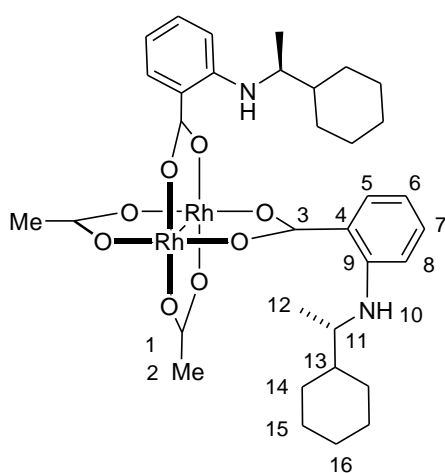
H-11), 2.00 (s, 6H, H-2), 1.22 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H, H-12), 1.00-0.83 (m, 2H, H-13), 0.50-0.33 (m, 4H, H-14), 0.30-0.15 (m, 4H, H-14).

$^{12}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 190.5 ( $\text{C}_q$ , C-1), 186.3 ( $\text{C}_q$ , C-3), 148.4 ( $\text{C}_q$ ), 132.5 (CH, C-7), 131.2 (CH, C-5), 114.6 ( $\text{C}_q$ ), 113.8 (CH, C-6), 112.1 (CH, C-8), 51.5 (CH, C-11), 21.6 ( $\text{CH}_3$ , C-2), 19.6 ( $\text{CH}_3$ , C-12), 17.2 (CH, C-13), 2.0 ( $\text{CH}_2$ , C-14), 1.6 ( $\text{CH}_2$ , C-14).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3355 (w), 3232 (w), 2967 (w), 2925 (m), 1612 (s), 1585 (s), 1447 (m), 1429 (m), 1387 (vs), 1279 (m), 710 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2$  [ $\text{M-H}$ ] $^+$ ): ber. 733.0498, gef. 733.0476.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(*S*)-2-(1-cyclohexylethylamino)benzoatdirhodium(II) (131)**



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an  $\text{SiO}_2$  (1:20  $\rightarrow$  1:5 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in einer Ausbeute von 88 % (72 mg, 88  $\mu\text{mol}$ ) als blauer Feststoff isoliert.

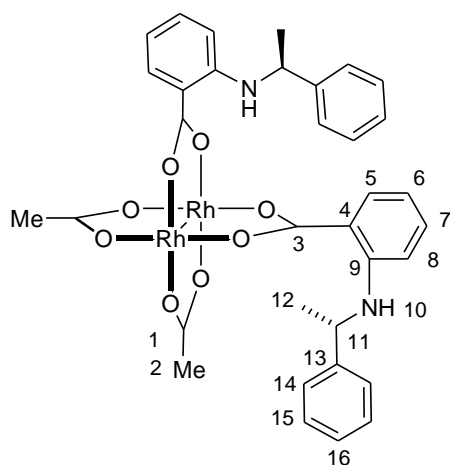
**R<sub>f</sub>**: 0.42 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.70 (dd,  $J = 7.9$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 2H, H-5), 7.11 (dt,  $J = 7.9$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 2H, H-7), 6.55 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H-8), 6.35 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H, H-6), 3.35 (q,  $J = 6.1$  Hz, 2H, H-11), 2.00 (s, 6H, H-2), 1.83-1.68 (m, 4H), 1.62-1.59 (m, 8H), 1.50-1.49 (m, 2H, H-13), 1.14 (d,  $J = 6.1$  Hz, 6H, H-12), 1.11-1.10 (m, 8H).

$^{12}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 191.9 ( $\text{C}_q$ , C-1), 187.9 ( $\text{C}_q$ , C-3), 149.9 ( $\text{C}_q$ ), 134.0 (CH, C-7), 132.8 (CH, C-5), 114.8 (CH, C-6), 114.0 ( $\text{C}_q$ ), 113.1 (CH, C-8), 53.8 (CH, C-11), 44.2 (CH, C-13), 30.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 27.7 ( $\text{CH}_2$ ), 27.6 ( $\text{CH}_2$ ), 27.5 ( $\text{CH}_2$ ), 23.2 ( $\text{CH}_3$ , C-2), 17.8 ( $\text{CH}_3$ , C-12).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3355 (w), 2970 (m), 2925 (m), 2851 (w), 1612 (vs), 1580 (vs), 1516 (m), 1494 (m), 1448 (m), 1425 (m), 1391 (vs), 1279 (m), 1165 (m), 747 (m), 707 (m), 694 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2$ , [ $\text{M+H}$ ] $^+$ ): ber. 817.1437, gef. 817.1432.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(*S*)-2-(1-phenylethylamino)benzoatdirhodium(II) (132)**

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:10 → 1:2 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in einer Ausbeute von 75 % (60 mg, 75 μmol) als grüner Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.24 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

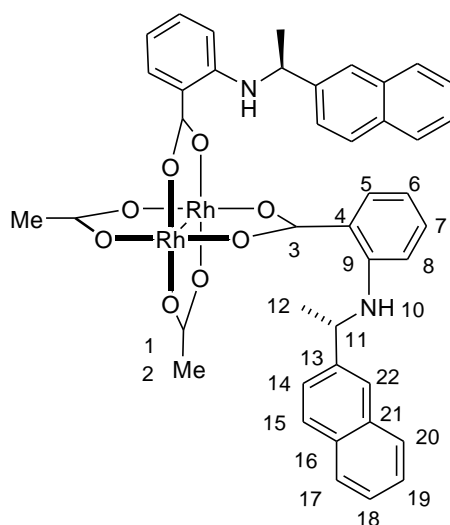
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 7.85 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 2.0 Hz, 2H, H-5), 7.76 (br, 2H, H-10), 7.20-7.18 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.12-7.08 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>), 6.98 (dt, *J* = 8.0 Hz, *J* = 2.0 Hz, 2H, H-7), 6.38 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-6), 6.27 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-8), 4.50 (br, 2H, H-11), 1.97 (s, 6H, H-2), 1.56 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H, H-12).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = 192.3 (C<sub>q</sub>, C-1), 187.6 (C<sub>q</sub>, C-3), 148.0 (C<sub>q</sub>), 145.3 (C<sub>q</sub>), 132.9 (CH, C-7), 131.7 (CH, C-5), 128.5 (CH<sub>Ar</sub>), 126.6 (CH<sub>Ar</sub>), 125.2 (CH<sub>Ar</sub>), 116.2 (C<sub>q</sub>), 114.4 (CH, C-6), 112.5 (CH, C-8), 52.6 (CH, C-11), 25.2 (CH<sub>3</sub>, C-12), 23.7 (CH<sub>3</sub>, C-2).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3358 (m), 3237 (w), 3080 (w), 3062 (w), 3026 (w), 2927 (m), 2928 (m), 1720 (m), 1686 (m), 1612 (vs), 1579 (vs), 1515 (m), 1493 (m), 1450 (s), 1424 (s), 1390 (vs), 1349 (m), 1325 (m), 1303 (m), 1279 (s), 1164 (m), 1156 (m), 1046 (m), 1019 (m), 751 (m), 701 (s).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 805.0504, gef. 805.0500.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(*S*)-2-(1-naphthalen-2-yl-ethylamino)benzoatdirhodium(II)  
(133)**



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:10 → 1:2 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in einer Ausbeute von 73 % (66 mg, 73 μmol) als grüner Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.22 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

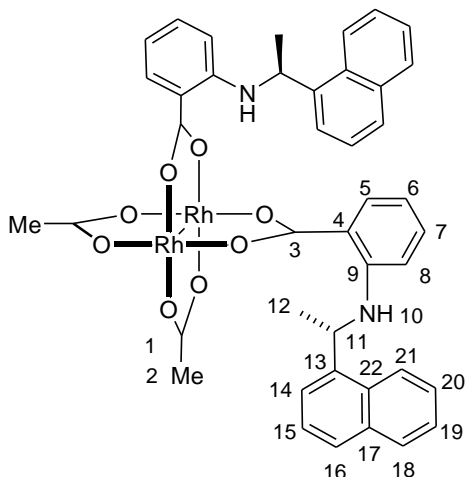
**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz): δ (ppm) = 7.84 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-5), 7.52 (s, 2H, H-22), 7.32 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-20), 7.24 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-17), 7.18-7.10 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.08-7.04 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.00 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-7), 6.52 (dt, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-6), 6.39 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H-8), 4.80 (q, *J* = 6.0 Hz, 2H, H-11), 1.99 (s, 6H, H-2), 1.76 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H, H-12).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz): δ (ppm) = 190.9 (C<sub>q</sub>, C-1), 186.4 (C<sub>q</sub>, C-3), 148.1 (C<sub>q</sub>), 142.4 (C<sub>q</sub>), 133.2 (C<sub>q</sub>), 132.4 (CH, C-7), 132.3 (C<sub>q</sub>), 131.1 (CH, C-5), 127.9 (CH<sub>Ar</sub>), 127.0 (CH, C-17), 126.7 (CH, C-20), 125.1 (CH<sub>Ar</sub>), 124.5 (CH<sub>Ar</sub>), 123.8 (CH, C-22), 123.5 (CH<sub>Ar</sub>), 115.0 (C<sub>q</sub>), 114.5 (CH, C-6), 113.3 (CH, C-8), 52.6 (CH, C-11), 23.9 (CH<sub>3</sub>, C-12), 21.7 (CH<sub>3</sub>, C-2).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3355 (m), 2972 (m), 1612 (s), 1579 (vs), 1514 (m), 1494 (m), 1423 (m), 1390 (vs), 1279 (s), 1179 (m), 1162 (m), 859 (m), 818 (m), 748 (m), 706 (m), 690 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>42</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 905.0811, gef. 905.0799.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(*S*)-2-(1-naphthalen-1-yl-ethylamino)benzoatdirhodium(II)  
(134)**



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:10 → 1:2 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in einer Ausbeute von 74 % (67 mg, 74 μmol) als grüner Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.20 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

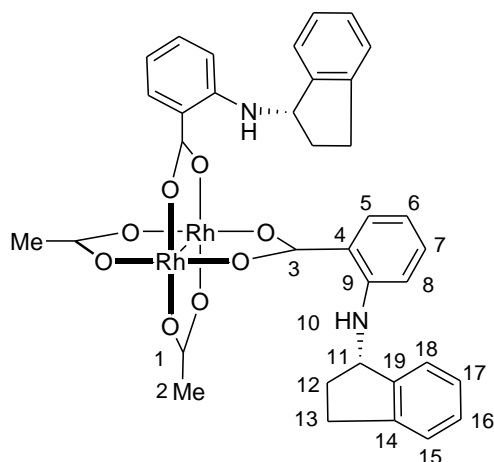
**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz): δ (ppm) = 8.15 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-21), 7.82-7.80 (m, 4H, H<sub>Ar</sub>), 7.52-7.41 (m, 6H, H<sub>Ar</sub>), 7.22 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-14), 6.89 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-7), 6.82 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-15), 6.36 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-6), 6.23 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-8), 5.37 (q, *J* = 6.5 Hz, 2H, H-11), 1.91 (s, 6H, H-2), 1.23 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H, H-12). H-10 konnte nicht detektiert werden.

**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz): δ (ppm) = 191.2 (C<sub>q</sub>, C-1), 187.9 (C<sub>q</sub>, C-3), 149.2 (C<sub>q</sub>), 141.7 (C<sub>q</sub>), 135.5 (C<sub>q</sub>), 133.9 (CH, C-7), 132.8 (CH<sub>Ar</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>), 130.0 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.1 (CH<sub>Ar</sub>), 126.9 (CH, C-15), 126.4 (CH<sub>Ar</sub>), 123.4 (CH<sub>Ar</sub>), 123.3 (CH, C-14), 116.1 (C<sub>q</sub>), 115.7 (CH, C-6), 113.9 (CH, C-8), 49.5 (CH, C-11), 24.3 (CH<sub>3</sub>, C-12), 23.2 (CH<sub>3</sub>, C-2).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3358 (m), 2927 (m), 1685 (m), 1612 (vs), 1580 (vs), 1513 (m), 1496 (m), 1424 (m), 1392 (vs), 1279 (s), 1182 (m), 1163 (m), 801 (m), 779 (m), 752 (m), 706 (m), 694 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>42</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 905.0811, gef. 905.0805.



***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(*S*)-2-(indan-1-ylamino)benzoatdirhodium(II) (135)**

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:20 → 1:5 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in einer Ausbeute von 67 % (56 mg, 67 μmol) als blauer Feststoff isoliert.

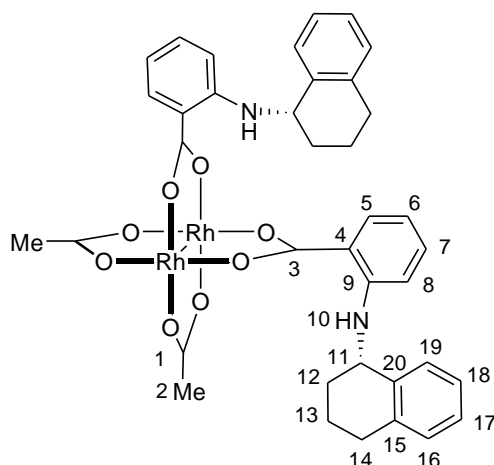
**R<sub>f</sub>**: 0.37 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz): δ (ppm) = 7.76 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-5), 7.24-7.13 (m, 10H, H<sub>Ar</sub>), 6.79 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-8), 6.47 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-6), 4.92 (br, 2H, H-11), 2.99-2.92 (m, 2H), 2.85-2.77 (m, 2H), 2.54-2.46 (m, 2H), 1.99-1.71 (m, 7H).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz): δ (ppm) = 190.4 (C<sub>q</sub>, C-1), 186.1 (C<sub>q</sub>, C-3), 148.3 (C<sub>q</sub>), 143.9 (C<sub>q</sub>), 143.2 (C<sub>q</sub>), 132.8 (CH<sub>Ar</sub>), 131.3 (CH, C-5), 127.3 (CH<sub>Ar</sub>), 126.2 (CH<sub>Ar</sub>), 124.2 (CH<sub>Ar</sub>), 123.9 (CH<sub>Ar</sub>), 114.4 (C<sub>q</sub>), 114.2 (CH, C-6), 111.7 (CH, C-8), 57.9 (CH, C-11), 33.9 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>2</sub>), 29.6 (CH<sub>3</sub>, C-2).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3358 (w), 2969 (w), 2935 (m), 1612 (s), 1580 (vs), 1512 (m), 1494 (m), 1424 (m), 1388 (vs), 1274 (m), 1153 (m), 1046 (w), 751 (m), 709 (m), 692 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>36</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub>, [M+H]<sup>+</sup>): ber. 829.0525, gef. 829.0530.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -acetat-di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(*S*)-2-(1,2,3,4-tetrahydro-naphthalen-1-ylamino)benzoatdirhodium(II) (136)**

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:20 → 1:10 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in einer Ausbeute von 73 % (63 mg, 73 μmol) als blauer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.35 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

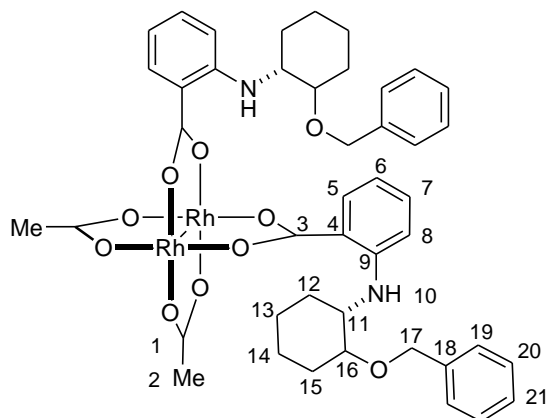
**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 400 MHz): δ (ppm) = 7.74 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-5), 7.24-7.09 (m, 10H, H<sub>Ar</sub>), 6.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-8), 6.49 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-6), 4.67 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H, H-11), 6.61 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-4), 2.84-2.79 (m, 2H), 2.72-2.69 (m, 2H), 1.83-1.79 (m, 4H), 1.77 (s, 6H, H-2), 1.70-1.68 (m, 2H), 1.67-1.58 (m, 2H).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>OD, 100 MHz): δ (ppm) = 192.0 (C<sub>q</sub>, C-1), 187.7 (C<sub>q</sub>, C-3), 149.4 (C<sub>q</sub>), 139.0 (C<sub>q</sub>), 138.9 (C<sub>q</sub>), 134.2 (CH<sub>Ar</sub>), 132.9 (CH, C-5), 130.5 (CH<sub>Ar</sub>), 130.1 (CH<sub>Ar</sub>), 128.2 (CH<sub>Ar</sub>), 127.1 (CH<sub>Ar</sub>), 116.5 (C<sub>q</sub>), 115.7 (CH, C-6), 113.4 (CH, C-8), 51.8 (CH, C-11), 30.3 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 28.0 (CH<sub>3</sub>, C-2), 20.3 (CH<sub>2</sub>).

**IR** (ATR): ν (cm<sup>-1</sup>) = 3355 (m), 2971 (w), 2932 (m), 2861 (w), 1702 (m), 1680 (m), 1612 (s), 1579 (vs), 1513 (m), 1494 (m), 1449 (m), 1425 (m), 1391 (s), 1277 (m), 1159 (m), 748 (m), 709 (m), 691 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>38</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub> [M-H]<sup>+</sup>): ber. 857.0811, gef. 857.0807.

***cis*-Di-μ<sub>2</sub>-η<sup>3</sup>-acetat-di-μ<sub>2</sub>-η<sup>3</sup>-(*S*)-2-(2-benzyloxycyclohexylamino)benzoatdirhodium(II)  
(137)**



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:20 → 1:10 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift B wurde das Produkt in einer Ausbeute von 50 % (49 mg, 50 μmol) als blauer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.22 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ (ppm) = 8.16 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-5), 7.50 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-7), 7.44-7.00 (m, 5H, H<sub>Ar</sub>), 6.75 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-8), 6.52 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H, H-6), 4.64 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H, H-17), 4.48 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H, H-17), 3.51-3.41 (m, 2H, H-11), 3.39-3.31 (m, 2H, H-16), 2.00-1.22 (m, 12H).

**<sup>12</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz): δ (ppm) = 190.9 (C<sub>q</sub>, C-1), 187.5 (C<sub>q</sub>, C-3), 149.2 (C<sub>q</sub>), 139.8 (C<sub>q</sub>), 133.2 (CH, C-7), 132.2 (CH, C-5), 129.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.4 (CH<sub>Ar</sub>), 126.3 (CH<sub>Ar</sub>), 115.9 (C<sub>q</sub>), 114.7 (CH, C-6), 112.9 (CH, C-8), 79.9 (CH, C-16), 70.5 (CH<sub>2</sub>, C-17), 55.1 (CH, C-11), 30.9 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 23.9 (CH<sub>2</sub>), 23.6 (CH<sub>2</sub>), 23.5 (CH<sub>3</sub>, C-2).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3347 (m), 3272 (w), 2932 (m), 2859 (m), 1612 (vs), 1580 (vs), 1513 (m), 1497 (m), 1453 (m), 1429 (m), 1391 (vs), 1281 (s), 1165 (m), 1090 (m), 748 (m), 699 (m).

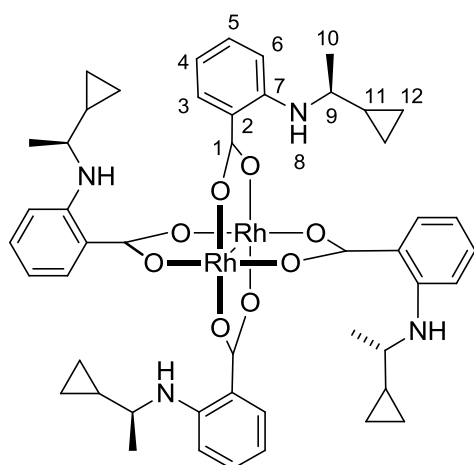
**HR-MS** (ESI) (C<sub>44</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Rh<sub>2</sub> [M-H]<sup>+</sup>): ber. 973.1648, gef. 973.1642.

### 4.3 Synthese der chiralen Katalysatoren vom Typ Rh<sub>2</sub>(Ligand\*)<sub>4</sub>

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift C für die Darstellung der chiralen homoleptischen Katalysatoren

Unter Stickstoffatmosphäre wurden Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> (**12**) (44 mg, 100 μmol, 1 eq) und das jeweilige *N*-substituierte Anthranilsäure-Derivat **122-129** (600 μmol, 6 eq) in Chlorbenzol (c = 0.04 M) gelöst und sechs Stunden bei 130 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et<sub>2</sub>O (5 ml) aufgenommen und die organische Phase mit 2 M NaOH-Lsg. (4 x 5 ml) und H<sub>2</sub>O (5 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (Laufmittelbedingungen s. u.) konnten die jeweiligen Produkte **138-141** als Feststoffe isoliert werden.

#### Tetra- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(*S*)-2-(1-cyclopropylethylamino)benzoatdirhodium(II) (**138**)



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:30 → 1:15 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift C wurde das Produkt in einer Ausbeute von 67 % (68 mg, 67 μmol) als blauer Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.50 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.70 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, H-3), 7.14 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H, H-5), 6.58 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, H-6), 6.39 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H, H-4), 3.20 (q, *J* = 6.5 Hz, 4H,

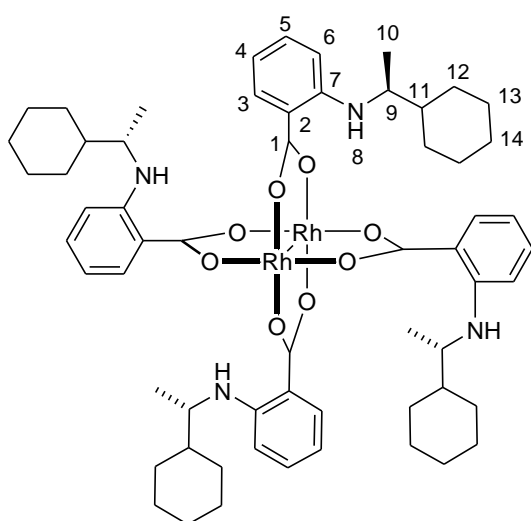
H-9), 1.25 (d,  $J = 6.5$  Hz, 12H, H-10), 1.05-0.96 (m, 4H, H-11), 0.51-0.45 (m, 8H, H-12), 0.34-0.27 (m, 4H, H-12), 0.22-0.14 (m, 4H, H-12).

$^{12}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 188.3 ( $\text{C}_q$ , C-1), 149.9 ( $\text{C}_q$ ), 134.5 (CH, C-5), 132.2 (CH, C-3), 115.0 (CH, C-4), 114.4 ( $\text{C}_q$ ), 113.3 (CH, C-6), 51.6 (CH, C-9), 21.2 ( $\text{CH}_3$ , C-10), 18.6 (CH, C-11), 3.3 ( $\text{CH}_2$ , C-12), 3.0 ( $\text{CH}_2$ , C-12).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3367 (w), 3238 (w), 2969 (w), 1613 (m), 1581 (m), 1508 (m), 1449 (m), 1387 (vs), 1278 (m), 1162 (m), 746 (m), 716 (w).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{N}_4\text{O}_8\text{Rh}_2$   $[\text{M-H}]^+$ ): ber. 1023.2281, gef. 1023.2274.

### Tetra- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(*S*)-2-(1-cyclohexylethylamino)benzoatdirhodium(II) (139)



Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an  $\text{SiO}_2$  (1:30  $\rightarrow$  1:15 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift C wurde das Produkt in einer Ausbeute von 65 % (77 mg, 65  $\mu\text{mol}$ ) als blauer Feststoff isoliert.

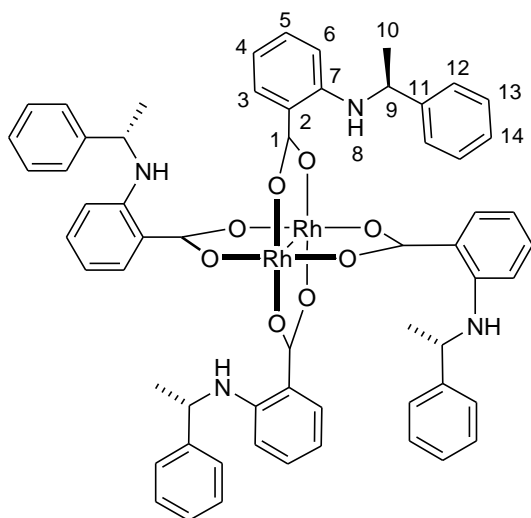
**R<sub>f</sub>**: 0.75 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.76 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H, H-3), 7.08 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H, H-5), 6.43 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H, H-6), 6.33 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H, H-4), 3.23 (q,  $J = 6.4$  Hz, 4H, H-9), 1.84-1.62 (m, 16H), 1.49-1.39 (m, 4H, H-11), 1.13 (d,  $J = 6.4$  Hz, 12H, H-10), 1.14-0.94 (m, 24H).

$^{12}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 187.4 ( $\text{C}_q$ , C-1), 148.4 ( $\text{C}_q$ ), 132.7 (CH, C-5), 132.0 (CH, C-3), 114.6 ( $\text{C}_q$ ), 113.2 (CH, C-4), 111.3 (CH, C-6), 52.3 (CH, C-9), 42.8 (CH, C-11), 29.6 ( $\text{CH}_2$ ), 28.1 ( $\text{CH}_2$ ), 26.9 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.5 ( $\text{CH}_2$ ), 17.3 ( $\text{CH}_3$ , C-10).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3362 (m), 2924 (m), 2851 (m), 1614 (s), 1579 (m), 1512 (m), 1450 (m), 1389 (vs), 1278 (m), 1163 (m), 745 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{60}\text{H}_{81}\text{N}_4\text{O}_8\text{Rh}_2$ ,  $[\text{M+H}]^+$ ): ber. 1191.4159, gef. 1191.4163.

**Tetra- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(S)-2-(1-phenylethylamino)benzoatdirhodium(II) (140)**

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:20 → 1:15 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift C wurde das Produkt in einer Ausbeute von 74 % (86 mg, 74  $\mu$ mol) als grüner Feststoff isoliert.

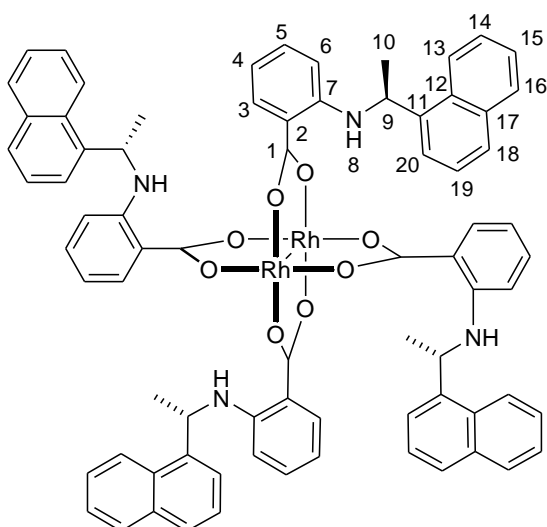
**R<sub>f</sub>**: 0.20 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:5).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.76 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H, H-3), 7.17 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 8H, H<sub>Ar</sub>), 7.06-7.02 (m, 16H, H<sub>Ar</sub>), 6.45-6.42 (m, 8H, H<sub>Ar</sub>), 4.63 (q,  $J$  = 6.6 Hz, 4H, H-9), 1.66 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 12H, H-10).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 188.6 (C<sub>q</sub>, C-1), 149.4 (C<sub>q</sub>), 146.6 (C<sub>q</sub>, C-11), 134.3 (CH<sub>Ar</sub>), 132.1 (CH, C-3), 129.6 (CH<sub>Ar</sub>), 127.8 (CH<sub>Ar</sub>), 126.8 (CH<sub>Ar</sub>), 115.9 (CH<sub>Ar</sub>), 115.4 (C<sub>q</sub>), 114.4 (CH<sub>Ar</sub>), 53.3 (CH, C-9), 25.9 (CH<sub>3</sub>, C-10).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3365 (m), 2971 (w), 1613 (s), 1580 (m), 1452 (m), 1388 (vs), 1277 (s), 1164 (m), 1155 (m), 748 (m), 700 (m).

**HR-MS** (ESI) (C<sub>60</sub>H<sub>57</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Rh<sub>2</sub> [M-H]<sup>+</sup>): ber. 1167.2281, gef. 1167.2285.

**Tetra- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(S)-2-(1-naphthalen-1-yl-ethylamino)benzoatdirhodium(II) (141)**

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte an SiO<sub>2</sub> (1:30 → 1:10 EtOAc/ Cyclohexan). Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift C wurde das Produkt in einer Ausbeute von 66 % (90 mg, 66  $\mu$ mol) als grüner Feststoff isoliert.

**R<sub>f</sub>**: 0.56 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:2).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.09 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H, H-19), 7.92 (dd,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 4H, H-3), 7.82 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H, H-16), 7.58 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.52-7.39 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.99 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H, H-13), 6.89 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H, H-5), 6.38 (dt,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 4H, H-4), 6.14 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H, H-6), 5.30 (q,  $J = 6.2$  Hz, 4H, H-9), 1.70 (d,  $J = 6.2$  Hz, 12H, H-10).

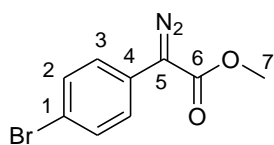
**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.3 ( $\text{C}_q$ , C-1), 147.5 ( $\text{C}_q$ ), 139.8 ( $\text{C}_q$ ), 133.5 (CH, C-5), 132.7 ( $\text{C}_q$ ), 131.2 (CH, C-3), 130.1 ( $\text{C}_q$ ), 128.6 (CH, C-16), 126.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.7 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125.5 (CH, C-13), 125.0 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121.8 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 114.2 (CH, C-4), 112.1 (CH, C-6), 108.8 ( $\text{C}_q$ ), 48.3 (CH, C-9), 23.7 ( $\text{CH}_3$ , C-10).

**IR** (ATR):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3363 (m), 2972 (m), 2928 (w), 1613 (s), 1581 (m), 1510 (m), 1452 (m), 1389 (vs), 1279 (s), 1182 (m), 1163 (m), 800 (m), 778 (m), 751 (s), 693 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $\text{C}_{76}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{O}_8\text{Rh}_2$ ,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ): ber. 1367.2907, gef. 1367.2890.

#### 4.4 Synthese von Methyl-4-bromphenyldiazoacetat (**143**)

##### Methyl-2-(4-bromphenyl)-2-diazoacetat (**143**)<sup>[66a]</sup>



Zu einer Lösung des (4-Bromphenyl)-essigsäuremethylesters (**142**) (4.6 g, 20 mmol, 1 eq) und *p*-ABSA (**69**) (7.2 g, 30 mmol, 1.5 eq) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $c = 0.26$  M) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre DBU (4.5 ml, 30 mmol, 1.5 eq) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (100 ml) aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 150 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lsg. (100 ml) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an  $\text{SiO}_2$  (1:50  $\text{EtOAc}/\text{Cyclohexan}$ ) lieferte Methyl-2-(4-bromphenyl)-2-diazoacetat (**143**) (4.6 g, 18 mmol, 91 %) als orangenen Feststoff.

**R<sub>f</sub>**: 0.44 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{EtOAc}/\text{Cyclohexan}$  1:9).

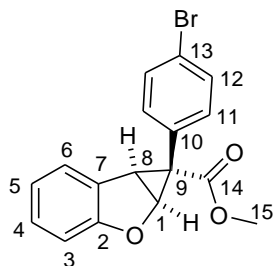
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.46 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H-2), 7.33 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H-3), 3.84 (s, 3H, H-7).

**$^{12}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz):  $\delta$  (ppm) = 165.2 ( $\text{C}_q$ ), 132.0 (CH), 125.3 (CH), 124.7 ( $\text{C}_q$ ), 119.3 ( $\text{C}_q$ ), 52.1 ( $\text{CH}_3$ , C-7).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[66a]</sup>

## 4.5 Enantioselektive Cyclopropanierungsreaktionen

### *ent*-Methyl-1-(4-bromphenyl)-1a,6b-dihydro-1*H*-cyclopropan[*b*]benzofuran-1-carboxylat (**144**)



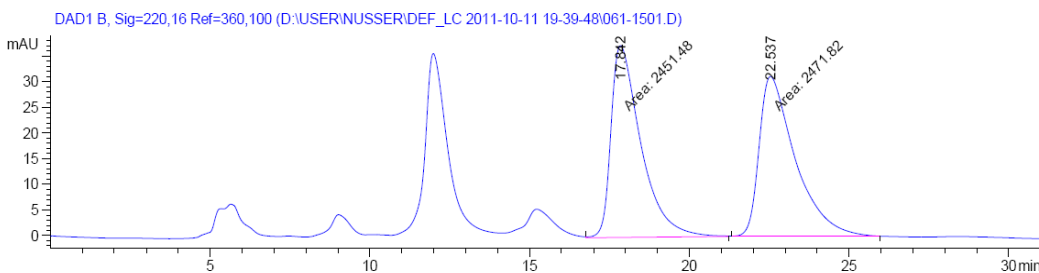
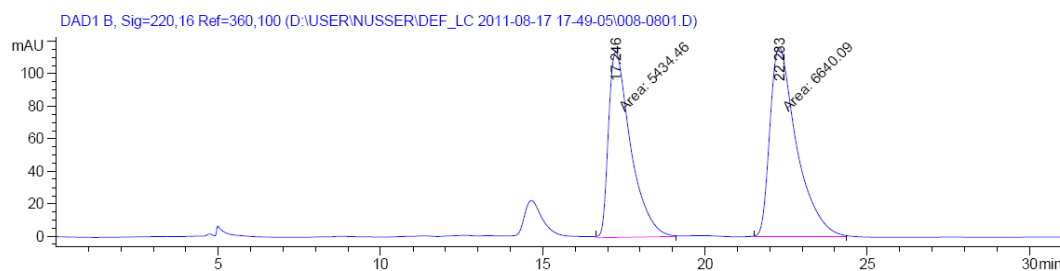
Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **138** (0.8 mg, 0.75  $\mu$ mol, 0.5 mol%) und Benzofurans (**85**) (32.5  $\mu$ l, 0.30 mmol, 2 eq) in abs. Toluol ( $c = 1.50$  M) wurde eine Lösung des Methyl-2-(4-bromphenyl)-2-diazoacetats (**143**) (38.3 mg, 0.15 mmol, 1 eq) in abs. Toluol ( $c = 0.15$  M) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an  $\text{SiO}_2$  (1:90  $\rightarrow$  1:9 EtOAc/Cyclohexan) lieferte das Cyclopropanierungsprodukt **144** (40.9 mg, 0.12 mmol, 79 %) als weißen Feststoff.

$R_f$ : 0.23 ( $\text{SiO}_2$ , EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.33 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H, H-3), 7.12 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, H-12), 6.93 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, H-11), 6.82 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, H-4), 6.48 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H, H-6), 5.34 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H, H-1), 3.78 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H, H-8), 3.66 (s, 3H, H-15).

$^{12}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 172.8 ( $\text{C}_q$ , C-14), 159.4 ( $\text{C}_q$ ), 134.1 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.9 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130.7 ( $\text{C}_q$ ), 128.8 ( $\text{C}_q$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 126.1 ( $\text{C}_q$ ), 125.0 (CH, C-3), 121.5 (CH, C-4), 109.9 (CH, C-6), 70.4 (CH, C-1), 52.8 ( $\text{CH}_3$ , C-15), 37.4 (CH, C-8), 30.4 ( $\text{C}_q$ , C-9).

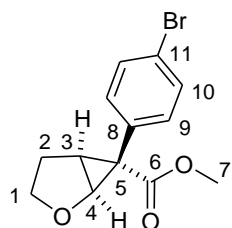
Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[79]</sup>



**HPLC**: Chiralcel OD-H, *n*-Hexan/*i*PrOH = 1:99, 0.7 ml/min, 220 nm; oben: 10 % *ee*; unten: Racemat.

Die abgebildete absolute Konfiguration des Produkts **144** wurde mittels einer Referenzreaktion mit **5** und über den Vergleich der HPLC-Spektren mit Literaturdaten ermittelt.<sup>[79]</sup>

### *ent*-Methyl-6-(4-bromphenyl)-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan-6-carboxylat (**145**)



Zu einer gerührten Lösung des dimeren Rh(II)-Katalysators **139** (1.8 mg, 1.5  $\mu$ mol, 1 mol%) und 2,3-Dihydrofurans (**75**) (22.7  $\mu$ l, 0.30 mmol, 2 eq) in abs. DCM ( $c = 1.50$  M) wurde eine Lösung des Methyl-2-(4-bromphenyl)-2-diazoacetats (**143**) (38.3 mg, 0.15 mmol, 1 eq) in abs. DCM ( $c = 0.15$  M) mit einer Spritzpumpe über eine Stunde zugetropft.

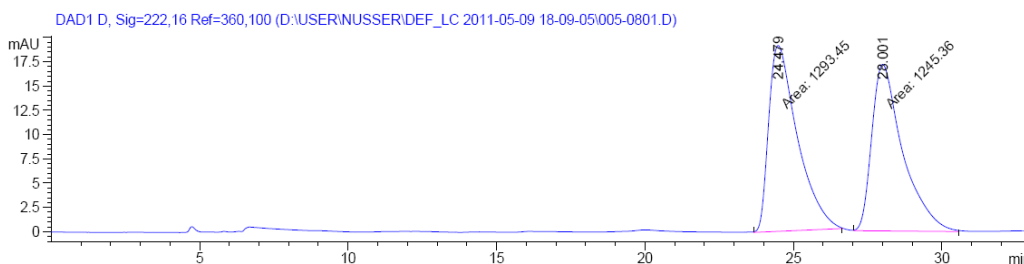
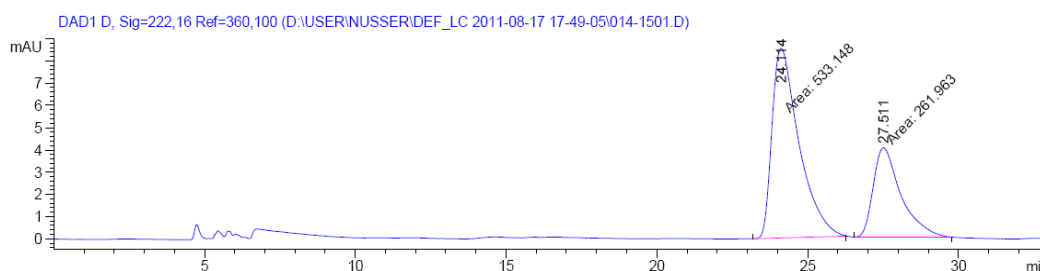
Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:9 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte das Cyclopropanierungsprodukt **145** (35.7 mg, 0.12 mmol, 83 %) als weißen Feststoff.

**R<sub>f</sub>**: 0.28 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.50 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H-10), 7.20 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, H-9), 4.49 (d,  $J = 5.8$  Hz, 1H, H-4), 3.84-3.77 (m, 1H, H-1), 3.57 (s, 3H, H-7), 2.65 (t,  $J = 5.8$  Hz, 1H, H-3), 2.46 (q,  $J = 8.6$  Hz, 1H, H-1), 2.31-2.22 (m, 1H, H-2), 1.83-1.77 (m, 1H, H-2).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 171.4 (C<sub>q</sub>, C-6), 133.2 (CH, C-10), 131.7 (CH, C-9), 131.3 (C<sub>q</sub>), 121.8 (C<sub>q</sub>), 70.3 (CH<sub>2</sub>, C-1), 70.0 (CH, C-4), 52.4 (CH<sub>3</sub>, C-7), 37.6 (C<sub>q</sub>, C-5), 32.5 (CH, C-3), 26.1 (CH<sub>2</sub>, C-2).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Daten überein.<sup>[79]</sup>



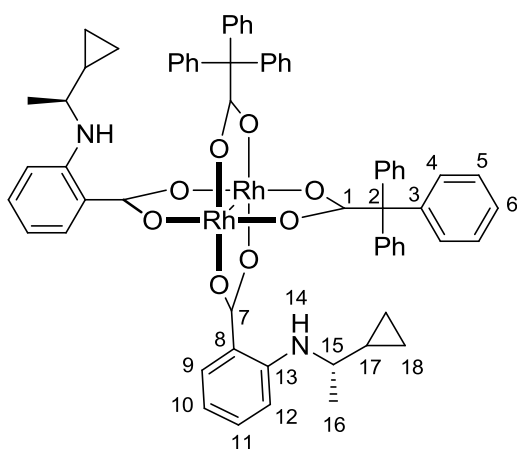
**HPLC**: Chiralcel OD-H, *n*-Hexan/<sup>i</sup>PrOH = 0.5:99.5, 0.7 ml/min, 222 nm; oben: 34 % *ee*; unten: Racemat.



Die abgebildete absolute Konfiguration des Produkts **145** wurde mittels einer Referenzreaktion mit **5** und über den Vergleich der HPLC-Spektren mit Literaturdaten ermittelt.<sup>[79]</sup>

#### 4.6 Synthese der chiralen Katalysatoren vom Typ *cis*-Rh<sub>2</sub>(tpa)<sub>2</sub>(Ligand\*)<sub>2</sub> bzw. *cis*-Rh<sub>2</sub>(Dibenzoat)(Ligand\*)<sub>2</sub>

##### *cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(*S*)-2-(1-cyclopropylethylamino)benzoat-di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -2,2,2-triphenylacetat-dirhodium(II) (**146**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden **114** (57 mg, 64  $\mu$ mol, 1 eq) und (*S*)-2-(1-Cyclopropylethylamino)benzoesäure (**122**) (31 mg, 147  $\mu$ mol, 2.3 eq) in Chlorbenzol ( $c = 0.03$  M) gelöst und 3 h bei 130 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et<sub>2</sub>O (5 ml) aufgenommen und die organische Phase mit 2 M NaOH-Lsg. (4 x 5 ml) und H<sub>2</sub>O (5 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:50  $\rightarrow$  1:15 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte **146** (56 mg, 47  $\mu$ mol, 74 %) als blauen Feststoff.

**R<sub>f</sub>**: 0.43 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:9).

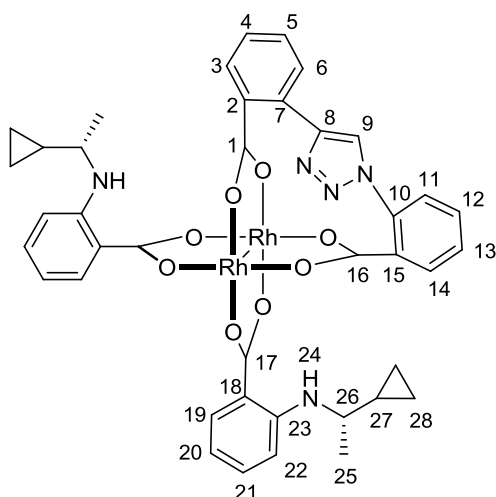
**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.79 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-9), 7.49 (t,  $J = 8.4$  Hz, 2H, H-11), 7.22 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H, H-6), 6.94 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12H, H<sub>Ar</sub>), 6.84 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12H, H<sub>Ar</sub>), 6.64 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, H-12), 6.43 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, H-10), 3.26 (q,  $J = 6.9$  Hz, 2H, H-15), 1.15 (d,  $J = 6.9$  Hz, 6H, H-16), 0.91-0.86 (m, 4H, H-18), 0.32-0.29 (m, 2H, H-17), 0.21-0.19 (m, 2H, H-18), 0.12-0.10 (m, 2H, H-18).

**<sup>12</sup>C-NMR** (C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 187.8 (C<sub>q</sub>), 150.1 (C<sub>q</sub>), 144.8 (C<sub>q</sub>), 134.1 (CH, C-11), 132.5 (CH, C-9), 131.2 (CH<sub>Ar</sub>), 128.0 (CH<sub>Ar</sub>), 127.1 (CH, C-6), 114.7 (C<sub>q</sub>), 114.3 (CH, C-12), 112.6 (CH, C-10), 69.7 (C<sub>q</sub>, C-2), 50.9 (CH, C-15), 21.2 (CH<sub>3</sub>, C-16), 18.3 (CH, C-17), 3.6 (CH<sub>2</sub>, H-18), 2.6 (CH<sub>2</sub>, H-18).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3358 (w), 2969 (w), 2925 (w), 1613 (s), 1580 (s), 1494 (m), 1448 (m), 1388 (vs), 1372 (vs), 1279 (m), 760 (m), 745 (s), 699 (s), 677 (m).

**HR-MS** (ESI) ( $C_{64}H_{59}N_2O_8Rh_2$   $[M-H]^+$ ): ber. 1189.2376, gef. 1189.2380.

***cis*-Di- $\mu_2$ - $\eta^3$ -(*S*)-2-(1-cyclopropylethylamino)benzoat-di-2,2'-(1*H*-1,2,3-triazol-1,4-diyl)-dibenzoatdirhodium(II) (**147**)**



Unter Stickstoffatmosphäre wurden **64** (44 mg, 70  $\mu$ mol, 1 eq) und (*S*)-2-(1-Cyclopropylethylamino)benzoesäure (**122**) (33 mg, 161  $\mu$ mol, 2.3 eq) in Chlorbenzol ( $c = 0.04$  M) gelöst und zwei Stunden bei 130 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et<sub>2</sub>O (5 ml) aufgenommen und die organische Phase mit 2 M NaOH-Lsg. (4 x 5 ml) und H<sub>2</sub>O (5 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck

entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts an SiO<sub>2</sub> (1:50 → 1:15 EtOAc/ Cyclohexan) lieferte **147** (30 mg, 33  $\mu$ mol, 47 %) als blauen Feststoff.

**R<sub>f</sub>**: 0.34 (SiO<sub>2</sub>, EtOAc/ Cyclohexan 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.92 (s, 1H, H-8), 7.82 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H, H-6), 7.74-7.70 (m, 3H, H<sub>Ar</sub>), 7.62 (td,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H, H-5), 7.50 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H-12), 7.41 (td,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H, H-4), 7.30 (td,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H, H-13), 7.19 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-21), 7.07 (dd,  $J = 7.4$  Hz,  $J = 1.4$  Hz, 1H, H-3), 6.93 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H, H-14), 6.62 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-22), 6.44 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-20), 3.22 (q,  $J = 6.5$  Hz, 2H, H-26), 1.23 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H, H-25), 0.98-0.96 (m, 2H, H-27), 0.45-0.41 (m, 4H, H-28), 0.30-0.26 (m, 2H, H-28), 0.19-0.15 (m, 2H, H-28).

**<sup>12</sup>C-NMR** (CD<sub>3</sub>CN, 125 MHz):  $\delta$  (ppm) = 188.9 (C<sub>q</sub>), 188.8 (C<sub>q</sub>), 149.8 (C<sub>q</sub>), 134.5 (CH, C-21), 132.2 (CH<sub>Ar</sub>), 132.1 (C<sub>q</sub>), 131.3 (CH, C-5), 130.6 (CH, C-4), 130.2 (CH, C-12), 129.6 (CH, C-13), 128.8 (CH<sub>Ar</sub>), 127.3 (C<sub>q</sub>), 126.9 (CH, C-3), 125.4 (CH, C-14), 124.4 (CH, C-6), 123.7 (CH, C-8), 114.9 (CH, C-20), 114.2 (C<sub>q</sub>), 113.2 (CH, C-22), 51.3 (CH, C-26), 21.1 (CH<sub>3</sub>, C-25), 18.4 (CH, C-27), 2.7 (CH<sub>2</sub>, H-28).

**IR** (ATR):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3358 (w), 2968 (w), 2927 (w), 1612 (s), 1578 (s), 1498 (m), 1445 (m), 1395 (vs), 1279 (m), 1161 (w), 757 (w), 708 (w), 666 (w).

**HR-MS** (ESI) ( $C_{40}H_{38}N_5O_8Rh_2$   $[M-H]^+$ ): ber. 922.0825, gef. 922.0814.

## IV. Anhang

### 1. Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
Ar	Aryl
ATR	Attenuated Total Reflectance
ber.	Berechnet
BNP	Binaphtholphosphat
br	breit
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
c	Konzentration
COSY	Correlation Spectroscopy
d	Dublett, Tage
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatogramm
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOSP	<i>N</i> -( <i>para</i> -Dodecylphenylsulfonyl)prolinat
DPTI	Diphenyltriflylimidazolidinon
EDA	Ethyldiazoethylacetat
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
eq	Äquivalente
ESI	elektron spray ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere
EtOAc	Essigsäureethylester
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
ERG	Electron Releasing Group
EWG	Electron Withdrawing Group
GC	Gaschromatographie

---

gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HR	High Resolution
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
M	Metall, Molmasse, Molarität
m	Multiplett, mittel
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MEPY	Methyl-2-pyrrolidoncarboxylat
MS	Massenspektrometrie
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
<i>m/z</i>	Masse-Ladungs-Verhältnis
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
OAc	Acetat
<i>p</i>	para
<i>p</i> -ABSA	<i>para</i> -Acetamidobenzylsulfonylazid
Ph	Phenyl
pH	pondus Hydrogenii
PTTL	<i>N</i> -Phthaloyl- <i>tert</i> -leucinat
py	Pyridin
q	Quartett
quant.	quantitativ
R	organischer Rest
<i>R<sub>f</sub></i>	Retentionsfaktor

---

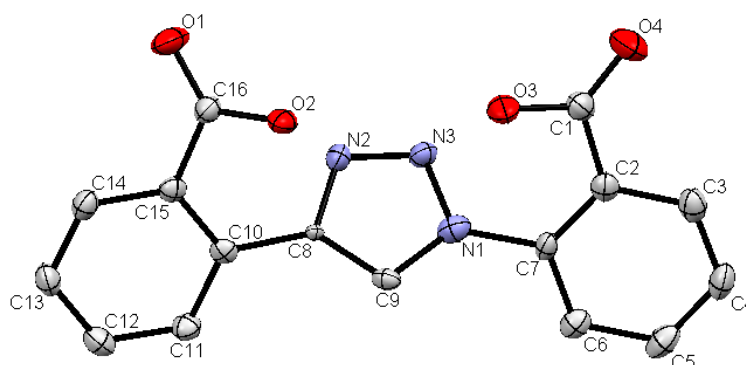
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, stark
t	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TFA	Trifluoressigsäure
tfa	Trifluoroacetat
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran
TISP	2,4,6-tri- <i>iso</i> -propylphenyl
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
TON	Turn over number (Umsatzzahl)
tpa	Triphenylacetat
UV	Ultraviolett
vs	sehr stark
w	schwach

## 2. Kristallographische Daten

Die aufgeführten Molekülstrukturen wurden am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin mit einem *Siemens* SMART CCD Diffractometer (Strahlungsart: Mo- $K\alpha$ , Wellenlänge:  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Kristallstrukturanalysen wurden von Angestellten der TU Berlin durchgeführt. Die Kristalle wurden vor der Messung mit Mineralöl ummantelt und mit einer Glaskapillare auf dem Goniometerkopf montiert. Die Strukturlösung und die Strukturverfeinerung wurden mit SHELXL<sup>[86]</sup> vorgenommen. Es wurden die Positionen der Wasserstoffatome für idealisierte Positionen berechnet und die Koordination aller anderen Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert.

### 2.1 Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel 1

#### 2.1.1 Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung 60



**Table 1:** Crystal data and structure refinement for **60**.

Identification code	nusser2
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	309.28
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å

---

Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 12.2582(11) Å      α = 90°. b = 7.6723(9) Å      β = 100.129(9)°. c = 15.0296(18) Å      γ = 90°.
Volume	1391.5(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.476 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.109 mm <sup>-1</sup>
F(000)	640
Crystal size	0.23 x 0.13 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.31 to 25.00°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -9 ≤ k ≤ 8, -17 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	9879
Independent reflections	2436 [R(int) = 0.0474]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9902 and 0.9753
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2436 / 0 / 210
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.941
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0887
R indices (all data)	R1 = 0.0770, wR2 = 0.0973

Largest diff. peak and hole  $0.277$  and  $-0.316 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

**Table 2:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **60**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2203(1)	5445(3)	6956(1)	35(1)
C(1)	7532(2)	5821(3)	7722(2)	24(1)
O(2)	3783(1)	4589(2)	6549(1)	23(1)
N(2)	4566(1)	8243(3)	6383(1)	20(1)
C(2)	8000(2)	6787(3)	7009(1)	20(1)
N(3)	5633(1)	8319(3)	6702(1)	20(1)
O(3)	6559(1)	5076(2)	7426(1)	29(1)
C(3)	9147(2)	6908(3)	7129(2)	25(1)
O(4)	8017(1)	5668(3)	8490(1)	42(1)
C(4)	9669(2)	7652(3)	6478(2)	27(1)
C(5)	9045(2)	8277(3)	5687(2)	27(1)
C(6)	7900(2)	8211(3)	5558(2)	22(1)
C(7)	7378(2)	7494(3)	6221(1)	17(1)
N(1)	6174(1)	7603(3)	6075(1)	24(1)
C(8)	4416(1)	7477(3)	5562(1)	9(1)
C(9)	5419(2)	7088(3)	5348(1)	16(1)
C(10)	3305(2)	7119(3)	5069(1)	16(1)



---

C(11)	2983(2)	7733(3)	4193(1)	21(1)
C(12)	1907(2)	7520(3)	3752(2)	24(1)
C(13)	1135(2)	6713(3)	4186(2)	24(1)
C(14)	1455(2)	6077(3)	5050(2)	21(1)
C(15)	2534(2)	6244(3)	5500(1)	17(1)
C(16)	2816(2)	5425(3)	6411(2)	20(1)

**Table 3:** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **60**.

---

O(1)-C(16)	1.206(2)
C(1)-O(4)	1.207(3)
C(1)-O(3)	1.327(3)
C(1)-C(2)	1.498(3)
O(2)-C(16)	1.332(2)
N(2)-N(3)	1.312(2)
N(2)-C(8)	1.350(3)
C(2)-C(3)	1.388(3)
C(2)-C(7)	1.401(3)
N(3)-N(1)	1.360(2)
C(3)-C(4)	1.383(3)
C(4)-C(5)	1.381(3)
C(5)-C(6)	1.383(3)
C(6)-C(7)	1.389(3)
C(7)-N(1)	1.456(2)

---

N(1)-C(9)	1.360(3)
C(8)-C(9)	1.358(3)
C(8)-C(10)	1.457(3)
C(10)-C(11)	1.389(3)
C(10)-C(15)	1.407(3)
C(11)-C(12)	1.377(3)
C(12)-C(13)	1.385(3)
C(13)-C(14)	1.378(3)
C(14)-C(15)	1.382(3)
C(15)-C(16)	1.490(3)
O(4)-C(1)-O(3)	122.7(2)
O(4)-C(1)-C(2)	123.1(2)
O(3)-C(1)-C(2)	114.07(18)
N(3)-N(2)-C(8)	108.68(16)
C(3)-C(2)-C(7)	118.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	116.54(19)
C(7)-C(2)-C(1)	125.20(19)
N(2)-N(3)-N(1)	107.75(16)
C(4)-C(3)-C(2)	121.3(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.8(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.1(2)
C(5)-C(6)-C(7)	119.9(2)

---

C(6)-C(7)-C(2)	120.55(18)
C(6)-C(7)-N(1)	116.88(19)
C(2)-C(7)-N(1)	122.49(18)
C(9)-N(1)-N(3)	109.16(16)
C(9)-N(1)-C(7)	129.29(17)
N(3)-N(1)-C(7)	121.54(17)
N(2)-C(8)-C(9)	109.18(16)
N(2)-C(8)-C(10)	120.78(16)
C(9)-C(8)-C(10)	129.97(18)
C(8)-C(9)-N(1)	105.21(17)
C(11)-C(10)-C(15)	119.77(19)
C(11)-C(10)-C(8)	120.17(19)
C(15)-C(10)-C(8)	119.95(19)
C(12)-C(11)-C(10)	120.3(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120.2(2)
C(14)-C(13)-C(12)	119.8(2)
C(13)-C(14)-C(15)	121.2(2)
C(14)-C(15)-C(10)	118.8(2)
C(14)-C(15)-C(16)	117.29(19)
C(10)-C(15)-C(16)	123.93(18)
O(1)-C(16)-O(2)	123.0(2)
O(1)-C(16)-C(15)	123.18(19)
O(2)-C(16)-C(15)	113.72(17)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4:** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **60**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

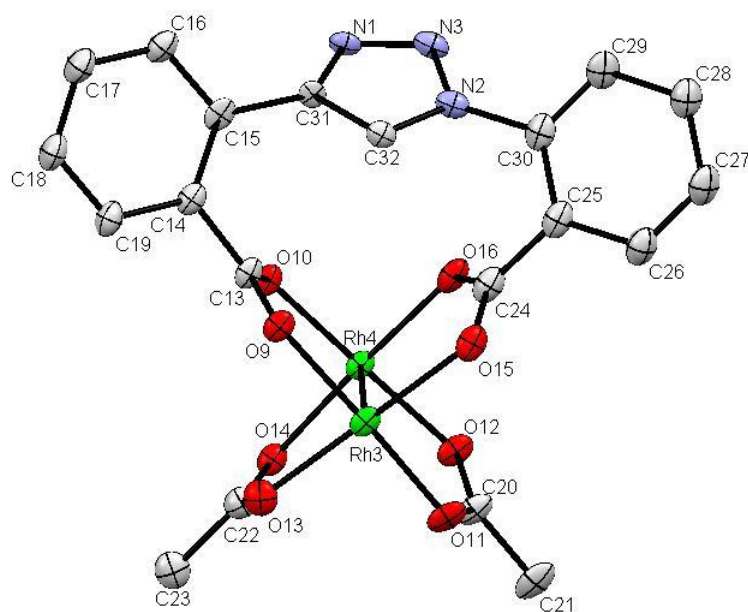
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
O(1)	35(1)	48(1)	27(1)	11(1)	18(1)	14(1)
C(1)	23(1)	27(2)	21(1)	-2(1)	3(1)	5(1)
O(2)	23(1)	31(1)	16(1)	7(1)	4(1)	6(1)
N(2)	15(1)	24(1)	20(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(2)	19(1)	19(1)	22(1)	-7(1)	3(1)	1(1)
N(3)	19(1)	23(1)	19(1)	-4(1)	7(1)	-1(1)
O(3)	26(1)	38(1)	23(1)	9(1)	6(1)	-6(1)
C(3)	21(1)	27(2)	27(1)	-9(1)	1(1)	1(1)
O(4)	41(1)	61(2)	22(1)	6(1)	-2(1)	-5(1)
C(4)	15(1)	29(2)	37(2)	-9(1)	5(1)	-2(1)
C(5)	25(1)	22(2)	37(2)	-6(1)	15(1)	-6(1)
C(6)	22(1)	19(1)	26(1)	-3(1)	8(1)	-1(1)
C(7)	12(1)	18(1)	21(1)	-8(1)	4(1)	-2(1)
N(1)	27(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
C(8)	9(1)	11(1)	7(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
C(9)	22(1)	16(1)	11(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C(10)	19(1)	13(1)	16(1)	-4(1)	3(1)	1(1)

---

C(11)	22(1)	21(2)	20(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(12)	27(1)	24(2)	18(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
C(13)	18(1)	28(2)	24(1)	-2(1)	-2(1)	2(1)
C(14)	17(1)	22(1)	25(1)	-4(1)	6(1)	0(1)
C(15)	18(1)	17(1)	18(1)	-4(1)	5(1)	2(1)
C(16)	18(1)	22(1)	21(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)

---

### 2.1.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse des Komplexes **64**



**Table 1:** Crystal data and structure refinement for **64**.

Identification code	nusser3b
Empirical formula	C <sub>43</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> Rh <sub>4</sub>
Moiety formula	C <sub>40</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> Rh <sub>4</sub> , 3(C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Formula weight	1517.12
Temperature	150(2) K

---

Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 21.0531(19) Å      α = 90°. b = 13.8868(12) Å      β = 117.962(5)°. c = 20.2538(19) Å      γ = 90°.
Volume	5230.1(8) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.927 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.620 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2984
Crystal size	0.23 x 0.13 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.25 to 25.00°.
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 25, -16 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	20111
Independent reflections	9189 [R(int) = 0.0949]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9091 and 0.7070
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9189 / 502 / 690
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.825
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0594, wR2 = 0.0994

R indices (all data)

R1 = 0.1290, wR2 = 0.1127

Largest diff. peak and hole

1.023 and -1.721 e.Å<sup>-3</sup>

**Table 2:** Atomic coordinates (  $\times 10^4$  ) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>  $\times 10^3$ ) for **64**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	2920(1)	2649(1)	142(1)	16(1)
Rh(2)	2336(1)	2821(1)	900(1)	16(1)
Rh(3)	1831(1)	4823(1)	1513(1)	17(1)
Rh(4)	1684(1)	5085(1)	2596(1)	15(1)
Cl(1)	-62(2)	1184(2)	-133(2)	48(1)
Cl(2)	-470(2)	2406(2)	752(2)	67(1)
Cl(3)	3692(2)	7669(3)	4957(2)	85(1)
Cl(4)	3368(3)	7826(3)	3425(3)	106(2)
Cl(5)	5677(2)	4515(3)	8551(2)	79(1)
Cl(6)	4722(15)	5540(40)	9040(17)	144(7)
Cl(6A)	4523(4)	4728(11)	8915(4)	149(5)
O(1)	2802(4)	4099(4)	-18(4)	24(1)
O(2)	2160(3)	4223(4)	597(3)	19(1)
O(3)	3008(4)	1206(4)	396(4)	22(1)
O(4)	2524(4)	1403(4)	1167(4)	24(1)
O(5)	1944(3)	2407(4)	-738(3)	20(1)

---

O(6)	1379(3)	2494(4)	-38(3)	17(1)
O(7)	3886(3)	2873(4)	1071(3)	22(1)
O(8)	3326(3)	3089(4)	1764(3)	20(1)
O(9)	1887(3)	3370(4)	1728(3)	18(1)
O(10)	1671(3)	3633(4)	2699(3)	16(1)
O(11)	1721(4)	6281(4)	1333(4)	24(2)
O(12)	1743(3)	6518(4)	2444(4)	21(1)
O(13)	741(3)	4669(4)	909(4)	24(1)
O(14)	615(3)	5159(4)	1892(3)	19(1)
O(15)	2916(3)	5014(4)	2178(4)	21(1)
O(16)	2784(3)	5033(4)	3223(3)	23(1)
C(1)	2447(5)	4584(6)	223(6)	20(1)
C(2)	2352(6)	5642(6)	55(5)	27(2)
C(3)	2809(6)	913(6)	861(6)	22(2)
C(4)	1396(5)	2341(6)	-661(5)	17(1)
C(5)	723(5)	2034(6)	-1335(5)	19(2)
C(6)	641(5)	1082(6)	-1575(5)	20(1)
C(7)	22(5)	818(6)	-2232(5)	19(2)
C(8)	-474(5)	1521(6)	-2646(6)	23(2)
C(9)	-372(5)	2461(6)	-2421(5)	23(2)
C(10)	208(5)	2698(6)	-1761(5)	22(2)
C(11)	3885(5)	3031(7)	1695(6)	23(2)
C(12)	4587(5)	3147(7)	2370(6)	35(2)



---

C(13)	1802(5)	3074(6)	2303(5)	16(1)
C(14)	1905(5)	2019(6)	2495(5)	18(2)
C(15)	2472(5)	1715(6)	3154(5)	18(2)
C(16)	2520(5)	734(6)	3342(5)	22(2)
C(17)	2007(5)	105(6)	2872(5)	27(2)
C(18)	1454(5)	413(6)	2181(6)	25(2)
C(19)	1400(5)	1377(6)	2000(6)	22(2)
C(20)	1715(6)	6802(6)	1841(6)	23(2)
C(21)	1638(6)	7873(6)	1685(5)	28(2)
C(22)	384(5)	4923(6)	1227(6)	23(2)
C(23)	-433(5)	4959(6)	740(5)	26(2)
C(24)	3159(5)	5016(6)	2879(6)	23(1)
C(25)	3958(5)	5007(6)	3361(5)	23(2)
C(26)	4389(6)	5714(6)	3288(6)	28(2)
C(27)	5115(6)	5707(7)	3755(6)	28(2)
C(28)	5441(5)	4998(6)	4273(5)	26(2)
C(29)	5030(6)	4266(6)	4336(5)	24(2)
C(30)	4292(5)	4294(6)	3881(5)	22(2)
C(31)	3068(5)	2615(6)	-1374(5)	14(2)
C(32)	3391(5)	2013(6)	-1659(5)	16(2)
N(1)	3348(4)	2413(5)	-654(4)	17(1)
N(2)	3864(4)	1490(5)	-1092(4)	19(1)
N(3)	3859(4)	1756(5)	-449(4)	19(2)

---

C(33)	1204(5)	4643(6)	3885(5)	18(2)
C(34)	1476(5)	4844(6)	4622(5)	20(2)
N(4)	1560(4)	5219(5)	3620(4)	18(1)
N(5)	1990(4)	5501(5)	4788(4)	19(1)
N(6)	2036(4)	5729(5)	4170(4)	20(1)
C(35)	2516(5)	5840(6)	5513(6)	20(2)
C(36)	2905(5)	5157(6)	6042(5)	22(2)
C(37)	3399(5)	5459(6)	6757(6)	25(2)
C(38)	3495(5)	6438(6)	6902(6)	26(2)
C(39)	3126(5)	7096(6)	6378(6)	27(2)
C(40)	2619(5)	6793(6)	5654(6)	25(2)
C(41)	-107(6)	2378(7)	139(6)	37(3)
C(42)	3293(8)	7170(10)	4082(8)	85(5)
C(43)	5455(8)	4984(11)	9236(8)	86(5)

**Table 3:** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **64**.

---

Rh(1)-O(5)	2.019(6)
Rh(1)-O(1)	2.037(6)
Rh(1)-O(7)	2.046(6)
Rh(1)-O(3)	2.055(6)
Rh(1)-N(1)	2.210(8)
Rh(1)-Rh(2)	2.3864(12)
Rh(2)-O(2)	2.024(5)

---

Rh(2)-O(4)	2.030(6)
Rh(2)-O(8)	2.031(6)
Rh(2)-O(6)	2.071(6)
Rh(2)-O(9)	2.403(7)
Rh(3)-O(13)	2.043(6)
Rh(3)-O(11)	2.051(5)
Rh(3)-O(15)	2.053(6)
Rh(3)-O(9)	2.056(5)
Rh(3)-Rh(4)	2.3824(12)
Rh(3)-O(2)	2.412(7)
Rh(4)-O(14)	2.025(6)
Rh(4)-O(12)	2.028(6)
Rh(4)-O(10)	2.028(5)
Rh(4)-O(16)	2.054(6)
Rh(4)-N(4)	2.218(8)
Cl(1)-C(41)	1.765(10)
Cl(2)-C(41)	1.737(12)
Cl(3)-C(42)	1.712(15)
Cl(4)-C(42)	1.681(16)
Cl(5)-C(43)	1.781(15)
Cl(6)-C(43)	1.60(3)
Cl(6A)-C(43)	1.788(17)
O(1)-C(1)	1.261(12)

---

O(2)-C(1)	1.273(12)
O(3)-C(3)	1.263(12)
O(4)-C(3)	1.248(12)
O(5)-C(4)	1.238(11)
O(6)-C(4)	1.296(11)
O(7)-C(11)	1.283(12)
O(8)-C(11)	1.251(12)
O(9)-C(13)	1.323(11)
O(10)-C(13)	1.236(11)
O(11)-C(20)	1.263(11)
O(12)-C(20)	1.257(12)
O(13)-C(22)	1.248(12)
O(14)-C(22)	1.244(11)
O(15)-C(24)	1.263(11)
O(16)-C(24)	1.275(12)
C(1)-C(2)	1.500(11)
C(3)-C(36)#1	1.522(12)
C(4)-C(5)	1.496(12)
C(5)-C(10)	1.375(11)
C(5)-C(6)	1.392(11)
C(6)-C(7)	1.406(11)
C(6)-C(33)#1	1.500(12)
C(7)-C(8)	1.388(12)

---

C(8)-C(9)	1.365(11)
C(9)-C(10)	1.363(12)
C(11)-C(12)	1.477(12)
C(13)-C(14)	1.505(11)
C(14)-C(15)	1.376(12)
C(14)-C(19)	1.390(11)
C(15)-C(16)	1.405(11)
C(15)-C(31)#2	1.493(11)
C(16)-C(17)	1.367(12)
C(17)-C(18)	1.402(12)
C(18)-C(19)	1.379(11)
C(20)-C(21)	1.513(11)
C(22)-C(23)	1.531(12)
C(24)-C(25)	1.498(13)
C(25)-C(30)	1.374(12)
C(25)-C(26)	1.392(13)
C(26)-C(27)	1.369(13)
C(27)-C(28)	1.366(12)
C(28)-C(29)	1.378(12)
C(29)-C(30)	1.387(13)
C(30)-N(2)#2	1.431(11)
C(31)-N(1)	1.321(10)
C(31)-C(32)	1.365(12)

---

C(31)-C(15)#1	1.493(11)
C(32)-N(2)	1.330(10)
N(1)-N(3)	1.318(9)
N(2)-N(3)	1.359(11)
N(2)-C(30)#1	1.431(11)
C(33)-C(34)	1.353(12)
C(33)-N(4)	1.366(12)
C(33)-C(6)#2	1.500(12)
C(34)-N(5)	1.333(11)
N(4)-N(6)	1.304(9)
N(5)-N(6)	1.338(11)
N(5)-C(35)	1.442(11)
C(35)-C(40)	1.349(11)
C(35)-C(36)	1.377(12)
C(36)-C(37)	1.393(12)
C(36)-C(3)#2	1.522(12)
C(37)-C(38)	1.385(11)
C(38)-C(39)	1.339(12)
C(39)-C(40)	1.413(13)
O(5)-Rh(1)-O(1)	91.5(2)
O(5)-Rh(1)-O(7)	176.9(3)
O(1)-Rh(1)-O(7)	89.5(2)

---

O(5)-Rh(1)-O(3)	89.6(2)
O(1)-Rh(1)-O(3)	173.7(3)
O(7)-Rh(1)-O(3)	89.1(2)
O(5)-Rh(1)-N(1)	85.8(3)
O(1)-Rh(1)-N(1)	95.3(3)
O(7)-Rh(1)-N(1)	97.1(3)
O(3)-Rh(1)-N(1)	91.0(3)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	88.1(2)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	86.7(2)
O(7)-Rh(1)-Rh(2)	89.0(2)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	87.1(2)
N(1)-Rh(1)-Rh(2)	173.58(19)
O(2)-Rh(2)-O(4)	177.4(3)
O(2)-Rh(2)-O(8)	93.0(2)
O(4)-Rh(2)-O(8)	87.5(2)
O(2)-Rh(2)-O(6)	88.4(2)
O(4)-Rh(2)-O(6)	90.9(2)
O(8)-Rh(2)-O(6)	174.3(3)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	88.7(2)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	88.8(2)
O(8)-Rh(2)-Rh(1)	86.7(2)
O(6)-Rh(2)-Rh(1)	87.77(19)
O(2)-Rh(2)-O(9)	80.2(2)

---

O(4)-Rh(2)-O(9)	102.4(2)
O(8)-Rh(2)-O(9)	85.5(2)
O(6)-Rh(2)-O(9)	100.2(2)
Rh(1)-Rh(2)-O(9)	166.04(14)
O(13)-Rh(3)-O(11)	89.8(2)
O(13)-Rh(3)-O(15)	176.1(3)
O(11)-Rh(3)-O(15)	89.3(2)
O(13)-Rh(3)-O(9)	87.8(2)
O(11)-Rh(3)-O(9)	175.5(3)
O(15)-Rh(3)-O(9)	93.0(2)
O(13)-Rh(3)-Rh(4)	88.5(2)
O(11)-Rh(3)-Rh(4)	87.7(2)
O(15)-Rh(3)-Rh(4)	87.75(19)
O(9)-Rh(3)-Rh(4)	88.48(19)
O(13)-Rh(3)-O(2)	98.6(2)
O(11)-Rh(3)-O(2)	104.7(2)
O(15)-Rh(3)-O(2)	85.2(2)
O(9)-Rh(3)-O(2)	79.4(2)
Rh(4)-Rh(3)-O(2)	165.62(14)
O(14)-Rh(4)-O(12)	88.2(2)
O(14)-Rh(4)-O(10)	93.4(2)
O(12)-Rh(4)-O(10)	175.2(3)
O(14)-Rh(4)-O(16)	174.5(3)



---

O(12)-Rh(4)-O(16)	89.8(2)
O(10)-Rh(4)-O(16)	88.1(2)
O(14)-Rh(4)-N(4)	94.3(3)
O(12)-Rh(4)-N(4)	95.9(3)
O(10)-Rh(4)-N(4)	88.5(3)
O(16)-Rh(4)-N(4)	91.0(3)
O(14)-Rh(4)-Rh(3)	86.60(19)
O(12)-Rh(4)-Rh(3)	88.05(19)
O(10)-Rh(4)-Rh(3)	87.53(19)
O(16)-Rh(4)-Rh(3)	88.21(19)
N(4)-Rh(4)-Rh(3)	176.00(17)
C(1)-O(1)-Rh(1)	121.1(7)
C(1)-O(2)-Rh(2)	119.3(6)
C(1)-O(2)-Rh(3)	135.2(6)
Rh(2)-O(2)-Rh(3)	100.2(3)
C(3)-O(3)-Rh(1)	118.6(6)
C(3)-O(4)-Rh(2)	118.4(7)
C(4)-O(5)-Rh(1)	121.6(7)
C(4)-O(6)-Rh(2)	118.0(6)
C(11)-O(7)-Rh(1)	118.1(7)
C(11)-O(8)-Rh(2)	122.0(7)
C(13)-O(9)-Rh(3)	118.3(5)
C(13)-O(9)-Rh(2)	140.8(5)

---

Rh(3)-O(9)-Rh(2)	99.6(3)
C(13)-O(10)-Rh(4)	122.7(6)
C(20)-O(11)-Rh(3)	117.7(6)
C(20)-O(12)-Rh(4)	118.5(6)
C(22)-O(13)-Rh(3)	116.2(6)
C(22)-O(14)-Rh(4)	119.4(7)
C(24)-O(15)-Rh(3)	118.5(7)
C(24)-O(16)-Rh(4)	118.0(7)
O(1)-C(1)-O(2)	123.6(8)
O(1)-C(1)-C(2)	118.4(10)
O(2)-C(1)-C(2)	118.0(9)
O(4)-C(3)-O(3)	126.8(9)
O(4)-C(3)-C(36)#1	116.9(10)
O(3)-C(3)-C(36)#1	116.2(9)
O(5)-C(4)-O(6)	124.3(9)
O(5)-C(4)-C(5)	116.4(9)
O(6)-C(4)-C(5)	119.3(9)
C(10)-C(5)-C(6)	119.1(8)
C(10)-C(5)-C(4)	120.8(8)
C(6)-C(5)-C(4)	119.9(8)
C(5)-C(6)-C(7)	119.1(8)
C(5)-C(6)-C(33)#1	119.2(8)
C(7)-C(6)-C(33)#1	121.6(8)

---

C(8)-C(7)-C(6)	119.2(8)
C(9)-C(8)-C(7)	121.0(9)
C(10)-C(9)-C(8)	119.1(9)
C(9)-C(10)-C(5)	122.3(9)
O(8)-C(11)-O(7)	123.9(9)
O(8)-C(11)-C(12)	118.3(10)
O(7)-C(11)-C(12)	117.8(10)
O(10)-C(13)-O(9)	122.6(8)
O(10)-C(13)-C(14)	119.5(9)
O(9)-C(13)-C(14)	117.8(8)
C(15)-C(14)-C(19)	121.6(8)
C(15)-C(14)-C(13)	120.3(7)
C(19)-C(14)-C(13)	118.0(8)
C(14)-C(15)-C(16)	118.7(8)
C(14)-C(15)-C(31)#2	121.0(7)
C(16)-C(15)-C(31)#2	120.0(8)
C(17)-C(16)-C(15)	119.8(9)
C(16)-C(17)-C(18)	121.1(9)
C(19)-C(18)-C(17)	119.1(9)
C(18)-C(19)-C(14)	119.5(9)
O(12)-C(20)-O(11)	126.7(9)
O(12)-C(20)-C(21)	117.6(9)
O(11)-C(20)-C(21)	115.7(9)

---

O(14)-C(22)-O(13)	127.5(9)
O(14)-C(22)-C(23)	116.1(9)
O(13)-C(22)-C(23)	116.4(9)
O(15)-C(24)-O(16)	125.9(10)
O(15)-C(24)-C(25)	118.2(10)
O(16)-C(24)-C(25)	116.0(9)
C(30)-C(25)-C(26)	117.6(9)
C(30)-C(25)-C(24)	121.5(9)
C(26)-C(25)-C(24)	120.9(9)
C(27)-C(26)-C(25)	119.6(9)
C(28)-C(27)-C(26)	122.1(10)
C(27)-C(28)-C(29)	119.5(10)
C(28)-C(29)-C(30)	118.2(9)
C(25)-C(30)-C(29)	122.8(10)
C(25)-C(30)-N(2)#2	118.1(9)
C(29)-C(30)-N(2)#2	118.9(8)
N(1)-C(31)-C(32)	106.5(8)
N(1)-C(31)-C(15)#1	130.2(9)
C(32)-C(31)-C(15)#1	123.1(8)
N(2)-C(32)-C(31)	106.8(9)
N(3)-N(1)-C(31)	111.8(8)
N(3)-N(1)-Rh(1)	115.1(6)
C(31)-N(1)-Rh(1)	130.5(6)

---

C(32)-N(2)-N(3)	109.8(8)
C(32)-N(2)-C(30)#1	127.8(8)
N(3)-N(2)-C(30)#1	122.2(7)
N(1)-N(3)-N(2)	105.0(7)
C(34)-C(33)-N(4)	106.6(8)
C(34)-C(33)-C(6)#2	128.8(9)
N(4)-C(33)-C(6)#2	124.6(9)
N(5)-C(34)-C(33)	107.1(9)
N(6)-N(4)-C(33)	109.1(8)
N(6)-N(4)-Rh(4)	117.6(6)
C(33)-N(4)-Rh(4)	130.2(6)
C(34)-N(5)-N(6)	109.4(8)
C(34)-N(5)-C(35)	128.7(9)
N(6)-N(5)-C(35)	121.2(8)
N(4)-N(6)-N(5)	107.8(8)
C(40)-C(35)-C(36)	122.2(9)
C(40)-C(35)-N(5)	120.4(8)
C(36)-C(35)-N(5)	117.4(8)
C(35)-C(36)-C(37)	118.9(8)
C(35)-C(36)-C(3)#2	121.4(8)
C(37)-C(36)-C(3)#2	119.7(8)
C(38)-C(37)-C(36)	118.7(9)
C(39)-C(38)-C(37)	121.9(9)

---

C(38)-C(39)-C(40)	119.7(9)
C(35)-C(40)-C(39)	118.7(9)
Cl(2)-C(41)-Cl(1)	110.5(6)
Cl(4)-C(42)-Cl(3)	114.7(8)
Cl(6)-C(43)-Cl(5)	123.9(15)
Cl(6)-C(43)-Cl(6A)	40.4(16)
Cl(5)-C(43)-Cl(6A)	106.7(8)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $x, -y+1/2, z-1/2$  #2  $x, -y+1/2, z+1/2$

**Table 4:** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **64**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

---

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Rh(1)	24(1)	18(1)	14(1)	-1(1)	16(1)	1(1)
Rh(2)	23(1)	18(1)	15(1)	-1(1)	16(1)	1(1)
Rh(3)	27(1)	18(1)	14(1)	-1(1)	17(1)	0(1)
Rh(4)	24(1)	16(1)	14(1)	-1(1)	15(1)	1(1)
Cl(1)	57(2)	43(2)	56(2)	-5(1)	36(2)	1(2)
Cl(2)	95(3)	63(2)	83(3)	5(2)	73(2)	17(2)
Cl(3)	102(3)	95(3)	76(3)	-20(2)	57(3)	15(2)
Cl(4)	113(4)	132(3)	87(3)	40(3)	58(3)	-10(3)
Cl(5)	101(3)	90(3)	61(3)	-7(2)	51(3)	5(2)

---

---

Cl(6)	39(9)	316(18)	81(9)	6(12)	32(8)	-12(10)
Cl(6A)	51(5)	320(15)	81(5)	-14(7)	35(4)	-21(6)
O(1)	31(4)	24(3)	25(4)	1(3)	20(3)	2(3)
O(2)	19(2)	19(2)	18(2)	-2(1)	10(1)	0(1)
O(3)	32(4)	25(3)	16(3)	0(2)	18(3)	2(3)
O(4)	34(4)	26(3)	21(3)	1(3)	21(3)	2(3)
O(5)	27(3)	23(3)	18(3)	-4(2)	19(2)	-3(3)
O(6)	25(3)	21(3)	15(3)	-1(2)	16(2)	3(2)
O(7)	24(3)	28(3)	19(3)	-8(3)	15(3)	0(3)
O(8)	25(3)	29(3)	12(3)	0(2)	13(3)	4(3)
O(9)	28(3)	19(3)	16(3)	-2(2)	18(3)	0(3)
O(10)	23(3)	16(3)	18(3)	-3(2)	17(3)	-2(2)
O(11)	42(4)	23(3)	19(3)	5(2)	24(3)	5(3)
O(12)	33(4)	21(3)	20(3)	2(2)	23(3)	4(3)
O(13)	30(3)	30(3)	19(3)	-6(3)	17(3)	-2(3)
O(14)	25(3)	18(3)	21(3)	-2(3)	18(3)	0(3)
O(15)	30(3)	22(3)	26(3)	-3(3)	24(2)	-2(3)
O(16)	35(3)	20(3)	23(3)	-1(3)	23(3)	-3(3)
C(1)	25(3)	19(3)	22(3)	-3(2)	15(2)	-2(2)
C(2)	40(6)	20(3)	27(6)	1(4)	22(5)	1(4)
C(3)	32(4)	23(4)	18(4)	2(3)	18(3)	1(3)
C(4)	25(3)	20(3)	16(3)	-1(2)	18(2)	0(2)
C(5)	25(2)	22(2)	17(3)	-2(2)	16(2)	1(2)

---

C(6)	21(2)	21(2)	20(2)	0(1)	10(1)	0(1)
C(7)	20(3)	23(3)	18(3)	2(2)	13(2)	-4(2)
C(8)	21(3)	30(3)	21(3)	2(3)	12(3)	1(3)
C(9)	25(3)	30(3)	23(3)	3(3)	19(2)	8(3)
C(10)	27(3)	27(3)	22(3)	-1(3)	18(2)	7(3)
C(11)	25(3)	32(3)	17(3)	-4(3)	14(3)	0(3)
C(12)	25(4)	62(6)	21(4)	-11(5)	14(3)	1(5)
C(13)	24(3)	17(2)	17(3)	-2(2)	17(2)	-2(2)
C(14)	27(3)	16(2)	19(3)	-3(2)	17(3)	-1(2)
C(15)	29(4)	20(3)	17(3)	-1(2)	21(3)	-1(3)
C(16)	32(4)	20(3)	22(4)	0(3)	19(3)	-1(3)
C(17)	36(4)	20(3)	29(4)	-3(3)	19(3)	-4(3)
C(18)	33(4)	20(3)	28(4)	-5(3)	19(3)	-7(3)
C(19)	29(4)	19(3)	26(4)	-4(3)	18(3)	-4(3)
C(20)	38(4)	20(3)	21(3)	2(2)	22(3)	2(3)
C(21)	57(6)	22(3)	21(5)	0(3)	30(5)	-2(4)
C(22)	29(3)	25(3)	21(3)	0(3)	17(3)	2(3)
C(23)	30(3)	35(5)	20(4)	-5(4)	18(3)	-2(4)
C(24)	35(3)	20(3)	25(3)	-3(3)	22(2)	-3(3)
C(25)	35(2)	20(3)	22(3)	-6(3)	22(2)	-5(2)
C(26)	37(3)	28(3)	26(4)	-3(3)	21(3)	-8(3)
C(27)	37(3)	32(3)	27(4)	-4(3)	24(3)	-10(3)
C(28)	33(3)	31(4)	24(4)	-7(3)	20(3)	-8(3)



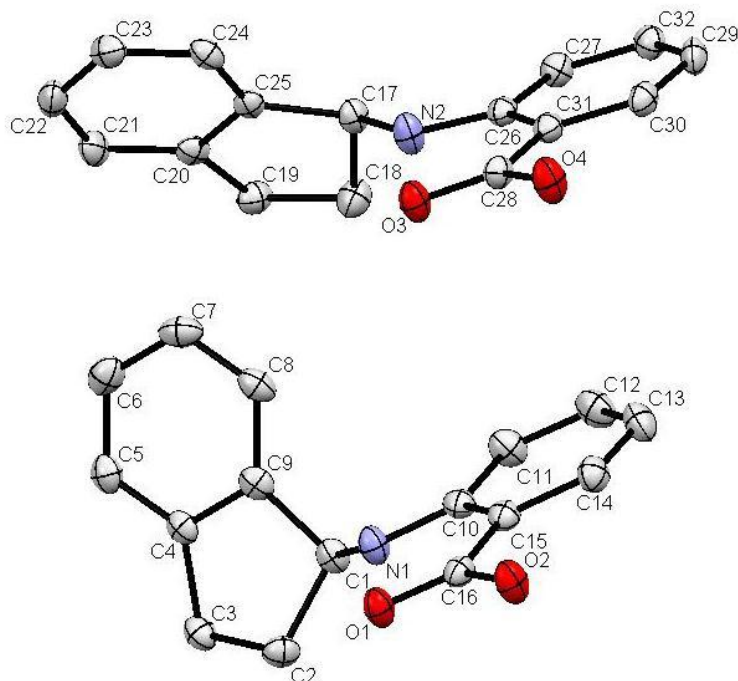
---

C(29)	33(3)	31(3)	18(4)	-5(3)	20(3)	-6(3)
C(30)	33(3)	21(3)	19(4)	-9(3)	19(3)	-6(3)
C(31)	16(3)	22(3)	9(3)	0(3)	11(3)	-1(2)
C(32)	17(3)	22(3)	12(3)	-1(3)	10(3)	2(3)
N(1)	19(3)	24(3)	9(3)	1(2)	8(3)	4(2)
N(2)	20(3)	26(3)	13(3)	-1(2)	10(3)	5(2)
N(3)	18(3)	30(3)	12(3)	0(2)	9(3)	6(2)
C(33)	26(3)	11(3)	19(3)	1(3)	13(3)	0(2)
C(34)	29(3)	17(3)	21(3)	-3(3)	17(3)	-4(2)
N(4)	24(3)	17(3)	20(3)	-1(2)	15(3)	-1(2)
N(5)	29(3)	17(3)	21(2)	-4(2)	19(2)	-3(2)
N(6)	29(3)	19(3)	21(3)	-5(2)	18(3)	-5(2)
C(35)	28(3)	23(3)	21(2)	-5(2)	21(2)	-6(2)
C(36)	26(4)	25(3)	22(3)	-7(2)	18(3)	-5(3)
C(37)	29(4)	28(3)	24(3)	-7(3)	16(3)	-5(3)
C(38)	32(4)	30(3)	23(3)	-12(3)	20(3)	-7(3)
C(39)	35(4)	24(3)	28(4)	-11(2)	21(3)	-8(3)
C(40)	32(4)	24(3)	26(3)	-5(2)	21(3)	-9(3)
C(41)	37(3)	37(3)	37(3)	0(1)	18(2)	0(1)
C(42)	86(5)	86(5)	85(5)	0(1)	40(2)	0(1)
C(43)	73(11)	147(14)	65(11)	-3(11)	54(9)	6(11)

---

## 2.2 Strukturdaten der Verbindungen aus Kapitel 3

### 2.2.1 Daten zur Kristallstrukturanalyse der Verbindung 127



**Table 1:** Crystal data and structure refinement for **127**.

Identification code	nuss6	
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N O <sub>2</sub>	
Formula weight	253.29	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> <sub>2</sub> <sub>1</sub> <sub>2</sub> <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 7.0330(4) Å	α = 90°.
	b = 16.2585(9) Å	β = 90°.
	c = 22.0257(12) Å	γ = 90°.
Volume	2518.6(2) Å <sup>3</sup>	

---

Z	8
Density (calculated)	1.336 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.088 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1072
Crystal size	0.30 x 0.21 x 0.18 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.29 to 25.00°.
Index ranges	-8<=h<=8, -19<=k<=19, -26<=l<=25
Reflections collected	19178
Independent reflections	4436 [R(int) = 0.0344]
Completeness to theta = 25.00°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9843 and 0.9740
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4436 / 0 / 351
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.103
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0741
R indices (all data)	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0753
Absolute structure parameter	0.3(10)
Largest diff. peak and hole	0.157 and -0.183 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **127**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	1601(2)	1694(1)	5426(1)	26(1)
O(2)	1637(2)	1680(1)	4417(1)	29(1)
O(3)	6526(2)	4938(1)	5455(1)	26(1)
O(4)	6467(2)	4913(1)	4443(1)	31(1)
N(1)	1248(2)	3159(1)	5984(1)	24(1)
N(2)	6301(2)	6404(1)	6001(1)	25(1)
C(1)	655(3)	3605(1)	6522(1)	21(1)
C(2)	-616(3)	3080(1)	6935(1)	24(1)
C(3)	-245(3)	3388(1)	7585(1)	24(1)
C(4)	1719(2)	3756(1)	7546(1)	20(1)
C(5)	2922(3)	3994(1)	8013(1)	24(1)
C(6)	4656(3)	4351(1)	7871(1)	28(1)
C(7)	5178(3)	4469(1)	7270(1)	29(1)
C(8)	3974(3)	4231(1)	6801(1)	24(1)
C(9)	2241(3)	3875(1)	6947(1)	20(1)
C(10)	1422(3)	3482(1)	5416(1)	21(1)
C(11)	1434(3)	4342(1)	5322(1)	27(1)
C(12)	1546(3)	4665(1)	4748(1)	31(1)

---

C(13)	1668(3)	4166(1)	4238(1)	29(1)
C(14)	1705(3)	3333(1)	4317(1)	25(1)
C(15)	1588(2)	2973(1)	4894(1)	21(1)
C(16)	1611(2)	2074(1)	4943(1)	20(1)
C(17)	6354(2)	6874(1)	6559(1)	20(1)
C(18)	4416(3)	6983(1)	6879(1)	28(1)
C(19)	4843(2)	6978(1)	7563(1)	24(1)
C(20)	6686(3)	6511(1)	7606(1)	20(1)
C(21)	7553(3)	6165(1)	8110(1)	24(1)
C(22)	9285(3)	5769(1)	8039(1)	27(1)
C(23)	10154(3)	5722(1)	7478(1)	24(1)
C(24)	9280(3)	6061(1)	6970(1)	21(1)
C(25)	7546(2)	6456(1)	7039(1)	18(1)
C(26)	6037(2)	6711(1)	5435(1)	19(1)
C(27)	5718(3)	7561(1)	5342(1)	22(1)
C(28)	6382(2)	5308(1)	4966(1)	20(1)
C(29)	5674(3)	7377(1)	4257(1)	24(1)
C(30)	5925(2)	6549(1)	4336(1)	22(1)
C(31)	6104(2)	6196(1)	4914(1)	20(1)
C(32)	5560(3)	7881(1)	4767(1)	23(1)

---

**Table 3:** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **127**.

---

O(1)-C(16)	1.229(2)
O(2)-C(16)	1.324(2)
O(3)-C(28)	1.239(2)
O(4)-C(28)	1.319(2)
N(1)-C(10)	1.361(2)
N(1)-C(1)	1.452(2)
N(2)-C(26)	1.357(2)
N(2)-C(17)	1.447(2)
C(1)-C(9)	1.521(2)
C(1)-C(2)	1.534(2)
C(2)-C(3)	1.541(2)
C(3)-C(4)	1.508(2)
C(4)-C(9)	1.382(2)
C(4)-C(5)	1.387(2)
C(5)-C(6)	1.387(3)
C(6)-C(7)	1.388(3)
C(7)-C(8)	1.390(3)
C(8)-C(9)	1.387(2)
C(10)-C(11)	1.412(3)
C(10)-C(15)	1.422(2)
C(11)-C(12)	1.372(3)
C(12)-C(13)	1.389(3)

---

C(13)-C(14)	1.367(3)
C(14)-C(15)	1.402(2)
C(15)-C(16)	1.467(2)
C(17)-C(25)	1.510(2)
C(17)-C(18)	1.544(3)
C(18)-C(19)	1.537(2)
C(19)-C(20)	1.505(2)
C(20)-C(21)	1.386(2)
C(20)-C(25)	1.392(2)
C(21)-C(22)	1.386(3)
C(22)-C(23)	1.382(3)
C(23)-C(24)	1.389(2)
C(24)-C(25)	1.386(2)
C(26)-C(27)	1.414(2)
C(26)-C(31)	1.422(2)
C(27)-C(32)	1.373(2)
C(28)-C(31)	1.461(2)
C(29)-C(30)	1.370(3)
C(29)-C(32)	1.394(2)
C(30)-C(31)	1.402(2)
C(10)-N(1)-C(1)	125.66(15)
C(26)-N(2)-C(17)	126.09(15)

---

N(1)-C(1)-C(9)	115.87(15)
N(1)-C(1)-C(2)	111.89(14)
C(9)-C(1)-C(2)	102.94(14)
C(1)-C(2)-C(3)	105.74(14)
C(4)-C(3)-C(2)	103.32(14)
C(9)-C(4)-C(5)	120.42(16)
C(9)-C(4)-C(3)	110.73(15)
C(5)-C(4)-C(3)	128.81(16)
C(4)-C(5)-C(6)	119.08(17)
C(5)-C(6)-C(7)	120.39(18)
C(6)-C(7)-C(8)	120.60(18)
C(9)-C(8)-C(7)	118.61(17)
C(4)-C(9)-C(8)	120.89(17)
C(4)-C(9)-C(1)	110.59(15)
C(8)-C(9)-C(1)	128.46(16)
N(1)-C(10)-C(11)	121.18(16)
N(1)-C(10)-C(15)	121.68(16)
C(11)-C(10)-C(15)	117.14(16)
C(12)-C(11)-C(10)	121.00(17)
C(11)-C(12)-C(13)	121.72(17)
C(14)-C(13)-C(12)	118.51(17)
C(13)-C(14)-C(15)	121.85(17)
C(14)-C(15)-C(10)	119.75(16)



---

C(14)-C(15)-C(16)	118.79(15)
C(10)-C(15)-C(16)	121.45(15)
O(1)-C(16)-O(2)	121.02(15)
O(1)-C(16)-C(15)	124.31(15)
O(2)-C(16)-C(15)	114.67(15)
N(2)-C(17)-C(25)	111.69(14)
N(2)-C(17)-C(18)	115.16(15)
C(25)-C(17)-C(18)	102.89(13)
C(19)-C(18)-C(17)	105.90(14)
C(20)-C(19)-C(18)	103.42(14)
C(21)-C(20)-C(25)	120.07(16)
C(21)-C(20)-C(19)	129.36(16)
C(25)-C(20)-C(19)	110.56(15)
C(20)-C(21)-C(22)	119.11(16)
C(23)-C(22)-C(21)	120.90(17)
C(22)-C(23)-C(24)	120.19(17)
C(25)-C(24)-C(23)	119.06(16)
C(24)-C(25)-C(20)	120.65(16)
C(24)-C(25)-C(17)	128.42(15)
C(20)-C(25)-C(17)	110.93(15)
N(2)-C(26)-C(27)	120.99(16)
N(2)-C(26)-C(31)	121.33(15)
C(27)-C(26)-C(31)	117.67(15)

---

C(32)-C(27)-C(26)	121.10(16)
O(3)-C(28)-O(4)	121.31(16)
O(3)-C(28)-C(31)	123.98(15)
O(4)-C(28)-C(31)	114.71(14)
C(30)-C(29)-C(32)	118.93(16)
C(29)-C(30)-C(31)	121.94(16)
C(30)-C(31)-C(26)	119.23(16)
C(30)-C(31)-C(28)	119.19(15)
C(26)-C(31)-C(28)	121.58(15)
C(27)-C(32)-C(29)	121.07(17)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4:** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **127**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

---

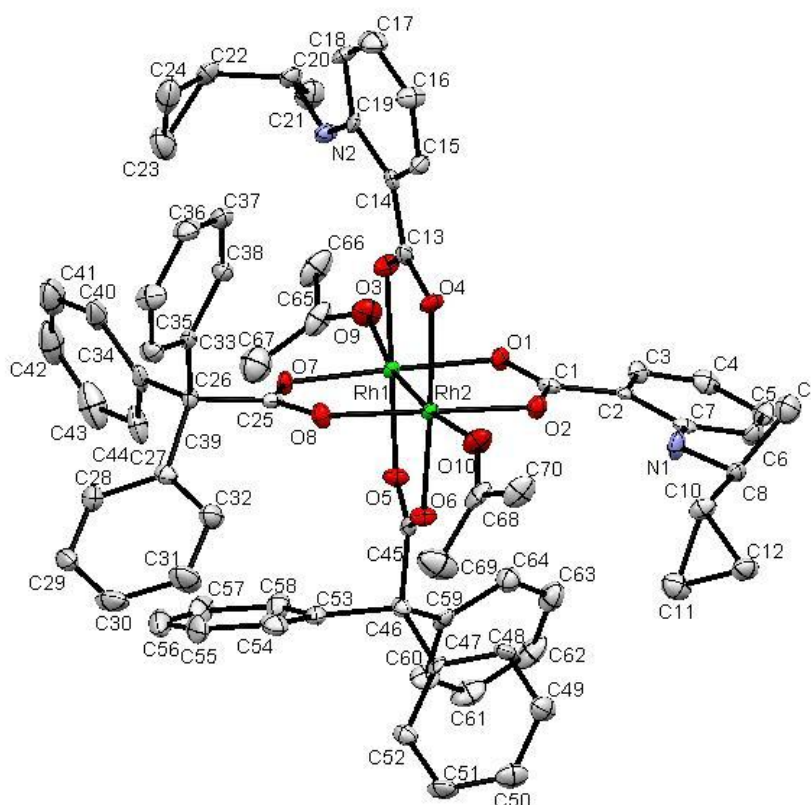
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
O(1)	38(1)	22(1)	17(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
O(2)	47(1)	22(1)	18(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
O(3)	40(1)	22(1)	18(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
O(4)	52(1)	22(1)	19(1)	-4(1)	-1(1)	1(1)
N(1)	33(1)	20(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
N(2)	41(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
C(1)	26(1)	16(1)	20(1)	-2(1)	2(1)	2(1)

---

C(2)	24(1)	21(1)	26(1)	-4(1)	1(1)	-3(1)
C(3)	25(1)	24(1)	21(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C(4)	23(1)	14(1)	22(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(5)	31(1)	20(1)	22(1)	1(1)	0(1)	5(1)
C(6)	31(1)	21(1)	33(1)	-4(1)	-8(1)	0(1)
C(7)	24(1)	21(1)	41(1)	-2(1)	4(1)	-3(1)
C(8)	29(1)	19(1)	25(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(9)	26(1)	12(1)	23(1)	-3(1)	4(1)	2(1)
C(10)	18(1)	24(1)	21(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(11)	35(1)	22(1)	25(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
C(12)	35(1)	22(1)	35(1)	4(1)	4(1)	2(1)
C(13)	33(1)	30(1)	24(1)	8(1)	5(1)	4(1)
C(14)	26(1)	29(1)	19(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(15)	18(1)	24(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(16)	18(1)	26(1)	18(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
C(17)	27(1)	17(1)	17(1)	-3(1)	-1(1)	0(1)
C(18)	26(1)	33(1)	24(1)	-2(1)	-3(1)	3(1)
C(19)	22(1)	27(1)	22(1)	-5(1)	1(1)	-2(1)
C(20)	22(1)	17(1)	19(1)	-5(1)	0(1)	-5(1)
C(21)	30(1)	29(1)	14(1)	-2(1)	0(1)	-5(1)
C(22)	32(1)	24(1)	24(1)	4(1)	-9(1)	-3(1)
C(23)	22(1)	18(1)	34(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
C(24)	27(1)	15(1)	21(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)

C(25)	23(1)	14(1)	18(1)	-2(1)	-1(1)	-4(1)
C(26)	16(1)	23(1)	19(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(27)	23(1)	21(1)	21(1)	-3(1)	0(1)	1(1)
C(28)	23(1)	23(1)	14(1)	-4(1)	0(1)	-2(1)
C(29)	27(1)	30(1)	16(1)	5(1)	-2(1)	4(1)
C(30)	22(1)	29(1)	15(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
C(31)	17(1)	25(1)	19(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(32)	23(1)	22(1)	25(1)	3(1)	-1(1)	2(1)

### 2.2.2 Daten zur Kristallstrukturanalyse des Komplexes 146



**Table 1:** Crystal data and structure refinement for **146**.

Identification code	nusser9a
Empirical formula	C70 H70 N2 O10 Rh2

---

Formula weight	1305.10
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 9.9326(5) Å      α = 90°. b = 21.3239(15) Å     β = 92.682(5)°. c = 14.1040(7) Å      γ = 90°.
Volume	2984.0(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.453 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.616 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1348
Crystal size	0.39 x 0.11 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.21 to 25.00°.
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 11, -25 ≤ k ≤ 25, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	22974
Independent reflections	10330 [R(int) = 0.0538]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9524 and 0.7951
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10330 / 54 / 770

---

Goodness-of-fit on $F^2$	1.005
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0665
R indices (all data)	R1 = 0.0467, wR2 = 0.0700
Absolute structure parameter	-0.03(2)
Largest diff. peak and hole	0.359 and -0.735 e. $\text{\AA}^{-3}$

**Table 2:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **146**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

---

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	5709(1)	3290(1)	4746(1)	11(1)
Rh(2)	7961(1)	3310(1)	4242(1)	10(1)
N(1)	7830(4)	4551(2)	1652(3)	20(1)
N(2)	5811(3)	4342(2)	7488(2)	18(1)
O(1)	5255(4)	3987(2)	3791(3)	15(1)
O(2)	7338(4)	3953(2)	3237(3)	16(1)
O(3)	6274(4)	3908(2)	5786(3)	18(1)
O(4)	8368(4)	3987(2)	5244(3)	16(1)
O(5)	5275(4)	2651(2)	3687(3)	17(1)
O(6)	7450(4)	2618(2)	3306(3)	16(1)
O(7)	6295(4)	2593(2)	5664(3)	15(1)
O(8)	8442(4)	2651(2)	5255(3)	17(1)
O(9)	3606(3)	3446(2)	5269(2)	26(1)

---

O(10)	10084(3)	3448(2)	3753(2)	24(1)
C(1)	6105(5)	4130(2)	3188(4)	13(1)
C(2)	5648(5)	4523(2)	2372(3)	13(1)
C(3)	4296(5)	4700(2)	2304(3)	21(1)
C(4)	3737(5)	5027(2)	1539(4)	22(1)
C(5)	4567(4)	5190(2)	806(3)	21(1)
C(6)	5901(4)	5035(2)	853(3)	19(1)
C(7)	6498(5)	4694(2)	1625(3)	15(1)
C(8)	8799(4)	4761(2)	968(3)	16(1)
C(9)	9114(5)	5458(2)	1093(4)	29(1)
C(10)	10034(4)	4368(2)	1071(3)	20(1)
C(11)	10051(5)	3735(2)	616(3)	27(1)
C(12)	10867(4)	4263(2)	223(3)	23(1)
C(13)	7484(6)	4107(2)	5846(4)	16(1)
C(14)	7906(5)	4496(2)	6675(4)	15(1)
C(15)	9171(4)	4775(2)	6690(3)	18(1)
C(16)	9677(4)	5145(2)	7427(3)	23(1)
C(17)	8860(4)	5239(2)	8190(3)	26(1)
C(18)	7603(4)	4967(2)	8213(3)	20(1)
C(19)	7054(5)	4598(2)	7459(3)	15(1)
C(20)	4840(4)	4458(2)	8215(3)	18(1)
C(21)	3435(5)	4438(2)	7743(3)	31(1)
C(22)	4939(5)	3991(2)	9026(3)	25(1)

---

C(23)	5066(4)	3305(3)	8812(3)	39(1)
C(24)	6213(5)	3652(2)	9320(4)	37(1)
C(25)	7507(5)	2433(2)	5746(4)	13(1)
C(26)	7942(5)	1971(2)	6561(4)	13(1)
C(27)	8656(4)	1380(2)	6176(3)	17(1)
C(28)	8480(5)	796(2)	6617(3)	25(1)
C(29)	9224(5)	287(2)	6371(3)	31(1)
C(30)	10153(5)	320(2)	5681(3)	35(1)
C(31)	10321(5)	889(2)	5225(4)	34(1)
C(32)	9587(4)	1411(2)	5471(3)	25(1)
C(33)	8956(4)	2339(2)	7216(3)	16(1)
C(34)	10161(4)	2075(2)	7562(3)	20(1)
C(35)	11048(5)	2422(2)	8154(3)	26(1)
C(36)	10741(4)	3034(2)	8398(3)	24(1)
C(37)	9535(4)	3288(3)	8065(2)	23(1)
C(38)	8655(4)	2952(2)	7483(3)	18(1)
C(39)	6687(5)	1776(2)	7082(4)	23(1)
C(40)	6543(5)	1899(2)	8036(4)	34(1)
C(41)	5366(6)	1723(3)	8481(4)	45(2)
C(42)	4366(6)	1419(3)	7974(5)	45(2)
C(43)	4495(5)	1282(3)	7040(5)	46(2)
C(44)	5658(5)	1455(2)	6576(4)	31(1)
C(45)	6248(5)	2443(2)	3225(4)	14(1)



---

C(46)	5886(5)	1898(2)	2527(3)	14(1)
C(47)	6969(4)	1777(2)	1790(3)	11(1)
C(48)	7558(5)	2281(2)	1330(3)	20(1)
C(49)	8384(4)	2169(2)	568(3)	25(1)
C(50)	8645(5)	1580(2)	274(3)	27(1)
C(51)	8074(4)	1079(2)	729(3)	25(1)
C(52)	7236(4)	1175(2)	1478(3)	18(1)
C(53)	5726(4)	1342(2)	3223(3)	18(1)
C(54)	6874(5)	1067(2)	3643(3)	24(1)
C(55)	6779(5)	583(2)	4298(3)	34(1)
C(56)	5548(6)	374(2)	4565(3)	39(1)
C(57)	4392(5)	666(2)	4186(4)	34(1)
C(58)	4479(5)	1151(2)	3524(3)	24(1)
C(59)	4620(4)	2051(2)	1896(3)	15(1)
C(60)	3862(5)	1571(3)	1469(4)	23(1)
C(61)	2803(5)	1710(3)	820(3)	32(1)
C(62)	2518(5)	2325(3)	580(3)	32(1)
C(63)	3285(4)	2798(2)	973(3)	28(1)
C(64)	4329(4)	2668(2)	1632(3)	21(1)
C(65)	2751(4)	3102(2)	5569(3)	28(1)
C(66)	1472(4)	3371(4)	5915(3)	36(1)
C(67)	3029(14)	2462(7)	5758(9)	40(2)
C(67A)	2867(12)	2385(6)	5380(8)	33(2)

---

C(68)	10912(4)	3142(2)	3351(3)	23(1)
C(69)	10677(5)	2476(2)	3074(4)	43(2)
C(70)	12229(4)	3435(3)	3137(3)	29(2)

---

**Table 3:** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **146**.

---

Rh(1)-O(3)	2.032(4)
Rh(1)-O(7)	2.037(4)
Rh(1)-O(1)	2.042(4)
Rh(1)-O(5)	2.052(4)
Rh(1)-O(9)	2.272(3)
Rh(1)-Rh(2)	2.3787(3)
Rh(2)-O(6)	2.029(4)
Rh(2)-O(8)	2.044(4)
Rh(2)-O(4)	2.047(4)
Rh(2)-O(2)	2.047(4)
Rh(2)-O(10)	2.268(3)
N(1)-C(7)	1.357(6)
N(1)-C(8)	1.464(5)
N(2)-C(19)	1.353(5)
N(2)-C(20)	1.461(5)
O(1)-C(1)	1.263(6)
O(2)-C(1)	1.280(6)
O(3)-C(13)	1.274(6)

---

O(4)-C(13)	1.276(6)
O(5)-C(45)	1.271(6)
O(6)-C(45)	1.251(6)
O(7)-C(25)	1.252(6)
O(8)-C(25)	1.272(6)
O(9)-C(65)	1.212(5)
O(10)-C(68)	1.212(5)
C(1)-C(2)	1.478(7)
C(2)-C(3)	1.394(7)
C(2)-C(7)	1.429(6)
C(3)-C(4)	1.380(7)
C(4)-C(5)	1.396(6)
C(5)-C(6)	1.364(6)
C(6)-C(7)	1.415(6)
C(8)-C(10)	1.487(6)
C(8)-C(9)	1.529(6)
C(10)-C(11)	1.496(6)
C(10)-C(12)	1.503(5)
C(11)-C(12)	1.507(6)
C(13)-C(14)	1.479(8)
C(14)-C(15)	1.390(7)
C(14)-C(19)	1.439(6)
C(15)-C(16)	1.381(6)

---

C(16)-C(17)	1.393(6)
C(17)-C(18)	1.378(6)
C(18)-C(19)	1.412(6)
C(20)-C(22)	1.516(6)
C(20)-C(21)	1.519(6)
C(22)-C(24)	1.499(7)
C(22)-C(23)	1.499(8)
C(23)-C(24)	1.511(8)
C(25)-C(26)	1.560(7)
C(26)-C(39)	1.534(6)
C(26)-C(33)	1.548(7)
C(26)-C(27)	1.557(6)
C(27)-C(32)	1.390(6)
C(27)-C(28)	1.406(6)
C(28)-C(29)	1.368(6)
C(29)-C(30)	1.374(6)
C(30)-C(31)	1.386(7)
C(31)-C(32)	1.384(7)
C(33)-C(34)	1.390(6)
C(33)-C(38)	1.397(6)
C(34)-C(35)	1.396(6)
C(35)-C(36)	1.387(6)
C(36)-C(37)	1.377(6)

---

C(37)-C(38)	1.372(6)
C(39)-C(40)	1.385(7)
C(39)-C(44)	1.398(7)
C(40)-C(41)	1.403(7)
C(41)-C(42)	1.361(8)
C(42)-C(43)	1.361(8)
C(43)-C(44)	1.404(6)
C(45)-C(46)	1.554(7)
C(46)-C(59)	1.541(6)
C(46)-C(53)	1.552(6)
C(46)-C(47)	1.552(6)
C(47)-C(52)	1.386(6)
C(47)-C(48)	1.397(6)
C(48)-C(49)	1.403(6)
C(49)-C(50)	1.352(6)
C(50)-C(51)	1.383(6)
C(51)-C(52)	1.390(6)
C(53)-C(58)	1.389(6)
C(53)-C(54)	1.390(6)
C(54)-C(55)	1.392(6)
C(55)-C(56)	1.371(7)
C(56)-C(57)	1.391(7)
C(57)-C(58)	1.398(7)

---

C(59)-C(60)	1.392(7)
C(59)-C(64)	1.395(6)
C(60)-C(61)	1.394(7)
C(61)-C(62)	1.381(7)
C(62)-C(63)	1.366(7)
C(63)-C(64)	1.387(6)
C(65)-C(67)	1.415(15)
C(65)-C(66)	1.497(6)
C(65)-C(67A)	1.557(14)
C(68)-C(69)	1.489(6)
C(68)-C(70)	1.494(6)
O(3)-Rh(1)-O(7)	87.29(12)
O(3)-Rh(1)-O(1)	92.83(17)
O(7)-Rh(1)-O(1)	175.96(15)
O(3)-Rh(1)-O(5)	176.10(16)
O(7)-Rh(1)-O(5)	91.32(17)
O(1)-Rh(1)-O(5)	88.30(11)
O(3)-Rh(1)-O(9)	84.12(13)
O(7)-Rh(1)-O(9)	98.07(13)
O(1)-Rh(1)-O(9)	85.96(13)
O(5)-Rh(1)-O(9)	99.69(13)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	88.41(10)

---

O(7)-Rh(1)-Rh(2)	87.60(10)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	88.36(10)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	87.89(10)
O(9)-Rh(1)-Rh(2)	170.37(8)
O(6)-Rh(2)-O(8)	89.87(18)
O(6)-Rh(2)-O(4)	175.95(16)
O(8)-Rh(2)-O(4)	88.32(10)
O(6)-Rh(2)-O(2)	88.78(10)
O(8)-Rh(2)-O(2)	175.93(16)
O(4)-Rh(2)-O(2)	92.78(17)
O(6)-Rh(2)-O(10)	95.99(13)
O(8)-Rh(2)-O(10)	96.41(13)
O(4)-Rh(2)-O(10)	87.81(13)
O(2)-Rh(2)-O(10)	87.54(13)
O(6)-Rh(2)-Rh(1)	88.33(10)
O(8)-Rh(2)-Rh(1)	88.36(11)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	88.00(10)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	87.77(10)
O(10)-Rh(2)-Rh(1)	173.55(8)
C(7)-N(1)-C(8)	125.6(4)
C(19)-N(2)-C(20)	125.9(4)
C(1)-O(1)-Rh(1)	119.1(3)
C(1)-O(2)-Rh(2)	119.5(3)

---

C(13)-O(3)-Rh(1)	119.4(3)
C(13)-O(4)-Rh(2)	118.7(4)
C(45)-O(5)-Rh(1)	117.8(3)
C(45)-O(6)-Rh(2)	119.1(3)
C(25)-O(7)-Rh(1)	120.2(3)
C(25)-O(8)-Rh(2)	118.6(4)
C(65)-O(9)-Rh(1)	134.0(3)
C(68)-O(10)-Rh(2)	137.2(3)
O(1)-C(1)-O(2)	124.1(5)
O(1)-C(1)-C(2)	118.1(5)
O(2)-C(1)-C(2)	117.8(4)
C(3)-C(2)-C(7)	118.7(4)
C(3)-C(2)-C(1)	117.8(4)
C(7)-C(2)-C(1)	123.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	122.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)	118.4(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120.6(4)
C(5)-C(6)-C(7)	122.2(4)
N(1)-C(7)-C(6)	120.7(4)
N(1)-C(7)-C(2)	122.0(4)
C(6)-C(7)-C(2)	117.3(4)
N(1)-C(8)-C(10)	109.2(4)
N(1)-C(8)-C(9)	111.0(3)



---

C(10)-C(8)-C(9)	111.9(4)
C(8)-C(10)-C(11)	119.4(4)
C(8)-C(10)-C(12)	119.3(4)
C(11)-C(10)-C(12)	60.4(3)
C(10)-C(11)-C(12)	60.1(3)
C(10)-C(12)-C(11)	59.6(3)
O(3)-C(13)-O(4)	124.5(5)
O(3)-C(13)-C(14)	118.1(4)
O(4)-C(13)-C(14)	117.4(5)
C(15)-C(14)-C(19)	119.2(5)
C(15)-C(14)-C(13)	118.3(4)
C(19)-C(14)-C(13)	122.5(5)
C(16)-C(15)-C(14)	123.5(4)
C(15)-C(16)-C(17)	117.3(4)
C(18)-C(17)-C(16)	121.3(4)
C(17)-C(18)-C(19)	122.3(4)
N(2)-C(19)-C(18)	121.5(4)
N(2)-C(19)-C(14)	122.2(4)
C(18)-C(19)-C(14)	116.3(4)
N(2)-C(20)-C(22)	113.4(4)
N(2)-C(20)-C(21)	108.1(4)
C(22)-C(20)-C(21)	109.8(4)
C(24)-C(22)-C(23)	60.5(3)

---

C(24)-C(22)-C(20)	123.4(4)
C(23)-C(22)-C(20)	119.5(4)
C(22)-C(23)-C(24)	59.7(4)
C(22)-C(24)-C(23)	59.7(4)
O(7)-C(25)-O(8)	125.0(5)
O(7)-C(25)-C(26)	118.2(4)
O(8)-C(25)-C(26)	116.7(5)
C(39)-C(26)-C(33)	111.9(4)
C(39)-C(26)-C(27)	110.0(4)
C(33)-C(26)-C(27)	108.9(4)
C(39)-C(26)-C(25)	108.8(4)
C(33)-C(26)-C(25)	105.6(4)
C(27)-C(26)-C(25)	111.6(4)
C(32)-C(27)-C(28)	117.3(4)
C(32)-C(27)-C(26)	122.7(4)
C(28)-C(27)-C(26)	119.6(4)
C(29)-C(28)-C(27)	120.8(4)
C(28)-C(29)-C(30)	121.8(5)
C(29)-C(30)-C(31)	118.3(5)
C(32)-C(31)-C(30)	120.7(5)
C(31)-C(32)-C(27)	121.1(5)
C(34)-C(33)-C(38)	118.3(4)
C(34)-C(33)-C(26)	122.1(4)

---

C(38)-C(33)-C(26)	119.6(4)
C(33)-C(34)-C(35)	120.3(4)
C(36)-C(35)-C(34)	120.5(4)
C(37)-C(36)-C(35)	118.8(5)
C(38)-C(37)-C(36)	121.3(6)
C(37)-C(38)-C(33)	120.8(4)
C(40)-C(39)-C(44)	118.9(4)
C(40)-C(39)-C(26)	122.5(5)
C(44)-C(39)-C(26)	118.6(4)
C(39)-C(40)-C(41)	120.6(6)
C(42)-C(41)-C(40)	119.7(6)
C(43)-C(42)-C(41)	120.8(5)
C(42)-C(43)-C(44)	120.7(6)
C(39)-C(44)-C(43)	119.2(5)
O(6)-C(45)-O(5)	126.4(5)
O(6)-C(45)-C(46)	118.2(4)
O(5)-C(45)-C(46)	115.3(5)
C(59)-C(46)-C(53)	115.0(4)
C(59)-C(46)-C(47)	102.8(4)
C(53)-C(46)-C(47)	113.0(4)
C(59)-C(46)-C(45)	111.5(4)
C(53)-C(46)-C(45)	101.4(4)
C(47)-C(46)-C(45)	113.6(4)

---

C(52)-C(47)-C(48)	118.3(4)
C(52)-C(47)-C(46)	121.0(4)
C(48)-C(47)-C(46)	120.1(4)
C(47)-C(48)-C(49)	119.8(4)
C(50)-C(49)-C(48)	121.4(4)
C(49)-C(50)-C(51)	119.2(4)
C(50)-C(51)-C(52)	120.8(4)
C(47)-C(52)-C(51)	120.6(4)
C(58)-C(53)-C(54)	118.1(4)
C(58)-C(53)-C(46)	122.4(4)
C(54)-C(53)-C(46)	119.1(4)
C(53)-C(54)-C(55)	121.1(4)
C(56)-C(55)-C(54)	120.9(5)
C(55)-C(56)-C(57)	118.6(5)
C(56)-C(57)-C(58)	120.9(5)
C(53)-C(58)-C(57)	120.3(5)
C(60)-C(59)-C(64)	118.6(5)
C(60)-C(59)-C(46)	120.3(4)
C(64)-C(59)-C(46)	120.5(4)
C(59)-C(60)-C(61)	120.3(5)
C(62)-C(61)-C(60)	120.2(5)
C(63)-C(62)-C(61)	119.9(5)
C(62)-C(63)-C(64)	120.7(5)

---

C(63)-C(64)-C(59)	120.3(5)
O(9)-C(65)-C(67)	121.0(7)
O(9)-C(65)-C(66)	120.1(5)
C(67)-C(65)-C(66)	117.9(7)
O(9)-C(65)-C(67A)	118.3(5)
C(67)-C(65)-C(67A)	21.6(6)
C(66)-C(65)-C(67A)	120.1(6)
O(10)-C(68)-C(69)	122.4(4)
O(10)-C(68)-C(70)	119.3(4)
C(69)-C(68)-C(70)	118.3(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4:** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **146**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

---

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Rh(1)	10(1)	12(1)	10(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
Rh(2)	10(1)	11(1)	9(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
N(1)	20(2)	24(2)	18(2)	9(2)	8(2)	2(2)
N(2)	21(2)	17(2)	15(2)	-3(2)	8(2)	-5(2)
O(1)	14(2)	16(2)	17(2)	4(2)	7(2)	0(2)
O(2)	15(2)	19(2)	15(2)	3(2)	4(2)	3(2)
O(3)	13(2)	24(2)	17(2)	-4(2)	3(2)	-2(2)

---

---

O(4)	17(2)	20(2)	13(2)	-4(2)	8(2)	-4(2)
O(5)	14(2)	17(2)	19(2)	-5(2)	2(2)	1(2)
O(6)	10(2)	19(2)	18(2)	-6(2)	2(2)	-3(2)
O(7)	16(2)	15(2)	15(2)	6(2)	5(2)	-1(2)
O(8)	15(2)	16(2)	21(2)	5(2)	4(2)	0(2)
O(9)	17(2)	29(3)	33(2)	-3(2)	10(1)	-2(2)
O(10)	16(2)	33(3)	23(2)	-3(1)	6(1)	2(1)
C(1)	13(3)	11(3)	16(3)	-5(2)	0(2)	1(2)
C(2)	18(3)	7(2)	13(2)	-4(2)	5(2)	-4(2)
C(3)	28(3)	15(3)	20(3)	0(2)	7(2)	-7(2)
C(4)	18(3)	20(3)	29(3)	-3(3)	3(3)	-4(2)
C(5)	25(3)	22(3)	16(2)	1(2)	-7(2)	2(2)
C(6)	21(2)	22(3)	13(2)	1(2)	7(2)	5(2)
C(7)	16(3)	10(2)	19(3)	-6(2)	1(2)	-2(2)
C(8)	21(2)	17(3)	12(2)	1(2)	5(2)	4(2)
C(9)	32(3)	27(3)	28(3)	3(2)	8(2)	-1(2)
C(10)	15(2)	26(3)	18(2)	-3(2)	3(2)	3(2)
C(11)	26(3)	24(3)	33(3)	-3(2)	5(2)	0(2)
C(12)	24(3)	24(3)	22(3)	-4(2)	9(2)	1(2)
C(13)	21(3)	11(3)	17(3)	3(2)	9(2)	1(2)
C(14)	22(3)	8(2)	14(3)	3(2)	3(2)	0(2)
C(15)	23(2)	18(3)	12(2)	-1(2)	3(2)	-3(2)
C(16)	20(2)	24(3)	24(3)	-8(2)	7(2)	-7(2)

---

C(17)	31(3)	23(3)	24(3)	-7(2)	-4(2)	-2(2)
C(18)	29(3)	23(3)	9(2)	-5(2)	4(2)	0(2)
C(19)	24(3)	15(3)	7(2)	3(2)	1(2)	5(2)
C(20)	19(2)	19(3)	15(2)	-2(2)	9(2)	-1(2)
C(21)	27(3)	35(3)	30(3)	2(2)	8(2)	6(2)
C(22)	32(3)	26(3)	17(3)	0(2)	14(2)	1(2)
C(23)	50(3)	25(2)	43(3)	7(4)	19(2)	-2(4)
C(24)	43(3)	40(3)	30(3)	15(3)	13(3)	16(3)
C(25)	14(3)	12(3)	13(3)	-4(2)	3(2)	-2(2)
C(26)	16(3)	12(3)	13(3)	3(2)	3(2)	-1(2)
C(27)	18(2)	15(2)	18(2)	-3(2)	-3(2)	1(2)
C(28)	37(3)	20(3)	18(3)	4(2)	1(2)	3(2)
C(29)	55(3)	16(3)	20(3)	-1(2)	-6(2)	8(2)
C(30)	49(3)	26(3)	28(3)	-10(2)	-6(2)	19(3)
C(31)	36(3)	24(3)	44(4)	-3(3)	15(3)	9(2)
C(32)	30(3)	19(3)	26(3)	-1(2)	10(2)	-2(2)
C(33)	24(2)	13(2)	11(2)	3(2)	5(2)	3(2)
C(34)	23(2)	18(3)	20(2)	-2(2)	0(2)	9(2)
C(35)	23(3)	33(3)	24(3)	-5(2)	-6(2)	10(2)
C(36)	28(3)	25(3)	17(2)	-6(2)	-2(2)	0(2)
C(37)	34(2)	21(2)	16(2)	-1(3)	6(2)	6(3)
C(38)	23(2)	16(2)	15(2)	0(2)	2(2)	5(2)
C(39)	29(3)	14(3)	28(3)	11(2)	14(2)	8(2)

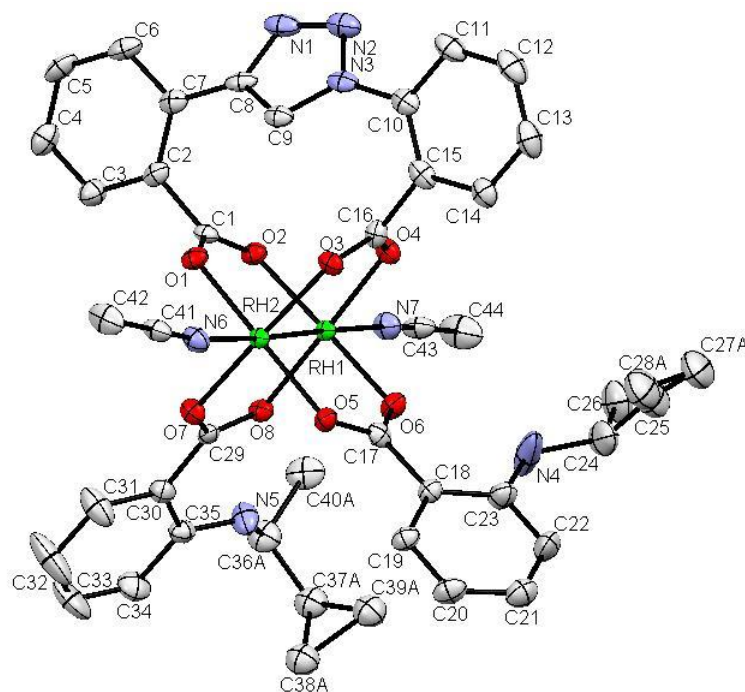
---

C(40)	48(3)	21(3)	35(3)	11(2)	27(3)	10(2)
C(41)	57(3)	34(3)	47(3)	14(3)	31(3)	6(3)
C(42)	37(3)	38(3)	63(3)	26(3)	29(3)	14(2)
C(43)	30(3)	38(3)	70(4)	22(3)	-2(3)	-3(2)
C(44)	28(3)	23(3)	42(3)	17(2)	1(2)	-4(2)
C(45)	19(3)	13(3)	10(3)	2(2)	-1(2)	8(2)
C(46)	16(2)	11(3)	15(3)	0(2)	-4(2)	1(2)
C(47)	12(2)	16(3)	4(2)	0(2)	-3(2)	3(2)
C(48)	27(3)	10(3)	24(3)	-6(2)	10(2)	0(2)
C(49)	26(3)	22(3)	27(3)	-1(2)	13(2)	-3(2)
C(50)	23(3)	32(3)	28(3)	-7(2)	8(2)	3(2)
C(51)	28(3)	21(3)	26(3)	-9(2)	4(2)	10(2)
C(52)	18(2)	15(2)	20(2)	-2(2)	-3(2)	3(2)
C(53)	26(2)	14(2)	13(2)	-2(2)	-1(2)	-1(2)
C(54)	28(3)	18(3)	24(3)	-5(2)	-5(2)	-2(2)
C(55)	56(4)	23(3)	21(3)	5(2)	-12(3)	8(3)
C(56)	75(4)	22(3)	20(3)	3(2)	-5(3)	-16(3)
C(57)	47(3)	31(3)	23(3)	0(2)	5(2)	-25(3)
C(58)	28(3)	24(3)	19(3)	1(2)	-2(2)	-5(2)
C(59)	15(2)	23(3)	9(2)	-1(2)	4(2)	6(2)
C(60)	18(3)	25(3)	24(3)	-5(3)	-6(2)	-7(2)
C(61)	27(3)	45(4)	23(3)	-9(2)	-6(2)	-4(2)
C(62)	22(3)	56(4)	17(3)	2(3)	-4(2)	8(3)



C(63)	28(3)	35(3)	21(3)	6(2)	1(2)	9(2)
C(64)	22(2)	22(3)	21(3)	1(2)	2(2)	0(2)
C(65)	16(2)	47(3)	21(2)	6(2)	2(2)	-3(2)
C(66)	21(2)	63(4)	25(2)	4(3)	10(2)	-3(3)
C(67)	37(3)	44(3)	38(3)	4(3)	4(3)	-4(2)
C(67A)	24(4)	45(3)	29(5)	-3(4)	0(4)	-15(3)
C(68)	20(2)	39(4)	10(2)	2(2)	-2(2)	5(2)
C(69)	34(3)	34(3)	61(4)	-10(3)	16(3)	1(3)
C(70)	14(2)	47(5)	27(3)	0(2)	9(2)	2(2)

### 2.2.3 Daten zur Kristallstrukturanalyse des Komplexes 147



**Table 1:** Crystal data and structure refinement for **147**.

Identification code	nusser8
Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>43</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub> Rh <sub>2</sub>

---

Formula weight	1003.67
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.0248(6) Å $\alpha = 76.265(5)^\circ$ . b = 10.7748(7) Å $\beta = 81.405(5)^\circ$ . c = 21.3391(11) Å $\gamma = 73.248(6)^\circ$ .
Volume	2135.9(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.561 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.834 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1020
Crystal size	0.22 x 0.20 x 0.19 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.30 to 25.00°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	16069
Independent reflections	7503 [R(int) = 0.0410]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8576 and 0.8377
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7503 / 221 / 640

---

Goodness-of-fit on $F^2$	1.293
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1051
R indices (all data)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1081
Largest diff. peak and hole	0.663 and -0.787 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **147**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

---

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Rh(1)	3325(1)	3101(1)	7628(1)	15(1)
Rh(2)	5590(1)	2850(1)	7964(1)	15(1)
O(1)	5606(3)	942(3)	8383(2)	22(1)
O(2)	3513(3)	1141(3)	8035(2)	21(1)
O(3)	4547(3)	3489(3)	8790(2)	20(1)
O(4)	2441(3)	3578(3)	8498(2)	22(1)
O(5)	5468(3)	4757(3)	7502(2)	20(1)
O(6)	3274(3)	5033(3)	7260(2)	23(1)
O(7)	6457(3)	2228(3)	7123(2)	21(1)
N(1)	2165(5)	-242(5)	10041(2)	32(1)
N(2)	1663(5)	879(5)	10238(2)	31(1)
N(4)	1702(5)	7517(5)	7036(4)	69(2)
N(5)	4176(5)	2799(5)	5525(2)	35(1)
N(6)	7686(4)	2544(4)	8323(2)	25(1)

---

---

N(7)	1244(4)	3348(4)	7294(2)	27(1)
C(1)	4579(5)	512(5)	8333(2)	18(1)
C(2)	4679(5)	-905(5)	8667(2)	22(1)
C(3)	5335(6)	-1890(5)	8324(3)	28(1)
C(4)	5451(6)	-3216(5)	8615(3)	31(1)
C(5)	4937(6)	-3532(5)	9254(3)	30(1)
C(6)	4267(6)	-2552(5)	9601(3)	27(1)
C(7)	4123(5)	-1224(5)	9309(2)	24(1)
O(8)	4320(3)	2629(3)	6779(2)	20(1)
N(3)	2559(5)	1659(5)	9986(2)	24(1)
C(8A)	2559(5)	1659(5)	9986(2)	24(1)
C(8)	3386(5)	-203(5)	9657(2)	23(1)
N(3A)	3386(5)	-203(5)	9657(2)	23(1)
C(9)	3641(5)	983(5)	9631(2)	23(1)
C(10)	2231(5)	3016(5)	10050(2)	24(1)
C(11)	1562(6)	3372(6)	10630(3)	31(1)
C(12)	1202(6)	4687(6)	10685(3)	37(1)
C(13)	1490(6)	5640(6)	10164(3)	36(1)
C(14)	2165(5)	5292(5)	9587(3)	27(1)
C(15)	2547(5)	3984(5)	9529(2)	23(1)
C(16)	3238(5)	3650(5)	8889(2)	20(1)
C(17)	4339(5)	5461(5)	7266(2)	21(1)
C(18)	4245(5)	6875(5)	6975(2)	21(1)

---

C(19)	5491(5)	7256(5)	6792(2)	24(1)
C(20)	5495(6)	8556(5)	6536(3)	30(1)
C(21)	4222(6)	9509(6)	6492(3)	34(1)
C(22)	2993(6)	9162(5)	6679(3)	38(2)
C(23)	2949(6)	7844(5)	6902(3)	31(1)
C(24)	339(6)	8406(7)	7158(3)	48(2)
C(25)	100(20)	9134(19)	7784(9)	60(3)
C(26)	-810(30)	7890(20)	7197(10)	50(3)
C(27)	-623(13)	6936(14)	6741(7)	49(3)
C(28)	-780(13)	6537(14)	7457(7)	49(3)
C(25A)	-790(20)	7780(30)	6993(10)	48(3)
C(26A)	228(19)	8358(18)	7827(8)	56(3)
C(27A)	-774(17)	9545(15)	8031(8)	58(3)
C(28A)	790(17)	9239(16)	8058(8)	58(3)
C(29)	5658(5)	2285(4)	6700(2)	18(1)
C(30)	6320(5)	1917(5)	6078(3)	23(1)
C(31)	7750(6)	1298(7)	6036(3)	42(2)
C(32)	8468(7)	928(9)	5483(4)	66(2)
C(33)	7738(7)	1245(8)	4931(3)	54(2)
C(34)	6355(6)	1833(6)	4947(3)	36(1)
C(35)	5576(5)	2192(5)	5519(2)	24(1)
C(36)	3536(13)	3340(13)	4913(6)	33(2)
C(37)	2010(12)	3506(13)	5097(6)	36(2)

---

C(38)	1487(17)	2301(16)	5312(8)	40(2)
C(39)	1144(13)	3195(13)	4671(6)	41(2)
C(40)	3810(20)	4640(20)	4509(9)	40(3)
C(36A)	3112(13)	2770(13)	5079(6)	34(2)
C(37A)	2816(12)	4051(12)	4587(6)	36(2)
C(38A)	3940(20)	4780(20)	4360(9)	37(2)
C(39A)	2637(13)	5325(12)	4795(6)	38(2)
C(40A)	1711(14)	2585(15)	5464(7)	36(2)
C(41)	8717(5)	2166(5)	8553(2)	25(1)
C(42)	10060(5)	1672(7)	8842(3)	37(2)
C(43)	199(6)	3523(5)	7095(3)	27(1)
C(44)	-1133(6)	3784(8)	6825(3)	48(2)

---

**Table 3:** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **147**.

---

Rh(1)-O(6)	2.031(3)
Rh(1)-O(8)	2.036(3)
Rh(1)-O(4)	2.047(3)
Rh(1)-O(2)	2.049(3)
Rh(1)-N(7)	2.228(4)
Rh(1)-Rh(2)	2.4048(5)
Rh(2)-O(1)	2.034(3)
Rh(2)-O(5)	2.035(3)
Rh(2)-O(7)	2.049(3)

---

Rh(2)-O(3)	2.069(3)
Rh(2)-N(6)	2.252(4)
O(1)-C(1)	1.271(6)
O(2)-C(1)	1.259(6)
O(3)-C(16)	1.265(6)
O(4)-C(16)	1.269(6)
O(5)-C(17)	1.267(6)
O(6)-C(17)	1.281(6)
O(7)-C(29)	1.272(6)
N(1)-N(2)	1.310(7)
N(1)-C(8)	1.373(6)
N(2)-N(3)	1.371(6)
N(4)-C(23)	1.367(7)
N(4)-C(24)	1.452(8)
N(5)-C(35)	1.366(7)
N(5)-C(36)	1.459(12)
N(5)-C(36A)	1.543(12)
N(6)-C(41)	1.135(6)
N(7)-C(43)	1.138(7)
C(1)-C(2)	1.505(7)
C(2)-C(3)	1.384(8)
C(2)-C(7)	1.402(7)
C(3)-C(4)	1.394(7)

---

C(4)-C(5)	1.383(8)
C(5)-C(6)	1.389(8)
C(6)-C(7)	1.393(7)
C(7)-C(8)	1.437(7)
O(8)-C(29)	1.281(6)
N(3)-C(9)	1.357(7)
N(3)-C(10)	1.438(7)
C(8)-C(9)	1.361(7)
C(10)-C(15)	1.399(7)
C(10)-C(11)	1.399(7)
C(11)-C(12)	1.388(8)
C(12)-C(13)	1.382(9)
C(13)-C(14)	1.392(8)
C(14)-C(15)	1.379(7)
C(15)-C(16)	1.511(7)
C(17)-C(18)	1.483(7)
C(18)-C(19)	1.399(7)
C(18)-C(23)	1.416(7)
C(19)-C(20)	1.378(7)
C(20)-C(21)	1.388(8)
C(21)-C(22)	1.366(8)
C(22)-C(23)	1.397(8)
C(24)-C(26)	1.40(3)



---

C(24)-C(26A)	1.404(18)
C(24)-C(25A)	1.59(2)
C(24)-C(25)	1.658(18)
C(26)-C(28)	1.42(3)
C(26)-C(27)	1.53(3)
C(27)-C(28)	1.48(2)
C(26A)-C(28A)	1.44(3)
C(26A)-C(27A)	1.49(2)
C(27A)-C(28A)	1.51(2)
C(29)-C(30)	1.481(7)
C(30)-C(31)	1.395(8)
C(30)-C(35)	1.428(7)
C(31)-C(32)	1.369(9)
C(32)-C(33)	1.401(10)
C(33)-C(34)	1.346(9)
C(34)-C(35)	1.418(8)
C(36)-C(37)	1.490(17)
C(36)-C(40)	1.54(2)
C(37)-C(38)	1.49(2)
C(37)-C(39)	1.496(16)
C(38)-C(39)	1.498(19)
C(36A)-C(37A)	1.505(17)
C(36A)-C(40A)	1.558(18)

---

C(37A)-C(39A)	1.496(17)
C(37A)-C(38A)	1.51(2)
C(38A)-C(39A)	1.54(2)
C(41)-C(42)	1.469(7)
C(43)-C(44)	1.460(7)
O(6)-Rh(1)-O(8)	89.80(14)
O(6)-Rh(1)-O(4)	89.60(14)
O(8)-Rh(1)-O(4)	176.45(13)
O(6)-Rh(1)-O(2)	175.43(13)
O(8)-Rh(1)-O(2)	90.89(13)
O(4)-Rh(1)-O(2)	89.43(14)
O(6)-Rh(1)-N(7)	92.37(15)
O(8)-Rh(1)-N(7)	91.39(15)
O(4)-Rh(1)-N(7)	92.13(15)
O(2)-Rh(1)-N(7)	92.12(15)
O(6)-Rh(1)-Rh(2)	86.98(9)
O(8)-Rh(1)-Rh(2)	87.49(9)
O(4)-Rh(1)-Rh(2)	88.98(9)
O(2)-Rh(1)-Rh(2)	88.54(9)
N(7)-Rh(1)-Rh(2)	178.71(12)
O(1)-Rh(2)-O(5)	175.71(13)
O(1)-Rh(2)-O(7)	88.40(14)

---

O(5)-Rh(2)-O(7)	89.82(14)
O(1)-Rh(2)-O(3)	91.18(14)
O(5)-Rh(2)-O(3)	90.26(13)
O(7)-Rh(2)-O(3)	175.03(12)
O(1)-Rh(2)-N(6)	90.17(15)
O(5)-Rh(2)-N(6)	93.83(15)
O(7)-Rh(2)-N(6)	93.27(14)
O(3)-Rh(2)-N(6)	91.68(14)
O(1)-Rh(2)-Rh(1)	87.47(9)
O(5)-Rh(2)-Rh(1)	88.56(9)
O(7)-Rh(2)-Rh(1)	88.19(9)
O(3)-Rh(2)-Rh(1)	86.85(9)
N(6)-Rh(2)-Rh(1)	177.20(11)
C(1)-O(1)-Rh(2)	119.3(3)
C(1)-O(2)-Rh(1)	117.6(3)
C(16)-O(3)-Rh(2)	119.3(3)
C(16)-O(4)-Rh(1)	118.2(3)
C(17)-O(5)-Rh(2)	119.0(3)
C(17)-O(6)-Rh(1)	120.6(3)
C(29)-O(7)-Rh(2)	119.1(3)
N(2)-N(1)-C(8)	108.8(4)
N(1)-N(2)-N(3)	108.0(4)
C(23)-N(4)-C(24)	126.2(6)

---

C(35)-N(5)-C(36)	119.5(7)
C(35)-N(5)-C(36A)	129.0(6)
C(36)-N(5)-C(36A)	31.8(6)
C(41)-N(6)-Rh(2)	167.5(4)
C(43)-N(7)-Rh(1)	176.3(4)
O(2)-C(1)-O(1)	127.0(4)
O(2)-C(1)-C(2)	117.8(4)
O(1)-C(1)-C(2)	115.3(4)
C(3)-C(2)-C(7)	120.6(5)
C(3)-C(2)-C(1)	118.4(5)
C(7)-C(2)-C(1)	121.0(5)
C(2)-C(3)-C(4)	120.2(5)
C(5)-C(4)-C(3)	119.1(5)
C(4)-C(5)-C(6)	121.1(5)
C(5)-C(6)-C(7)	120.0(5)
C(6)-C(7)-C(2)	118.8(5)
C(6)-C(7)-C(8)	120.3(5)
C(2)-C(7)-C(8)	120.9(4)
C(29)-O(8)-Rh(1)	120.4(3)
C(9)-N(3)-N(2)	108.8(5)
C(9)-N(3)-C(10)	128.9(5)
N(2)-N(3)-C(10)	122.0(5)
C(9)-C(8)-N(1)	108.0(5)

---

C(9)-C(8)-C(7)	128.9(5)
N(1)-C(8)-C(7)	122.8(4)
N(3)-C(9)-C(8)	106.4(5)
C(15)-C(10)-C(11)	120.0(5)
C(15)-C(10)-N(3)	120.3(5)
C(11)-C(10)-N(3)	119.7(5)
C(12)-C(11)-C(10)	119.9(6)
C(13)-C(12)-C(11)	119.7(5)
C(12)-C(13)-C(14)	120.7(6)
C(15)-C(14)-C(13)	120.1(5)
C(14)-C(15)-C(10)	119.7(5)
C(14)-C(15)-C(16)	118.5(5)
C(10)-C(15)-C(16)	121.7(5)
O(3)-C(16)-O(4)	126.2(5)
O(3)-C(16)-C(15)	117.2(4)
O(4)-C(16)-C(15)	116.5(4)
O(5)-C(17)-O(6)	124.4(4)
O(5)-C(17)-C(18)	117.8(4)
O(6)-C(17)-C(18)	117.9(4)
C(19)-C(18)-C(23)	119.5(5)
C(19)-C(18)-C(17)	118.1(4)
C(23)-C(18)-C(17)	122.4(5)
C(20)-C(19)-C(18)	121.7(5)

---

C(19)-C(20)-C(21)	118.4(5)
C(22)-C(21)-C(20)	120.8(5)
C(21)-C(22)-C(23)	122.2(5)
N(4)-C(23)-C(22)	120.9(5)
N(4)-C(23)-C(18)	121.9(5)
C(22)-C(23)-C(18)	117.2(5)
C(26)-C(24)-C(26A)	93.7(12)
C(26)-C(24)-N(4)	115.7(11)
C(26A)-C(24)-N(4)	103.9(9)
C(26)-C(24)-C(25A)	16.7(13)
C(26A)-C(24)-C(25A)	110.0(12)
N(4)-C(24)-C(25A)	106.7(10)
C(26)-C(24)-C(25)	106.6(12)
C(26A)-C(24)-C(25)	28.5(8)
N(4)-C(24)-C(25)	117.8(9)
C(25A)-C(24)-C(25)	122.8(11)
C(24)-C(26)-C(28)	123.8(18)
C(24)-C(26)-C(27)	114.0(16)
C(28)-C(26)-C(27)	60.1(12)
C(28)-C(27)-C(26)	56.3(12)
C(26)-C(28)-C(27)	63.6(11)
C(24)-C(26A)-C(28A)	119.0(15)
C(24)-C(26A)-C(27A)	113.9(13)

---

C(28A)-C(26A)-C(27A) 62.1(12)

C(26A)-C(27A)-C(28A) 57.2(11)

C(26A)-C(28A)-C(27A) 60.7(12)

O(7)-C(29)-O(8) 124.4(4)

O(7)-C(29)-C(30) 117.8(4)

O(8)-C(29)-C(30) 117.8(4)

C(31)-C(30)-C(35) 118.7(5)

C(31)-C(30)-C(29) 117.9(5)

C(35)-C(30)-C(29) 123.3(5)

C(32)-C(31)-C(30) 122.8(6)

C(31)-C(32)-C(33) 118.0(6)

C(34)-C(33)-C(32) 121.5(6)

C(33)-C(34)-C(35) 121.7(6)

N(5)-C(35)-C(34) 120.9(5)

N(5)-C(35)-C(30) 121.8(5)

C(34)-C(35)-C(30) 117.2(5)

N(5)-C(36)-C(37) 104.5(9)

N(5)-C(36)-C(40) 117.4(13)

C(37)-C(36)-C(40) 110.5(13)

C(38)-C(37)-C(36) 118.5(12)

C(38)-C(37)-C(39) 60.3(9)

C(36)-C(37)-C(39) 119.6(11)

C(37)-C(38)-C(39) 60.2(9)

---

C(37)-C(39)-C(38)	59.5(9)
C(37A)-C(36A)-N(5)	109.0(10)
C(37A)-C(36A)-C(40A)	109.0(10)
N(5)-C(36A)-C(40A)	112.0(9)
C(39A)-C(37A)-C(36A)	119.3(10)
C(39A)-C(37A)-C(38A)	61.6(11)
C(36A)-C(37A)-C(38A)	119.7(12)
C(37A)-C(38A)-C(39A)	58.9(9)
C(37A)-C(39A)-C(38A)	59.5(10)
N(6)-C(41)-C(42)	179.2(6)
N(7)-C(43)-C(44)	178.2(6)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Table 4:** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **147**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

---

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	12(1)	18(1)	15(1)	-1(1)	-3(1)	-5(1)
Rh(2)	12(1)	19(1)	14(1)	-1(1)	-3(1)	-4(1)
O(1)	21(2)	24(2)	20(2)	2(1)	-7(1)	-7(2)
O(2)	21(2)	22(2)	19(2)	-1(1)	-4(1)	-7(2)
O(3)	15(2)	28(2)	19(2)	-5(1)	-2(1)	-7(1)
O(4)	17(2)	30(2)	21(2)	-9(2)	-2(1)	-6(2)

---



---

O(5)	16(2)	20(2)	23(2)	-1(1)	-4(1)	-5(1)
O(6)	18(2)	22(2)	29(2)	0(2)	-8(1)	-7(2)
O(7)	15(2)	28(2)	21(2)	-7(2)	-4(1)	-7(2)
N(1)	29(3)	49(3)	19(2)	3(2)	-6(2)	-18(2)
N(2)	27(2)	46(3)	22(3)	-1(2)	-3(2)	-16(2)
N(4)	23(3)	27(3)	135(6)	14(3)	6(3)	-2(2)
N(5)	33(3)	43(3)	23(3)	-9(2)	-11(2)	6(2)
N(6)	19(2)	34(3)	24(2)	-7(2)	-1(2)	-7(2)
N(7)	20(2)	34(3)	28(3)	-2(2)	-5(2)	-9(2)
C(1)	19(3)	25(3)	11(2)	-2(2)	0(2)	-8(2)
C(2)	19(3)	23(3)	24(3)	1(2)	-8(2)	-8(2)
C(3)	33(3)	26(3)	25(3)	-3(2)	-4(2)	-8(2)
C(4)	35(3)	23(3)	37(3)	-6(2)	-12(3)	-8(2)
C(5)	38(3)	19(3)	35(3)	6(2)	-15(3)	-15(2)
C(6)	29(3)	30(3)	24(3)	7(2)	-11(2)	-17(2)
C(7)	21(3)	30(3)	21(3)	0(2)	-7(2)	-9(2)
O(8)	18(2)	24(2)	17(2)	-2(1)	-4(1)	-6(2)
N(3)	21(2)	37(3)	13(2)	0(2)	-6(2)	-11(2)
C(8A)	21(2)	37(3)	13(2)	0(2)	-6(2)	-11(2)
C(8)	24(2)	32(3)	14(2)	5(2)	-8(2)	-15(2)
N(3A)	24(2)	32(3)	14(2)	5(2)	-8(2)	-15(2)
C(9)	20(3)	32(3)	16(3)	0(2)	-5(2)	-10(2)
C(10)	17(3)	37(3)	19(3)	-6(2)	-7(2)	-6(2)

---

C(11)	26(3)	49(4)	22(3)	-14(3)	0(2)	-12(3)
C(12)	31(3)	53(4)	31(3)	-24(3)	0(2)	-8(3)
C(13)	29(3)	41(3)	43(4)	-25(3)	-2(3)	-4(3)
C(14)	20(3)	33(3)	28(3)	-10(2)	-3(2)	-6(2)
C(15)	14(2)	38(3)	22(3)	-14(2)	-4(2)	-8(2)
C(16)	18(3)	19(2)	26(3)	-6(2)	-7(2)	-4(2)
C(17)	23(3)	22(3)	20(3)	-10(2)	0(2)	-7(2)
C(18)	20(3)	21(2)	21(3)	-3(2)	-5(2)	-6(2)
C(19)	25(3)	24(3)	23(3)	0(2)	-7(2)	-9(2)
C(20)	33(3)	30(3)	31(3)	0(2)	-7(2)	-17(3)
C(21)	42(4)	28(3)	34(3)	-2(2)	-5(3)	-12(3)
C(22)	35(3)	22(3)	48(4)	2(3)	1(3)	-2(3)
C(23)	25(3)	27(3)	37(3)	2(2)	-2(2)	-9(2)
C(24)	23(3)	51(4)	55(4)	2(3)	-1(3)	0(3)
C(25)	62(7)	63(7)	51(6)	-25(7)	6(5)	-5(7)
C(26)	26(4)	57(5)	65(7)	-17(5)	-6(5)	-2(4)
C(27)	26(4)	57(5)	64(7)	-17(5)	-7(5)	-3(4)
C(28)	24(4)	56(5)	64(7)	-16(5)	-6(4)	-3(4)
C(25A)	23(4)	59(6)	64(8)	-23(6)	-10(6)	-2(5)
C(26A)	62(6)	53(6)	47(5)	-20(5)	7(4)	-2(6)
C(27A)	63(6)	54(6)	48(6)	-20(5)	9(4)	-2(6)
C(28A)	64(6)	58(6)	48(6)	-22(5)	4(4)	-3(6)
C(29)	18(3)	15(2)	18(3)	2(2)	-2(2)	-5(2)

---

C(30)	22(3)	24(3)	24(3)	-5(2)	-2(2)	-8(2)
C(31)	24(3)	70(5)	37(4)	-31(3)	-2(3)	-7(3)
C(32)	23(3)	127(7)	64(5)	-69(5)	9(3)	-15(4)
C(33)	42(4)	86(6)	42(4)	-40(4)	16(3)	-16(4)
C(34)	43(4)	43(3)	23(3)	-12(3)	-1(3)	-10(3)
C(35)	29(3)	24(3)	18(3)	-4(2)	-1(2)	-8(2)
C(36)	31(3)	43(4)	28(4)	-7(3)	-10(3)	-10(3)
C(37)	32(3)	48(3)	32(3)	-8(3)	-11(3)	-12(3)
C(38)	35(4)	53(4)	36(4)	-9(4)	-9(3)	-16(3)
C(39)	35(4)	57(4)	35(4)	-12(3)	-12(3)	-14(3)
C(40)	38(4)	46(5)	34(6)	-4(4)	-5(4)	-11(4)
C(36A)	31(3)	44(4)	29(3)	-7(3)	-11(3)	-11(3)
C(37A)	34(3)	43(3)	31(3)	-7(3)	-8(3)	-11(2)
C(38A)	37(4)	43(4)	33(5)	-7(4)	-6(3)	-11(3)
C(39A)	37(4)	43(4)	34(4)	-7(3)	-7(3)	-10(3)
C(40A)	32(4)	52(5)	32(5)	-3(4)	-18(4)	-20(4)
C(41)	19(3)	40(3)	16(3)	-2(2)	-1(2)	-10(2)
C(42)	17(3)	67(4)	27(3)	-4(3)	-10(2)	-10(3)
C(43)	26(3)	36(3)	21(3)	2(2)	-3(2)	-16(2)
C(44)	24(3)	84(5)	36(4)	1(3)	-14(3)	-21(3)

---

### 3. Literaturverzeichnis

- [1] a) W. R. Gutekunst, P. S. Baran, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1976-1991; b) T. Newhouse, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3362-3374; c) H. M. L. Davies, J. Hansen, in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., **2010**, 163-226; d) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2009**, *110*, 624-655; e) A. J. Young, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14090-14091; f) R. G. Bergman, *Nature* **2007**, *446*, 391-393; g) K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67-72; h) G. Dyker, *Handbook of C-H Transformations*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; i) D. Kalyani, N. R. Deprez, L. V. Desai, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7330-7331; j) H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861-2904; k) F. Kakiuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077-1101; l) V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731-1770; m) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507-514; n) R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2437-2450; o) G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1698-1712; p) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879-2932; q) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154-162; r) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403-424.
- [2] a) H. M. L. Davies, A. R. Dick, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *292*, 303-345; b) G. Maas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8186-8195; c) H. M. L. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6422-6425; d) P. A. Evans, *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; e) M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds: From Cyclopropanes to Ylides*, Wiley-VCH, New York, **1998**; f) T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091-1160; g) F. Z. Dorwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1990**; h) M. Regitz, G. Mass, *Aliphatic Diazo Compounds - Properties and Synthesis*, Academic Press, New York, **1986**.
- [3] a) Y. Liang, H. Zhou, Z.-X. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17783-17785; b) M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3379-3394; c) J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, M. Roldán, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 731-733; d) W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1088-1093; e) R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005-6008.

- [4] a) M. Grohmann, G. Maas, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12172-12178; b) M. K.-W. Choi, W.-Y. Yu, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1081-1084; c) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S.-B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223-2224.
- [5] a) R. Paulissen, H. Reimlinger, E. Hayez, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 2233-2236.
- [6] a) V. N. G. Lindsay, C. Nicolas, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8972-8981; b) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7041-7095; c) H. Lebel, J.-F. Marcoux, C. Molinaro, A. B. Charette, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 977-1050; d) H. M. L. Davies, E. G. Antoulinakis, *Org. React.* **2001**, *57*, 1-326; e) M. P. Doyle, M. N. Protopopova, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7919-7946.
- [7] a) B. Morandi, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4294-4296; b) H. M. L. Davies, G. H. Lee, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1233-1236; c) Y. Lou, M. Horikawa, R. A. Kloster, N. A. Hawryluk, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8916-8918; d) M. N. Protopopova, M. P. Doyle, P. Müller, D. Ene, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2755-2757.
- [8] a) H. M. L. Davies, D. Morton, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1857-1869; b) M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 704-724.
- [9] a) H. Saito, R. Iwai, T. Uchiyama, M. Miyake, S. Miyairi, *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, *58*, 872-874; b) H. Saito, T. Uchiyama, M. Miyake, M. Anada, S. Hashimoto, T. Takabatake, S. Miyairi, *Heterocycles* **2010**, *81*, 1149-1154; c) M. A. Honey, A. J. Blake, I. B. Campbell, B. D. Judkins, C. J. Moody, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8995-9001; d) J. R. Davies, P. D. Kane, C. J. Moody, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3967-3977; e) R. T. Buck, D. M. Coe, M. J. Drysdale, L. Ferris, D. Haigh, C. J. Moody, N. D. Pearson, J. B. Sanghera, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 791-816; f) K. E. Bashford, A. L. Cooper, P. D. Kane, C. J. Moody, S. Muthusamy, E. Swann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1672-1687; g) S. Kitagaki, M. Kinoshita, M. Takeba, M. Anada, S. Hashimoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 3855-3859; h) H. M. L. Davies, T. Hansen, J. Rutberg, P. R. Bruzinski, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1741-1744.
- [10] a) C. P. Park, A. Nagle, C. H. Yoon, C. Chen, K. W. Jung, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6231-6236; b) C. J. Moody, S. Miah, A. M. Z. Slawin, D. J. Mansfield, I. C. Richards, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 4067-4076; c) P. Manitto, D. Monti, G. Speranza, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 484-485; d) A. J. Anciaux, A. Demonceau, A. F. Noels, A. J. Hubert, R. Warin, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 873-876.

- [11] a) N. Shimada, T. Oohara, J. Krishnamurthi, H. Nambu, S. Hashimoto, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6284-6287; b) Z. Li, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 396-401; c) A. De Angelis, M. T. Taylor, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1101-1105; d) T. Hideyuki, S. Naoyuki, A. Takumi, A. Masahiro, N. Makoto, N. Seiichi, N. Hisanori, H. Shunichi, *Adv. Synth. Cat.* **2007**, *349*, 521-526; e) P. Albert, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1357-1374; f) A. Padwa, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5533-5540; g) G. Mehta, S. Muthusamy, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9477-9504; h) A. Padwa, M. D. Weingarten, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 223-270; i) A. Padwa, K. E. Krumpe, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5385-5453.
- [12] a) K. P. Kornecki, J. F. Berry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 562-568; b) F. Collet, C. Lescot, P. Dauban, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1926-1936; c) F. Collet, R. H. Dodd, P. Dauban, *Chem. Comm.* **2009**, 5061-5074; d) K. W. Fiori, C. G. Espino, B. H. Brodsky, J. Du Bois, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3042-3051; e) M. Kim, J. V. Mulcahy, C. G. Espino, J. Du Bois, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1073-1076; f) C. G. Espino, K. W. Fiori, M. Kim, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15378-15379; g) C. G. Espino, P. M. Wehn, J. Chow, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6935-6936; h) C. G. Espino, J. Du Bois, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 598-600; i) R. Breslow, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6728-6729; j) R. Breslow, S. H. Gellman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1400-1401.
- [13] a) A. F. Trindade, V. André, M. T. Duarte, L. F. Veiros, P. M. P. Gois, C. A. M. Afonso, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 8494-8502; b) L. F. R. Gomes, A. F. Trindade, N. R. Candeias, L. F. Veiros, P. M. P. Gois, C. A. M. Afonso, *Synthesis* **2009**, *20*, 3519-3526; c) L. F. R. Gomes, A. F. Trindade, N. R. Candeias, P. M. P. Gois, C. A. M. Afonso, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7372-7375; d) A. F. Trindade, P. M. P. Gois, L. F. Veiros, V. André, M. T. Duarte, C. A. M. Afonso, S. Caddick, F. G. N. Cloke, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4076-4086; e) P. Gois, A. Trindade, L. Veiros, V. André, M. Duarte, C. Afonso, S. Caddick, F. Cloke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5750-5753.
- [14] a) E. C. McLaughlin, H. Choi, K. Wang, G. Chiou, M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **2008**, *74*, 730-738; b) E. C. McLaughlin, M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4317-4319; c) H. Choi, M. P. Doyle, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5349-5352; d) A. J. Catino, J. M. Nichols, B. J. Nettles, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5648-5649; e) A. J. Catino, J. M. Nichols, H. Choi, S. Gottipamula, M. P. Doyle, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5167-5170;

- f) A. J. Catino, R. E. Forslund, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13622-13623.
- [15] a) Y. Watanabe, T. Washio, N. Shimada, M. Anada, S. Hashimoto, *Chem. Comm.* **2009**, 7294-7296; b) X. Wang, Z. Li, M. P. Doyle, *Chem. Comm.* **2009**, 5612-5614; c) M. Anada, T. Washio, N. Shimada, S. Kitagaki, M. Nakajima, M. Shiro, S. Hashimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2665-2668; d) M. Valenzuela, M. P. Doyle, C. Hedberg, W. Hu, A. Holmstrom, *Synlett* **2004**, *2004*, 2425-2428; e) M. P. Doyle, I. M. Phillips, W. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5366-5367.
- [16] a) O. Robles, S. O. Serna-Saldívar, J. A. Gutiérrez-Urbe, D. Romo, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1394-1397; b) J. M. Joo, B. B. Toure, D. Sames, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4911-4920; c) H. M. L. Davies, J. R. Denton, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3061-3071; d) J. S. Clark, C. A. Baxter, A. G. Dossetter, S. Poigny, J. L. Castro, W. G. Whittingham, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1040-1055; e) H. M. L. Davies, J. R. Manning, *Nature* **2008**, *451*, 417-424; f) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1013-1025; g) T. Kan, Y. Kawamoto, T. Asakawa, T. Furuta, T. Fukuyama, *Org. Lett.* **2007**, *10*, 169-171; h) X. Dai, Z. Wan, R. G. Kerr, H. M. L. Davies, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1895-1900; i) J. C. Rech, M. Yato, D. Duckett, B. Ember, P. V. LoGrasso, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *129*, 490-491; j) W.-J. Liu, Z.-L. Chen, Z.-Y. Chen, W.-H. Hu, *Tetrahedron Asym.* **2005**, *16*, 1693-1698; k) S. J. O'Malley, K. L. Tan, A. Watzke, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13496-13497; l) A. Hinman, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11510-11511; m) H. M. L. Davies, *J. Molec. Catal. A* **2002**, *189*, 125-135.
- [17] E. B. Boyar, S. D. Robinson, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *50*, 109-208.
- [18] a) G. G. Christoph, Y. B. Koh, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1422-1434; b) J. G. Norman, H. J. Kolari, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 791-799.
- [19] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, S. S. Iyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1483-1489.
- [20] a) A. Padwa, D. J. Austin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1797-1815; b) A. Padwa, D. J. Austin, A. T. Price, M. A. Semones, M. P. Doyle, M. N. Protopopova, W. R. Winchester, A. Tran, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8669-8680.
- [21] a) J. r. Hansen, J. Autschbach, H. M. L. Davies, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6555-6563; b) H. M. L. Davies, S. A. Panaro, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4871-4880; c) H. M. L. Davies, L. Mark Hodges, J. J. Matasi, T. Hansen, D. G. Stafford,

- Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4417-4420; d) H. M. L. Davies, *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 463-488.
- [22] a) M. P. Doyle, V. Bagheri, T. J. Wandless, N. K. Harn, D. A. Brinker, C. T. Eagle, K. L. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1906-1912; b) M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919-939; c) M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 348-356; d) M. P. Doyle, J. H. Griffin, V. Bagheri, R. L. Dorow, *Organometallics* **1984**, *3*, 53-61.
- [23] E. Nakamura, N. Yoshikai, M. Yamanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7181-7192.
- [24] a) F. M. Wong, J. Wang, A. C. Hengge, W. Wu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1663-1665; b) M. C. Pirrung, H. Liu, A. T. Morehead, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1014-1023; c) M. C. Pirrung, A. T. Morehead, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8162-8163.
- [25] a) M. P. Doyle, M. Anthony McKervey, *Chem. Comm.* **1997**, 983-990; b) M. Kennedy, M. A. McKervey, A. R. Maguire, G. H. P. Roos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 361-362.
- [26] H. M. L. Davies, P. R. Bruzinski, D. H. Lake, N. Kong, M. J. Fall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6897-6907.
- [27] S.-i. Hashimoto, N. Watanabe, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5173-5174.
- [28] M. P. Doyle, *Aldrichim. Acta* **1996**, *29*, 3-11.
- [29] M. C. Pirrung, J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5987-5990.
- [30] a) J. Seitz, G. Maas, *Chem. Comm.* **2002**, 338-339; b) H. M. L. Davies, N. Kong, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4203-4206; c) D. F. Taber, R. P. Meagley, J. P. Louey, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *239*, 25-28.
- [31] a) H. M. L. Davies, S. A. Panaro, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5287-5290; b) H. M. L. Davies, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1999, 2459-2469.
- [32] H. M. L. Davies, C. Venkataramani, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1403-1406.
- [33] K. W. Fiori, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 562-568.
- [34] F. Thrun, B. Butschke, T. Graening, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4854-4858.
- [35] a) D. T. Boruta, O. Dmitrenko, G. P. A. Yap, J. M. Fox, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1589-1593; b) F. Estevan, P. Lahuerta, J. Lloret, J. Pérez-Prieto, H. Werner, *Organometallics* **2004**, *23*, 1369-1372; c) F. Estevan, P. Krueger, P. Lahuerta, E. Moreno, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001, 105-109; d) D. F. Taber, S. C. Malcolm, K. Bieger, P. Lahuerta, M. Sanaú, S.-E. Stiriba, J. Pérez-Prieto, M. A. Monge, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 860-861; e) F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, S.-E. Stiriba, M. A. Úbeda,



- Organometallics* **1997**, *16*, 880-886; f) N. McCarthy, M. A. McKerverey, T. Ye, M. McCann, E. Murphy, M. P. Doyle, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5983-5986.
- [36] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, D. A. Tocher, J. H. Tocher, *Organometallics* **1985**, *4*, 8-13.
- [37] a) F. Estevan, J. Lloret, M. Sanaú, M. A. Úbeda, *Organometallics* **2006**, *25*, 4977-4984; b) F. Estevan, P. Lahuerta, J. Lloret, M. Sanaú, M. A. Úbeda, J. Vila, *Chem. Comm.* **2004**, 2408-2409; c) M. Barberis, J. Pérez-Prieto, K. Herbst, P. Lahuerta, *Organometallics* **2002**, *21*, 1667-1673; d) F. Estevan, K. Herbst, P. Lahuerta, M. Barberis, J. Pérez-Prieto, *Organometallics* **2001**, *20*, 950-957; e) F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, I. Pereira, S.-E. Stiriba, *Organometallics* **1998**, *17*, 3442-3447.
- [38] H. J. Callot, F. Metz, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4495-4501.
- [39] J. L. Bear, J. Kitchens, M. R. Willcott Iii, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 3479-3486.
- [40] Y. Lou, T. P. Remarchuk, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14223-14230.
- [41] R. A. Weatherhead-Kloster, E. J. Corey, *Org. Lett.* **2005**, *8*, 171-174.
- [42] T. Nagashima, H. M. L. Davies, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1989-1992.
- [43] J. Bickley, R. Bonar-Law, T. McGrath, N. Singh, A. Steiner, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 425-433.
- [44] a) D. Kunz, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43*, 224-230; b) V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 51-68; c) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599; d) R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565-598.
- [45] A. N. Abeywickrema, A. L. J. Beckwith, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2568-2571.
- [46] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [47] S. J. Hays, B. W. Caprathe, J. L. Gilmore, N. Amin, M. R. Emmerling, W. Michael, R. Nadimpalli, R. Nath, K. J. Raser, D. Stafford, D. Watson, K. Wang, J. C. Jaen, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 1060-1067.
- [48] P. L. Feldman, H. Rapoport, *Synthesis* **1986**, *1986*, 735-737.
- [49] S. Quideau, L. Pouységu, A. Ozanne, J. Gagnepain, *Molecules* **2005**, *10*, 201-216.
- [50] Patentanmeldung WO2006/125555 A2, (30. November 2006), Merck Patent GmbH, H.-P. Buchstaller, D. Finsinger, K. Schiemann, U. Emde, F. Zenke, C. Amendt.
- [51] K. Barral, A. D. Moorhouse, J. E. Moses, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1809-1811.
- [52] M. Uyanik, M. Akakura, K. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 251-262.

- [53] M. S. Shvartsberg, S. F. Vasilevskii, T. V. Anisimova, V. A. Gerasimov, *Russ. Chem. Bull.* **1981**, *30*, 1071-1076.
- [54] E. Marchal, P. Uriac, B. Legouin, L. Toupet, P. van de Weghe, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9979-9990.
- [55] T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4th ed., Wiley-VCH, **2006**.
- [56] C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 732-757.
- [57] a) R. P. Bonar-Law, T. D. McGrath, N. Singh, J. F. Bickley, C. Femoni, A. Steiner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4343-4347; b) J. F. Gallagher, G. Ferguson, A. J. McAlees, *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 576-579.
- [58] Y. Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2431-2435.
- [59] H. M. L. Davies, D. K. Hutcheson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7243-7246.
- [60] a) M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds - Properties and Synthesis*, Academic Press, Orlando, **1986**; b) M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 733-749.
- [61] W. A. J. Starmans, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 629-636.
- [62] J. Pietruszka, A. Witt, *Synthesis* **2006**, *2006*, 4266-4268.
- [63] a) J. R. Denton, K. Cheng, H. M. L. Davies, *Chem. Commun.* **2008**, 1238-1240; b) D. T. Nowlan, T. M. Gregg, H. M. L. Davies, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15902-15911.
- [64] P. Pelphrey, J. Hansen, H. M. L. Davies, *Chem. Sci.* **2010**, 254-257.
- [65] a) S. R. Ovalles, J. H. Hansen, H. M. L. Davies, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4284-4287; b) J. L. Thompson, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6090-6091.
- [66] a) H. M. L. Davies, T. Hansen, M. R. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3063-3070; b) H. M. L. Davies, T. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9075-9076.
- [67] a) E. Rodriguez-Cárdenas, R. Sabala, M. Romero-Ortega, A. Ortiz, H. F. Olivo, *J. Org. Chem.* **2011**, *14*, 238-240; b) H. M. L. Davies, Q. Jin, P. Ren, A. Y. Kovalevsky, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4165-4169; c) M. P. Doyle, L. J. Westrum, W. N. E. Wolthuis, M. M. See, W. P. Boone, V. Bagheri, M. M. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 958-964.
- [68] C. A. Merlic, A. L. Zechman, *Synthesis* **2003**, *8*, 1137-1156.
- [69] S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neumann, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 960-962.
- [70] P. Müller, S. Tohill, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1725-1731.
- [71] a) H. M. L. Davies, A. M. Walji, R. J. Townsend, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4981-4983; b) H. M. L. Davies, T. M. Gregg, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4951-4953.

- [72] P. C. Meltzer, P. Wang, P. Blundell, B. K. Madras, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 1538-1545.
- [73] L. Ackermann, R. Vicente, R. Born, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 741-748.
- [74] a) V. N. G. Lindsay, A. B. Charette, *ACS Catal.* **2012**, 1221-1225;  
b) R. P. Bonar-Law, T. D. McGrath, N. Singh, J. F. Bickley, A. Steiner, *Chem. Comm.* **1999**, 2457-2458.
- [75] J. M. Casas, R. H. Cayton, M. H. Chisholm, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 358-360.
- [76] a) S.-i. Hashimoto, N. Watanabe, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2709-2712;  
b) S.-i. Hashimoto, N. Watanabe, S. Ikegami, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 1508-1510; c) L. N. Mander, A. P. Wells, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5709-5712.
- [77] a) H. Zhang, Q. Cai, D. Ma, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5164-5173; b) D. Ma, Q. Cai, H. Zhang, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2453-2455; c) L. James, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1433-1456; d) F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2382-2384.
- [78] a) K. Ding, *Chem. Comm.* **2008**, 909-921; b) J. Hartwig, *Nature* **2005**, *437*, 487-488;  
c) M. T. Reetz, T. Sell, A. Meiswinkel, G. Mehler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 790-793; d) J. Balsells, P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1802-1803.
- [79] S. J. Hedley, D. L. Ventura, P. M. Dominiak, C. L. Nygren, H. M. L. Davies, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5349-5356.
- [80] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3rd ed., Springer, New York, **2005**.
- [81] V. H. Pavlidis, P. J. Perry, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 533-548.
- [82] A. Giencke, H. Lackner, *Liebigs Ann.* **1990**, *1990*, 569-579.
- [83] M. De Angelis, F. Stossi, K. A. Carlson, B. S. Katzenellenbogen, J. A. Katzenellenbogen, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 1132-1144.
- [84] T.-H. Nguyen, N. T. T. Chau, A.-S. Castanet, K. P. P. Nguyen, J. Mortier, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3419-3429.
- [85] J. M. Fraile, P. Lopez-Ram-de-Viu, J. A. Mayoral, M. Roldan, J. Santafe-Valero, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6075-6081.
- [86] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Kristallstrukturlösung, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.