

Studien zur Synthese von Heteroleptischen Dirhodium(II) Komplexen zur Funktionalisierung von C–H-Bindungen

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Frauke Thrun
aus Lauta

von der Fakultät II – Mathematik- und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Naturwissenschaft
-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. Arne Thomas
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. Timm Graening
Berichter:	Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert
Berichter:	Jun.-Prof. Dr. rer. nat. Carl Christoph Tzschucke

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14. Januar 2011

Berlin 2011

D83

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden neue hetero- und homoleptische dimere Rhodium(II)-Benzoat-Komplexe **18-31** vorgestellt. Das Konzept des selektiven Ligandenaustausches wurde genutzt, um diese ausgehend von den Trifluoracetat-Komplexen **14-17** unter milden Reaktionsbedingungen gezielt herzustellen. Die elektronischen Eigenschaften der neuen Komplexe wurden mittels Cyclovoltammographie bestimmt, um den Einfluss der verschiedenen Substituenten an den Benzoessäuren auf die Komplexe zu untersuchen. Die Komplexe wurden in intramolekularen Konkurrenzreaktionen sowie in intermolekularen Reaktionen getestet. Alle Komplexe zeigten eine hohe katalytische Aktivität bei der Zersetzung der Diazoverbindungen sowie sehr gute Diastereo- und Chemoselektivitäten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde ein heteroleptischer dimerer Rhodium(II)-Komplex mit $\mu^1-\eta^4$ -koordinierenden Tropolonliganden **79** vorgestellt. Dieser konnte ausgehend von vier verschiedenen Ausgangsverbindungen hergestellt werden. Erstmals gelang es ausgehend von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (**13**) unter milden Reaktionsbedingungen selektiv einen heteroleptischen Rh(II)-Komplex zu synthetisieren. Die Tropolonliganden koordinieren weniger stark an den Rh_2^{4+} -Nukleus und können mittels Acetonitril aus ihrer Koordinationssphäre verdrängt werden. Der Komplex wurde in inter- und intramolekularen C–H Insertions- und Cyclopropanierungsreaktionen sowie in einer Tandem-Carbonyl-Ylid/ 1,3-dipolaren Cycloaddition getestet. Der Komplex zeigte in allen Reaktionen eine hohe katalytische Aktivität sowie ausgezeichnete Diastereo- und Chemoselektivitäten. Bei der Insertion in Tetrahydrofuran wurden die Insertionsprodukte mit der bis *dato* besten Diastereoselektivität gebildet.

Der dritte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von ionischen dimeren Rh(II)-Komplexen in der Gasphase. Die einfach und zweifach positiv geladenen heteroleptischen Komplexe **97-100** wurden in der Gasphase mit Diazomethan in Diethylether zum Stoßen gebraucht. Es wurden Methylen- als auch Diethylether-Addukte in der Gasphase generiert. Darüber hinaus wurde die Bildung von Hexin-Addukten beobachtet, die durch einen Memory-Effekt von vorangegangenen Messungen sich bildeten.

meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Nichts schmerzt so sehr wie fehlgeschlagene Erwartungen,
aber gewiss wird auch durch nichts ein zum Nachdenken fähiger Geist
so lebhaft wie durch sie erweckt.

Benjamin
Franklin

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Timm Graening in der Zeit von September 2007 bis November 2010 am Institut für Chemie der Fakultät II der Technischen Universität Berlin angefertigt.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. T. Graening bedanken für die freundliche und engagierte Betreuung sowie für die gewährten Freiheiten und das in mich gesetzte Vertrauen zur Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. S. Blechert danke ich für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und für seine Unterstützung in jeglicher Hinsicht sowie für die Übernahme des Zweitgutachters. Herrn Jun.-Prof. Dr. C. C. Tzschucke danke ich für die Übernahme des Drittgutachters sowie Herrn Prof. Dr. A. Thomas für die Übernahme des Prüfungsvorsitzenden.

Für die kritische und konstruktive Durchsicht dieser Arbeit bedanke ich mich bei Christian Bleschke, Dr. Jochen Weckesser, Matthias Grabowski, Lukas Fiebig, Johanna Tornatzky, Christian Kuhn, Dr. Torsten Eichhorn und Burkhard Butschke.

Bei allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Graening und Blechert bedanke ich mich für ihre stete Hilfsbereitschaft, die hervorragende Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima. Allen technischen und wissenschaftlichen Angestellten des Instituts für Chemie danke ich für die gute Zusammenarbeit. Besonderen Dank gilt Roswitha Hentschel und Marianne Lehmann für ihre tatkräftige Unterstützung in allen formellen Angelegenheiten; Monika Ulrich, Michael Grenz, Juana Kern und Barbara Dunker für ihre Hilfsbereitschaft in allen praktischen Dingen sowie Dr. Reinhard Zeisberg für seine großzügige Unterstützung bei allen NMR-Problemen.

Desweiteren möchte ich mich ganz herzlich bei Lukas Fiebig und Dr. Mathias Schäfer von der Universität Köln sowie Dr. Maria Schlangen für die hervorragende Zusammenarbeit und ihre Unterstützung bei der Durchführung der Gasphasen-Experimente bedanken. Mein Dank gilt auch Burkhard Butschke für die Durchführung aller quantenchemischen Rechnungen sowie John Boyd und Dr. Sophie Hain für ihre tatkräftige Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei der Aufnahme der Cyclovoltammogramme.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Familie, all meinen Freunden und besonders bei Diana Erber für ihre moralische und liebevolle Unterstützung bedanken. Sie waren eine große Stütze für mich und gaben mir die notwendige Kraft, ohne die die letzten Monate nicht zu meistern gewesen wären.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem „Fond der chemischen Industrie e.V.“ sowie dem BMBF.

Inhaltsverzeichnis

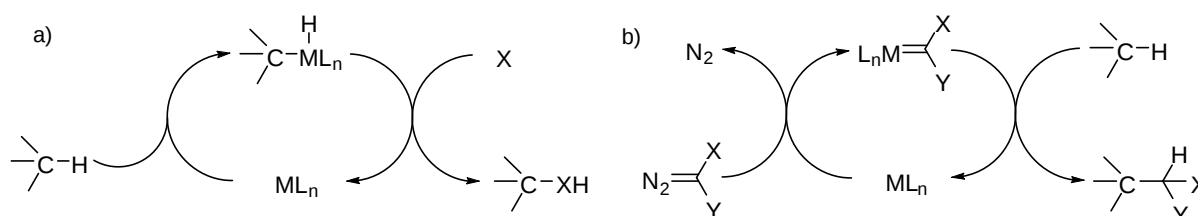
1. Kapitel: Synthese und Anwendung von neuen heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen	1
1. 1. Einleitung	3
1. 2. Zielsetzung und Konzept	9
1. 3. Synthese von heteroleptischen Dirhodium(II)-Benzoatkomplexen	10
1. 3. 1. Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten	12
1.4. Zusammenfassung	16
1. 5. Einsatz der Rh(II)-Benzoatkomplexe in intramolekularen Konkurrenzreaktionen	17
1. 5. 1. Synthese der Substrate	18
1. 5. 2. Cyclopropanierung <i>versus</i> aromatische Substitution	20
1. 5. 3. Insertion in alkylische <i>versus</i> aromatische C–H Bindungen	23
1. 5. 4. Cyclopropanierung <i>versus</i> Insertion in C–H Bindungen	25
1. 5. 5. Cyclopropanierung von mono- <i>versus</i> trisubstituierten Doppelbindungen	29
1. 5. 6. Insertion in sekundäre <i>versus</i> tertiäre C–H Bindungen	32
1. 6. Einsatz in intermolekularen Reaktionen	34
1. 6. 1. Cyclopropanierungsreaktionen	34
1. 6. 2. C–H Insertion in Tetrahydrofuran	39
1. 7. Zusammenfassung und Ausblick	41
 2. Kapitel: Synthese und Anwendung eines neuartigen Dirhodium(II)-Katalysators mit μ^1-η^4-koordinierenden Tropolonliganden	 45
2. 1. Einleitung	47
2. 2. Zielsetzung	48
2. 3. Synthese und Strukturanalyse des dimeren Rhodium(II)-Tropolonkomplexes	48
2. 3. 1. Einfluss des Lösungsmittels auf die Ligandensphäre	55
2. 3. 2. Elektronische Eigenschaften	60
2. 4. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität	63
2. 4. 1. Intramolekulare Testreaktionen	63
2. 4. 2. Intermolekulare Testreaktionen	67
2. 5. Zusammenfassung und Ausblick	70
 3. Kapitel: Untersuchungen zum Verhalten von kationischen dimeren Rhodium(II)-Komplexen in der Gasphase	 73
3. 1. Einleitung	75
3. 1. 1. Elektrospray-Ionisation (ESI)	75
3. 1. 2. Tandem-Massenspektrometrie in Quadrupol-Ionenfallen	77
3. 1. 3. Orbitrap-Analysator	78
3. 1. 4. Untersuchungen von Ion/Molekül-Reaktionen mit ESI-MS-Experimenten	79

3. 2. Zielsetzung und Konzept	80
3. 3. Synthese ionischer, dimerer Rhodium(II)-Komplexe	82
3. 4. Untersuchungen von Ion/Molekül-Reaktionen der kationischen Rhodium(II)-Komplexes 97 und 99	84
3. 4. 1. ESI-MS-Untersuchungen der Verbindung 97	84
3. 4. 1. 1. Ion/Molekül-Reaktion von 97 mit Diazomethan/Et ₂ O und 1-Hexin	86
3. 4. 1. 2. Ion/Molekül-Reaktion von 101 und 102 mit Diazomethan/Et ₂ O und 1-Hexin	92
3. 4. 2. ESI-MS-Untersuchungen der Verbindung 99	97
3. 4. 2. 1. Ion/Molekül-Reaktion von 99 mit Diazomethan/Et ₂ O und 1-Hexin	99
3. 5. Zusammenfassung	106
3. 6. Untersuchungen von Ion/Molekül-Reaktionen der kationischen Komplexe 98 und 100	107
3. 6. 1. ESI-MS-Untersuchungen der Verbindung 98 und 100	107
3. 6. 2. Ion/Molekül-Reaktion von 100 mit Diazomethan/Diethylether und 1-Hexin	109
3. 7. Zusammenfassung und Ausblick	113
4. Kapitel: Experimentalteil	115
4 .1. Allgemeines	117
4. 2. Verbindungen aus Kapitel 1	121
4. 2. 1. Synthese der Katalysatoren	121
4. 2. 2. Synthese der Substrate	137
4. 3. Verbindungen aus Kapitel 2	164
4. 4. Verbindungen aus Kapitel 3	168
4. 4. 1. Ion/Molekül-Reaktion von 97 mit Diazomethan/Diethylether und 1-Hexin	171
4. 4. 2. Ion/Molekül-Reaktion von 99 mit Diazomethan/Diethylether und 1-Hexin	173
4. 4. 3. Ion/Molekül-Reaktion von 100 mit Diazomethan/Diethylether und 1-Hexin	174
5. Anhang	177
5. 1. Abkürzungsverzeichnis	179
5. 2. Kristallographische Daten	182
5. 2. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 79 (Kristall I)	182
5. 2. 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 79 (Kristall II)	190
5. 3. Literaturverzeichnis	195

**Synthese und katalytische Aktivität
von neuen heteroleptischen
Dirhodium(II)-Komplexen**

1. 1. Einleitung

Die Entwicklung von effizienten Methoden für die selektive Funktionalisierung von C–H Bindungen ist ein wichtiger Bestandteil derzeitiger Forschungen.^[1-16] Ihre Erfolge in der Synthese von zahlreichen Naturstoffen, Pharmazeutika und industriell relevanten Verbindungen zeigen das Potential, das diese Verfahren mit sich bringen.^[15, 17-27] Aufgrund der Allgegenwärtigkeit von C–H Bindungen in organischen Molekülen stellt die Entwicklung von C–H Aktivierungsmethoden eine große Herausforderung dar. Es werden Reagenzien benötigt, die ausreichend reaktiv sind, um die starke C–H Bindung zu spalten, aber auch gleichzeitig ein hohes Maß an Selektivität aufweisen. Die Aktivierung von unfunktionalisierten C–H Bindungen durch hoch reaktive Metallkomplexe über oxidative Addition wurde ausführlich untersucht (Schema 1a).^[28-31] Die Schwierigkeiten, die bei der Regeneration dieser Komplexe besteht, haben ihre Anwendung jedoch stark eingeschränkt. Eine alternative und vielversprechende Methode zur Aktivierung von C–H Bindungen stellt die Carbenoid induzierte C–H Insertion dar (Schema 1b).^[32] Die Übergangsmetall-Carbenoide können leicht durch Zersetzung von Diazoverbindungen generiert werden und ermöglichen eine breite Vielfalt an regio- und stereoselektiven C–H Transformationen.^[32-41]



Schema 1: C–H Aktivierung mittels a) hoch reaktiver Metallkomplexe und b) Metall-Carbenoid-Komplexe.

Neben Kupfer(I)-^[41-43] und Ruthenium(II)-Komplexen^[44-46] wurden dimere Rhodium(II)-Komplexe als besonders effiziente Katalysatoren für die C–H Funktionalisierung durch Carbeninsertion gefunden (Abb. 1).^[47, 48] Eine breite Anwendung fanden Rh(II)-Katalysatoren in carbenoiden Transformationen, wie der Cyclopropanierung^[49-53] und Cyclopropenierung,^[54-58] der inter- und intramolekularen C–H-,^[13, 22, 32, 59-65] Si–H,^[66-69] N–H^[70-74] und O–H Insertion,^[41, 75, 76] der Ylidbildung mit Heteroatomen^[77-81] und der Buchnerreaktion.^[82-84] Gleichzeitig wurden dimere Rh(II)-Komplexe auch in Arylierungen von Aldehyden^[85-90] sowie

in Aminierungs-^[91-101] und Oxidationsreaktionen^[102-104] eingesetzt. In hetero-Diels-Alder-^[105-109] als auch in Drei-Komponenten-Reaktionen^[110-113] kommen dimere Rh(II)-Komplexe als Lewis Säuren zum Einsatz. All diese Transformationen konnten als Schlüsselreaktionen zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen in der Synthese von Naturstoffen und Pharmazeutika erfolgreich angewendet werden.^[20, 34, 114-121]

Dimere Rh(II)-Komplexe sind luftstabile, D_{4h} symmetrische Komplexe. Die Rhodiumatome werden durch die bivalenten, equatorial koordinierenden $\mu^2-\eta^3$ -Liganden optimal in Position gehalten, so dass Donorliganden bereitwillig an den koordinativ ungesättigten Komplex in axialer Position binden können (Abb. 1). Diese axial koordinierenden Liganden sind aufgrund des starken *trans*-Effektes der Rh-Rh-Bindung nur schwach gebunden und können leicht substituiert werden.^[122]

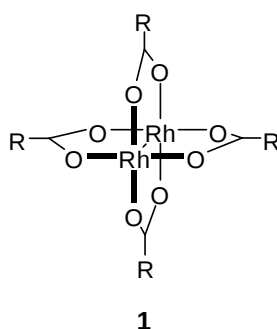


Abbildung 1: Dimerer Rh_2^{4+} -Carboxylat-Komplex.

Durch die Koordination eines Carbens an eine axiale Position der Rhodiumatome kann das zweite Rhodiumzentrum als Elektronreservoir den Metall-Carben-Übergangszustand stabilisieren. Dies erleichtert eine anschließende Insertion in eine C–H Bindung (Abb. 2) und macht den Komplex zu einem besonders effizienten Katalysator zur Insertion in C–H Bindungen.^[123]

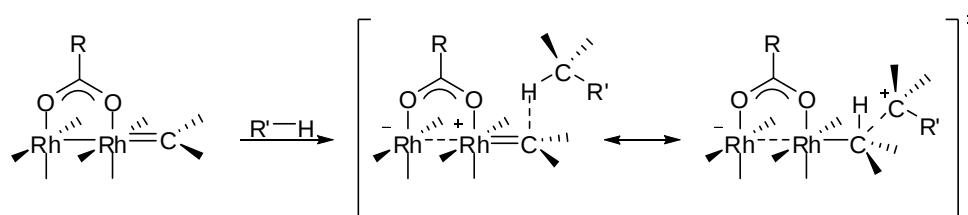


Abbildung 2: Model des Übergangszustandes zur C–H Bindungsaktivierung mit Dirhodium-Carben-Komplexen.

Die Elektrophilie des Carbenoids kann zum einen durch die Wahl der Liganden im Komplex,^[124] aber auch durch die Wahl der Substituenten in der Diazoverbindung beeinflusst werden. Es werden drei Arten von Diazoverbindungen unterschieden: Akzeptor-, Akzeptor/Akzeptor- und Donor/Akzeptor-substituierte Diazoverbindungen (Abb. 3):

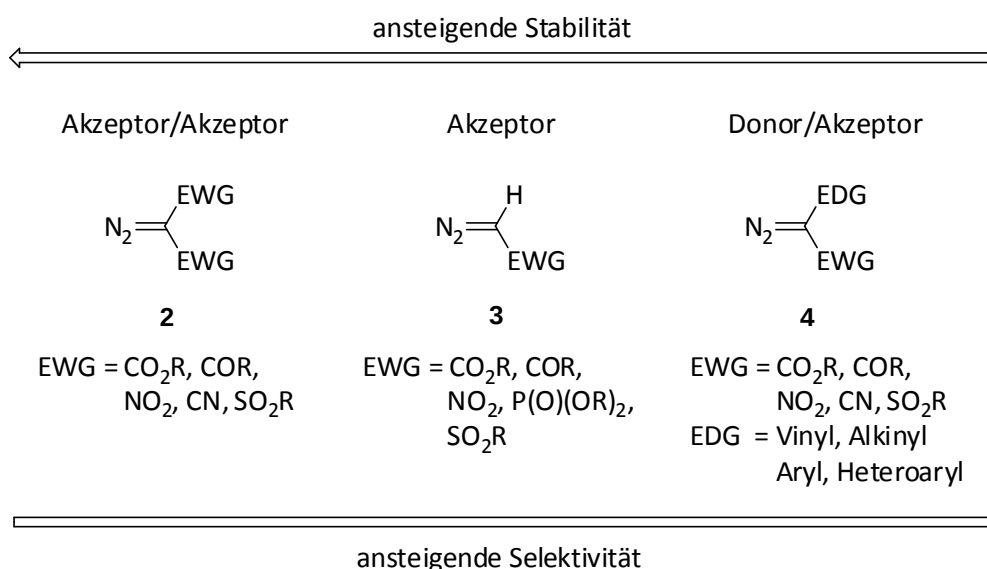


Abbildung 3: Einteilung von Diazoverbindungen als Carbenvorläufer.

Akzeptor/Akzeptor-substituierte Diazoverbindungen **2** zeichnen sich durch eine hohe Stabilität aus und benötigen zur Stickstoffverdrängung sehr reaktive Katalysatoren. Ihre stark elektrophilen Carbenoide besitzen durch die beiden Akzeptorgruppen eine große Reaktivität, aber gleichzeitig geringere Selektivität.^[125] Dagegen ist die Elektrophilie der Carbenoide, die sich aus den mono-Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen **3** generieren lassen, geringer. Dies wirkt sich auf deren Reaktivität aus. Ihr Einsatz beschränkt sich auf die intramolekulare Aktivierung von C–H Bindungen. Durch das Einführen eines Donorsubstituenten in die Diazoverbindung **4** wird zwar die Stabilität und Elektrophilie der Carbenoidspezies gesenkt, aber gleichzeitig deren Selektivität erhöht.

Für die unterschiedlichen Transformationen und Umsetzungen mit den verschiedenen Diazoverbindungen wurde eine Fülle von homoleptischen, chiralen Dirhodium(II)-Komplexen mit vier identischen, verbrückenden μ^2 - η^3 -Liganden entwickelt, die auf der propellerartigen Struktur des prototypischen Dirhodium(II)-Tetraacetats, Rh₂(OAc)₄ (Abb. 1, R = CH₃) basieren. Die erfolgreichsten Katalysatoren sind zum einen die von den Amino-

säuren abgeleiteten Carboxylatkomplexe von *McKervey, Davies* **5**,^[126, 127] *Ikegami* und *Hashimoto* **6**^[127] sowie *Doyle's* Carboxamidate **7**^[128] und *Pirrung's* Phosphatkomplexe **8**^[129] (Abb. 4). Zahlreiche Variationen dieser chiralen Katalysatortypen wurden synthetisiert. Sie zeichnen sich durch hohe Regioselektivitäten aus und ermöglichen enantioselektive C–H Transformationen.

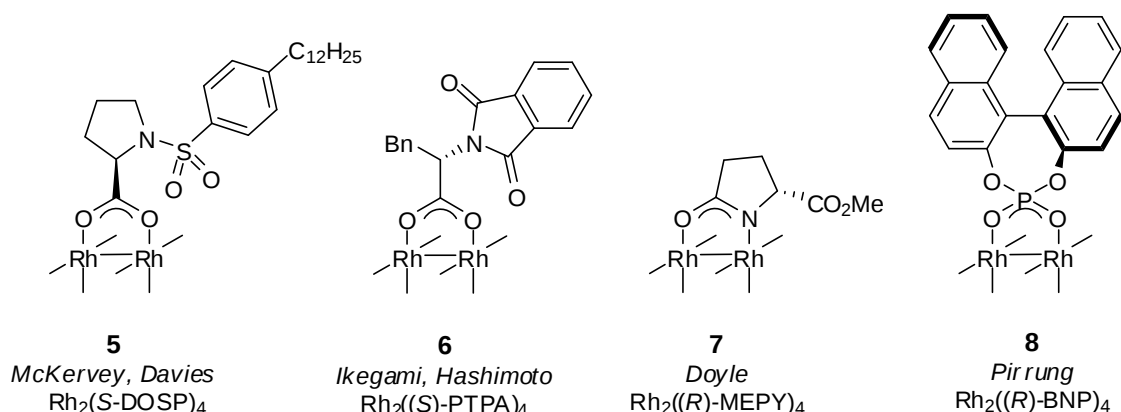


Abbildung 4: Tetrasubstituierte dimere Rh(II)-Komplexe für die asymmetrische Katalyse.

Neben den vielen homoleptischen Dirhodium(II)-Komplexen **5-8** gibt es nur eine begrenzte Anzahl an heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen $\text{Rh}_2(\text{L}^1)_{(4-n)}(\text{L}^2)_n$, die verschiedene Arten von Liganden tragen. In den 70er Jahren wurden erstmalig von *Bear et al.* heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe **9** mit Acetat- und Trifluoracetatliganden synthetisiert (Abb. 5).^[130] Lange Zeit blieben die Ergebnisse dieser Arbeit unbeachtet. Die bekanntesten heteroleptischen Komplexstrukturen sind die von *Cotton et al.* entwickelten *ortho*-metallierten Arylphosphin-Komplexe **10**,^[131, 132] die später von *Pascual Lahuerta* und *Julia Pérez-Prieto* weiter entwickelt und ausgiebig in Cyclopropanierungsreaktionen untersucht wurden.^[132-135] Neben dem Einsatz dieser Katalysatorsysteme in der organischen Synthesechemie finden diese zweikernigen Rhodiumkomplexe auch Anwendung als Sensoren für den chromogenen CO-Nachweis.^[136, 137]

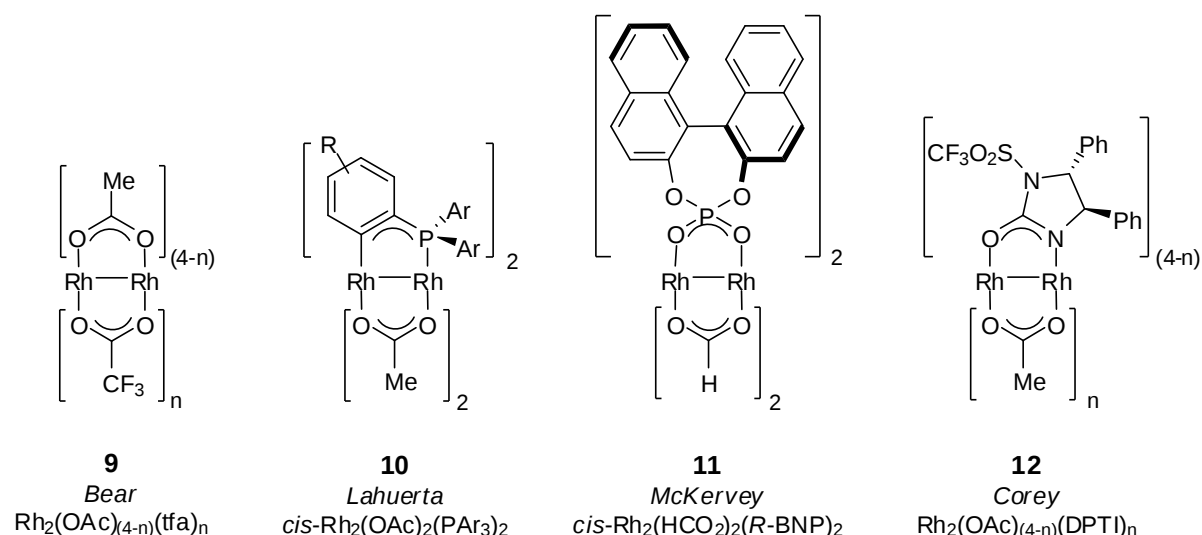
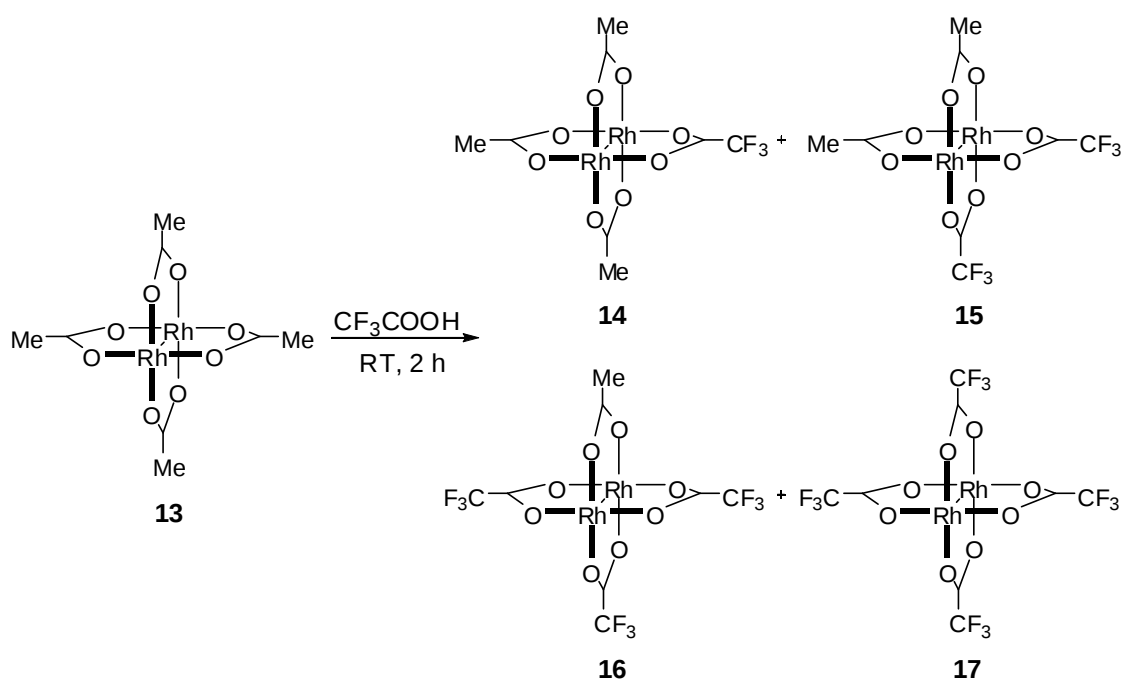


Abbildung 5: Heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe.

Anfang der 90er Jahre synthetisierte *McKervey* den gemischten Binaphtholphosphan-Formiat-Komplex (**11**).^[138] Seine katalytische Aktivität war gegenüber den bereits bestehenden homoleptischen Katalysatoren allerdings so gering, dass er in der organischen Synthesechemie keine weitere Beachtung fand. Basierend auf den Arbeiten von *Bear* konnten *Corey et al.* 2004 eine Reihe gemischter Acetat-Imidazolinon-Komplexe **12** selektiv unter milden Reaktionsbedingungen herstellen und erfolgreich in Cyclopropanierungs- und Cyclopropenierungsreaktionen einsetzen.^[58, 139, 140]

Hetero- und homoleptische, dimere Rh(II)-Komplexe wurden bisher ausgehend von dem kommerziell erhältlichen $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (**13**) hergestellt.^[132, 141] Die $[\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2} \pi^{*2}]$ Elektronenkonfiguration der Rh_2^{4+} -Komplex ist vergleichbar mit der t_{2g} -Konfiguration von ein-kernigen oktaedrischen Komplexen,^[142] die sich kinetisch inert verhalten.^[122] Substitutionsreaktionen an diesen Komplexen erfordern daher drastische Reaktionsbedingungen ($T > 100^\circ\text{C}$) und lange Reaktionszeiten ($t > 15\text{ h}$).^[143] Aus diesem Grund konnten heteroleptische Rh(II)-Komplexe nur unter starkem Erhitzen generiert werden. Da der Ligandenaustausch nach einem stufenweisen Mechanismus erfolgt und dieser unter den harschen Bedingungen meist nicht auf einer Stufe angehalten werden kann, wurden dabei stets Mischungen aus mono-, di-, tri- und tetrasubstituierten Komplexen erzeugt. Wegen der schlechten Löslichkeit der Komplexe war die Trennung durch Säulenchromatographie stets eine große Herausforderung.

Die Arbeitsgruppe um *Bear* untersuchte die Umsetzung von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (**13**) mit Trifluoressigsäure (Schema 2).^[130, 144] Die Substitution von Acetat- gegen Trifluoracetatliganden konnte hier bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Forscher fanden heraus, dass die Produktverteilung zur Bildung von mono-, di-, tri- und tetrasubstituierten Trifluoracetatkomplexen unter den gewählten Bedingungen im Verhältnis von 1:2:0.1:0.025 lag. Bemerkenswert ist, dass hauptsächlich der disubstituierte Komplex **15** gebildet wird. *Bear et al.* war es gelungen, den gemischten $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$ Komplex (**15**) zu isolieren. Die genaue Konfiguration des Komplexes konnte allerdings nicht aufgeklärt werden.



Schema 2: Synthese von *cis*- $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$ (**15**).

Corey et al. griffen die Arbeiten von *Bear* auf und konnten mittels Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen ausschließlich der *cis*- $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$ Komplex (**15**) bildete.^[139] Eine Erklärung für die *cis*-Anordnung der Trifluoracetatliganden ist, dass nach der ersten Substitution im $\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$ Komplex (**14**) die beiden zur elektronenarmen Trifluoracetatgruppe *cis*-stehenden Acetatliganden, schwächer an die dimere Rhodiumeinheit gebunden sind, als die *trans*-stehende Acetatgruppe. Die Einführung der Trifluoracetatgruppen führte außerdem zu einer verbesserten Löslichkeit der Komplexe und machte eine chromatographische Trennung des

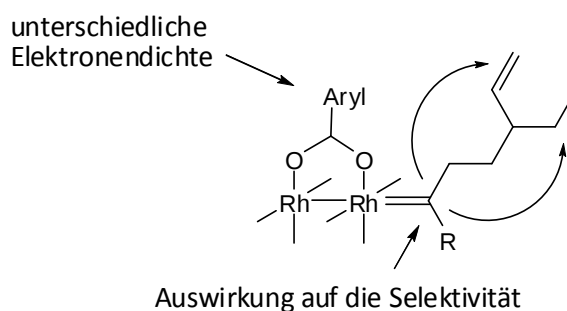
Produktgemisches möglich. Trifluoracetatliganden koordinieren schwächer an die dimere Rhodiumeinheit^[145] und können somit selektiv von anderen Liganden unter milden Bedingungen ($T \leq 25\text{ °C}$) substituiert werden.^[139] Die Gruppe um *E. J. Corey* konnte diese Komplexe daher als Ausgangsmaterialien zur Synthese der gemischten chiralen Rh(II)-Acetat-Imidazolinon-Komplexe **12** verwenden.^[58, 139]

1. 2. Zielsetzung und Konzept

Ziel dieser Arbeit war es, das Konzept des selektiven Ligandenaustausches zu nutzen, um gezielt neue heteroleptische, dimere Rhodiumkomplexe mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften zu synthetisieren. Es sollte der Einfluss von verschiedenen Liganden auf die Elektrophilie der dimeren Rhodiumeinheit untersucht sowie deren Auswirkungen auf die katalytische Aktivität analysiert werden (Schema 3). Als Liganden sollten verschiedenartig substituierte Benzoesäuren eingesetzt werden. Elektronenziehende und elektronenschiebende Reste am Aromaten können aufgrund ihrer mesomeren und induktiven Effekte einen direkten Einfluss auf die Elektronendichte der komplexierenden Carboxylatliganden ausüben. Diese sollte sich wiederum auf die elektronischen Eigenschaften der dimeren Rhodiumeinheit und auf deren katalytische Aktivität auswirken. Die elektronischen Eigenschaften der neugewonnenen dimeren Rhodiumkomplexe sollten darüber hinaus mittels Cyclovoltammetrie charakterisiert und diese Daten mit der Selektivität der Katalysatoren in intramolekularen Konkurrenzreaktionen korreliert werden. Dabei sollten folgende Konkurrenzreaktionen untersucht werden:

1. Cyclopropanierung *versus* Insertion in aromatische C–H Bindungen
2. Insertion in alkyliche *versus* aromatische C–H Bindungen
3. Cyclopropanierung *versus* Insertion in alkyliche C–H Bindungen
4. Cyclopropanierung von mono- *versus* trisubstituierten Doppelbindungen
5. Insertion in sekundäre *versus* tertiäre C–H Bindungen.

Dementsprechend sollten geeignete α -Diazocarbonylverbindungen synthetisiert, mit denen intramolekulare Cyclopropanierungen und Insertionen in aromatische und alkyliche C–H Bindungen möglich sind. Um die katalytische Aktivität der Rh(II)-Komplexe einzuordnen, sollten sie mit bekannten hetero- und homoleptischen Rh(II)-Komplexen verglichen werden.

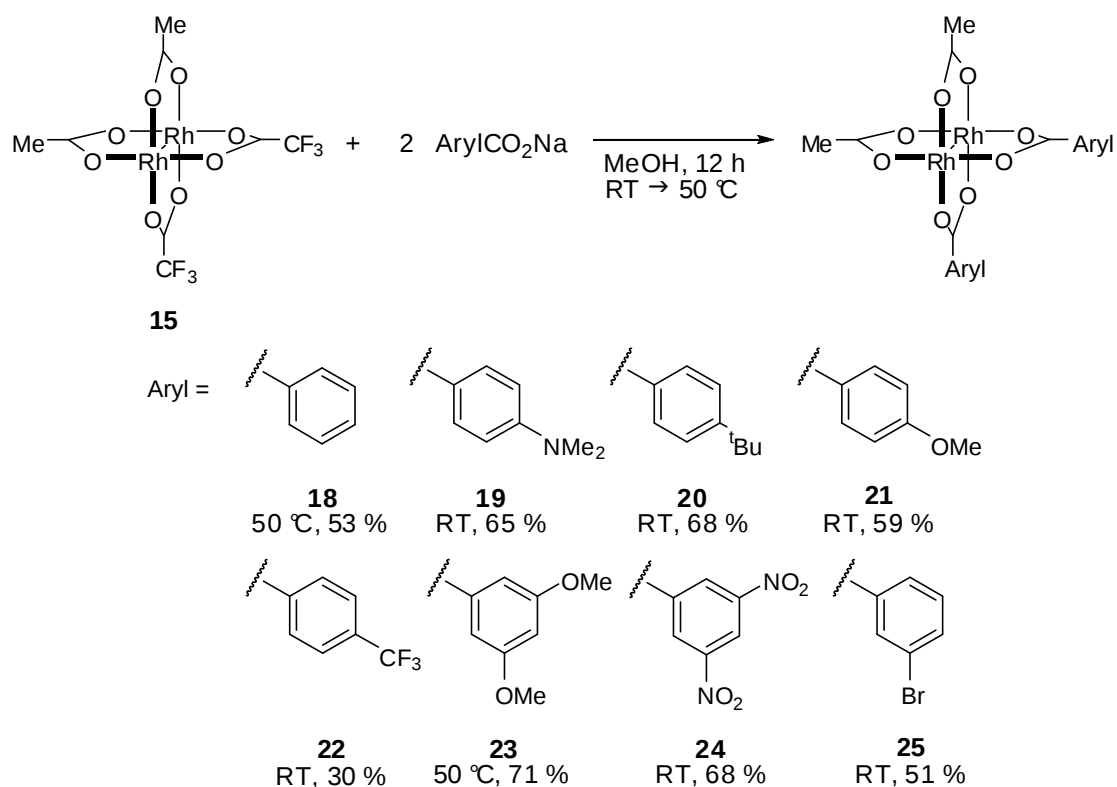


Schema 3: Beispiel eines Substrats für eine intramolekulare Konkurrenzreaktion: Cyclopropanierung *versus* C–H Insertion.

Darüber hinaus sollten die neugewonnenen Komplexe auch in intermolekularen Standardreaktionen getestet, um einen direkten Vergleich mit bereits bestehenden Katalysatoren zu erhalten. Dabei sollte vordergründig auf die Cyclopropanierung an Styrolen und die Insertion in gesättigte Heterocyclen eingegangen werden.

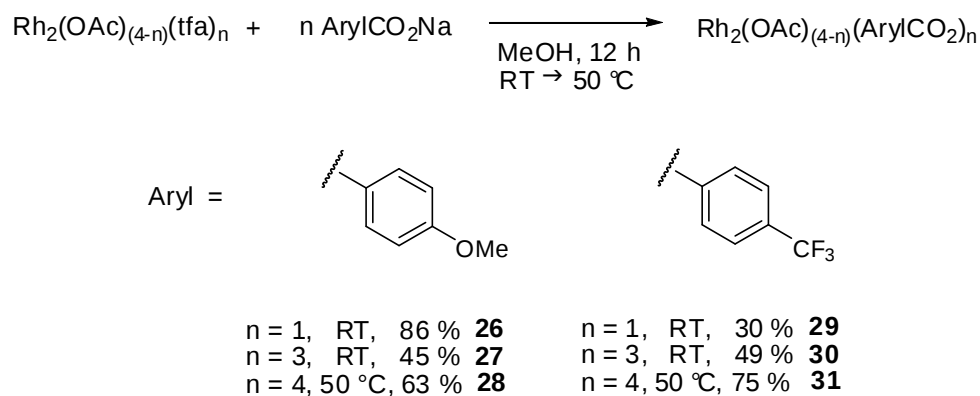
1. 3. Synthese von heteroleptischen Dirhodium(II)-Benzoatkomplexen

Zunächst wurde eine Reihe von *cisoiden* Rh(II)-Dimeren synthetisiert, um den Einfluss verschiedenartig substituierter Benzoate auf die katalytische Aktivität zu untersuchen. Bei der Umsetzung von **15** mit einer stöchiometrischen Menge des Alkalisalzes der entsprechenden Benzoessäure wurden unter milden Reaktionsbedingungen selektiv und in guten Ausbeuten die Komplexe **18-25** synthetisiert (Schema 4). Da die Komplexe in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln nur gering löslich sind, erwies sich Methanol als Lösungsmittel für besonders gut geeignet. Es war dennoch in einzelnen Fällen von Nöten die Temperatur zu erhöhen, um eine ausreichende Homogenität während der Reaktion zu gewährleisten. Alle erhaltenen Komplexe waren sowohl luft- als auch feuchtigkeitsunempfindlich und konnten durch Säulenchromatographie gereinigt werden. In Fällen, in denen die Reinigung mittels Chromatographie nicht ausreichte, wurde aus Diethylether mit Pentan umkristallisiert oder durch Waschen der Komplexe mit Diethylether eine hohe Reinheit erzielt. Eine Kristallstruktur, die die *cis*-Konfiguration der Komplexe bestätigen würde, konnte jedoch von keinem der synthetisierten Verbindungen erhalten werden. Es ist davon auszugehen, dass die *cisoide* Anordnung der Acetatliganden nach der Reaktion beibehalten wird.^[58, 139]



Schema 4: Synthese der *cis*-Rh₂(OAc)₂(ArylCO₂)₂ Komplexe **18-25**.

Neben den *cisoiden* Komplexen **18-25** wurde eine weitere Reihe von gemischten Rhodiumkomplexen ausgehend von **14**, **16** und **17** synthetisiert (Schema 5). Hierbei war zu untersuchen, inwiefern die Anzahl an Benzoatliganden Einfluss auf das Redoxverhalten und die Selektivität der Komplexe hat. Es ist zu erwarten, dass sich mit einer schrittweisen Zunahme der Benzoatliganden, das Redoxpotential der Komplexe kontinuierlich ändert. Die Komplexe **26-31** wurden unter den Bedingungen von Schema 4 synthetisiert.



Schema 5: Selektive Synthese der Dirhodium(II)-Benzoatkomplexe **26-31**.

1. 3. 1. Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten

Die Redoxpotentiale der dimeren Rhodiumkomplexe wurden mittels Cyclovoltamographie bestimmt. Als Standardlösungsmittel wurde Acetonitril verwendet, da es sowohl das größte Potentialfenster besitzt^[146] als auch eine gute Löslichkeit der Komplexe garantierte. Alle Messungen wurden mit $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($c = 0.1 \text{ M}$) als Leitsalz bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Messungen wurden zum einen mit einer Platinelektrode als Referenz- und Gegenelektrode aufgenommen als auch mit einer Ag/Ag^+ -Elektrode in einer Haber-Luggin-Kapillare. Der Vorteil der Kapillarelektrode lag darin, dass das Auftreten von Spannungsabfällen während der Messung vermieden werden konnte.

Die elektrochemische Oxidation und Reduktion von Rh_2^{4+} -Komplexen läuft in zwei separaten Stufen ab, ohne dabei die dimere propellerartige Struktur der Komplexe zu zerstören. Als Beispiel ist das Cyclovoltammogramm von Verbindung **18** in Abbildung 6 wiedergegeben.

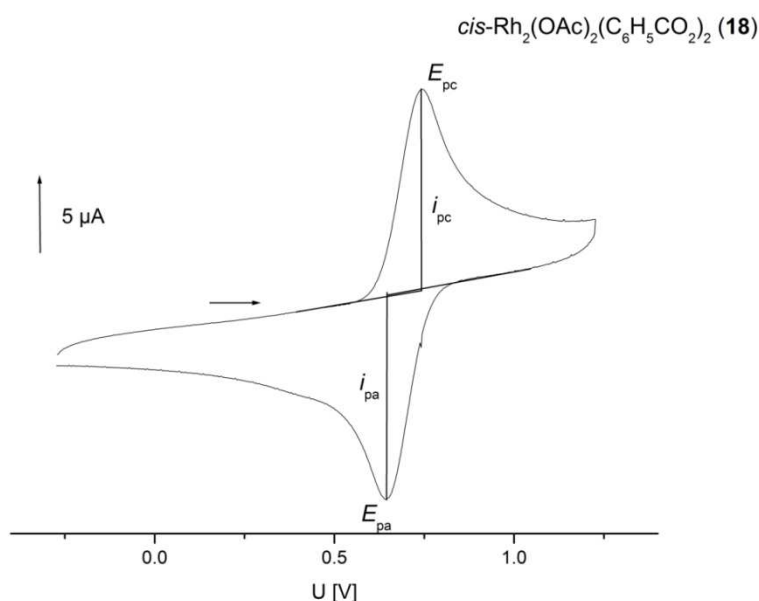


Abbildung 6: Cyclovoltammogramm von Verbindung **18**.

In allen Fällen kommt es zur Einelektronoxidation von $\text{Rh}_2^{2+/2+}$ zu $\text{Rh}_2^{2+/3+}$. Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ lassen sich aus den arithmetischen Mitteln des kathodischen und anodischen Spitzenpotenzials, E_{pc} und E_{pa} , ermitteln. Das Verhältnis des kathodischen zum anodischen Peakstroms, $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$, gibt sowohl die Reversibilität des Oxidationsprozesses als auch die Abwesenheit von angekoppelten chemischen Reaktionen wieder.^[147, 148] Da die Verhältnisse

der Peakströme i_{pa} zu i_{pc} ungleich eins sind, handelt es sich bei allen gemessenen Redoxprozessen um einen quasireversiblen Vorgang.

Tabelle 1 gibt die Halbstufenpotentiale der Komplexe **18-25** wieder. Mit Hilfe des aus der Hammett-Gleichung stammenden Substituentenparameter σ lassen sich die induktiven und mesomeren Effekte, die von den Substituenten an den Benzoessäureliganden ausgehen, quantitativ bewerten. Die Abhängigkeit der Redoxpotentiale von den σ -Werten wurde in Abbildung 7 dargestellt.^[149, 150] Zur besseren Einordnung der neu entwickelten Komplexe wurde zum Vergleich der $Rh_2(OAc)_4$ (**13**) Komplex herangezogen. Da dieser keine Benzoatliganden trägt, wird er nicht in der Grafik mit dargestellt. Es ist zu erwarten gewesen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den σ -Werten und den Redoxpotentialen der Komplexe besteht.^[149] Wie in Abbildung 7 zu sehen ist, gibt es keine direkte Abhängigkeit von den Redoxpotentialen der Komplexen und den σ -Werten. Vergleicht man die Redoxpotentiale der Komplexe **18-25** mit dem Redoxpotential von $Rh_2(OAc)_4$ (**13**), so wird deutlich, dass Liganden mit elektronenziehenden Gruppen am Benzolring das Redoxpotential erhöhen und Liganden mit elektronenschiebenden Gruppen dagegen das Potential erniedrigen. Die einzige Ausnahme ist Verbindung **20**.

Tabelle 1: Redoxpotentiale der Komplexe **13, 18-25**.

Eintrag	Komplex		v [mV/s]	$E_{1/2}$ [V]	i_{pa}/i_{pc}	σ -Werte
1	<i>cis</i> - $Rh_2(OAc)_2(C_6H_4CO_2)_2$	18	100	0.693 ^[a]	0.993	0
2	<i>cis</i> - $Rh_2(OAc)_2(4-Me_2NC_6H_4CO_2)_2$	19	100	0.778 ^[a]	0.311	-0.63
3	<i>cis</i> - $Rh_2(OAc)_2(4-tBuC_6H_4CO_2)_2$	20	100	0.902 ^[b]	0.876	-0.20
4	<i>cis</i> - $Rh_2(OAc)_2(4-MeOC_6H_4CO_2)_2$	21	200	0.791 ^[b]	0.812	-0.28
5	<i>cis</i> - $Rh_2(OAc)_2(4-CF_3C_6H_4CO_2)_2$	22	100	0.935 ^[b]	0.827	0.54
6	<i>cis</i> - $Rh_2(OAc)_2(3,5-(MeO)_2C_6H_4CO_2)_2$	23	100	0.740 ^[a]	0.767	0.22
7	<i>cis</i> - $Rh_2(OAc)_2(3,5-(NO_2)_2C_6H_4CO_2)_2$	24	200	1.012 ^[a]	0.923	1.41
8	<i>cis</i> - $Rh_2(OAc)_2(3-BrC_6H_4CO_2)_2$	25	200	0.849 ^[a]	0.553	0.39
9	$Rh_2(OAc)_4$	13	20	0.807 ^[a]	0.951	-

[a] Referenz- und Gegenelektrode: Platinelektrode, [b] Ag/Ag⁺-Elektrode.

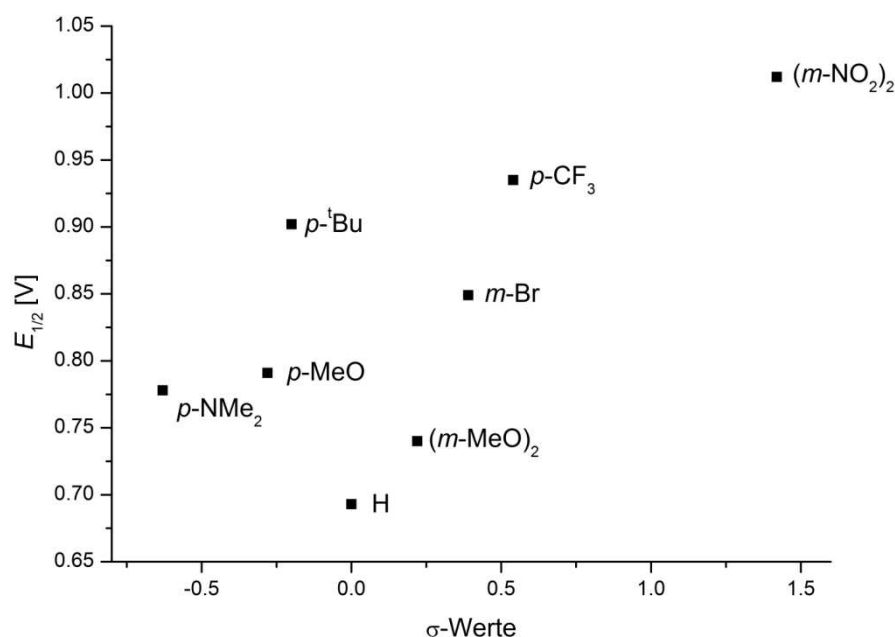


Abbildung 7: Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ von den σ -Werten.

Erstaunlich ist, dass das Redoxpotential von Verbindung **18** nicht zwischen den Redoxpotentialen der Komplexe mit elektronenschiebenden und -ziehenden Substituenten liegt, sondern von allen Komplexen den kleinsten Wert hat. Im Vergleich zu $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (**13**) üben die stark elektronenziehenden Substituenten CF_3 und NO_2 den größten Beitrag zur Änderung des Potentials aus, während die elektronenschiebenden Substituenten, Me_2N und MeO , nur eine kleine Änderung bewirken (Tabelle 1). Die Position der Substituenten am Benzolring hat kaum einen Einfluss auf das Redoxpotential, da sowohl Substituenten in *para*- als auch in *meta*-Position in den Komplexen große als auch kleine Redoxpotentiale hervorbringen. Die Art der Substituenten an der Benzoessäure hat somit einen deutlichen Einfluss auf das Redoxverhalten der Komplexe.

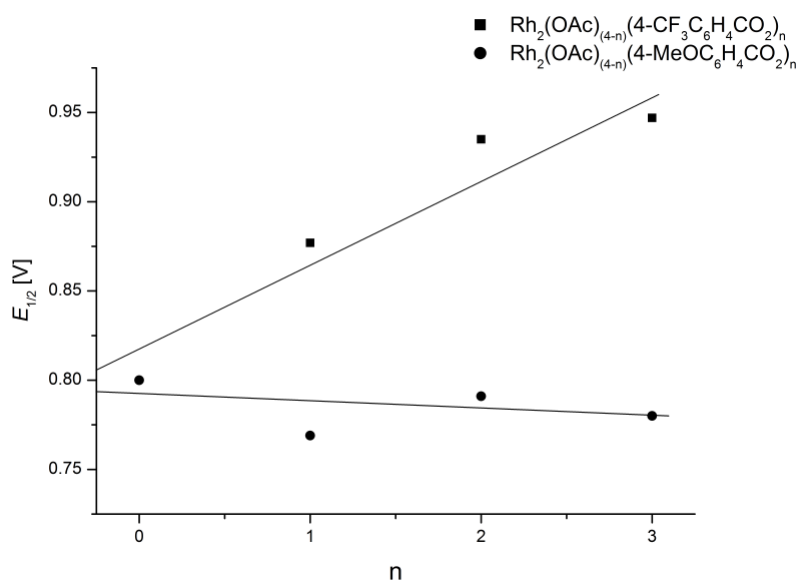
In Tabelle 2 sind die Halbstufenpotentiale der Komplexe **21**, **22**, **26-31** zusammengefasst und Abbildung 8 zeigt deren Abhängigkeit von der Anzahl der Benzoatliganden. Alle Verbindungen wurden mit der Ag/Ag^+ -Kapillarelektrode gemessen. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Verbindung **28** und **31** in Acetonitril mussten diese Komplexe in Aceton vermessen werden. Da Redoxpotentiale Lösungsmittel abhängig sind, können die Werte dieser Verbindungen bei den weiteren Betrachtungen nicht zum direkten Vergleich herangezogen werden.

Tabelle 2: Halbstufenpotentiale der Serie $\text{Rh}_2(\text{OAc})_{(4-n)}(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_n$ und $\text{Rh}_2(\text{OAc})_{(4-n)}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_n$.

Eintrag	Komplex		v [mV/s]	$E_{1/2}$ [V]	i_{pa}/i_{pc}
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	26	100	0.769	0.941
2	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	21	200	0.791	0.812
3	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	27	100	0.780	0.929
4	$\text{Rh}_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	28	100	0.632 ^[a]	0.766
5	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	29	100	0.877	0.852
6	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	22	100	0.935	0.827
7	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	30	200	0.947	0.756
8	$\text{Rh}_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	31	100	0.879 ^[a]	0.796
9	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	13	20	0.807	0.951

[a] gemessen in Aceton.

Eine kontinuierliche Änderung der Redoxpotentiale konnte mit sukzessiver Zunahme der Trifluormethylbenzoatliganden in den Komplexen **22**, **29-31** erreicht werden (Abb. 8), wohingegen kaum eine Änderung der Redoxpotentiale bei den Komplexen mit Methoxybenzoatliganden **21**, **26-28** im Vergleich zu **13** erreicht wurde.

**Abbildung 8:** Redoxpotentiale der Serie $\text{Rh}_2(\text{OAc})_{(4-n)}(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_n$ und $\text{Rh}_2(\text{OAc})_{(4-n)}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_n$ in Abhängigkeit von der Anzahl der Acetatliganden.

Wie bereits aus Tabelle 1 hervorgegangen ist, lassen sich elektronenarme Komplexe (Einträge 6, 8 und 9) schwieriger oxidieren als elektronenreiche Komplexe. Je größer die Anzahl der Liganden mit elektronenziehenden Gruppen im Komplex ist, desto größer wird deren Potential. Einen deutlich geringeren Einfluss auf die Änderung der Potentiale haben Benzoessäureliganden mit elektronenschiebenden Substituenten. Je größer die Anzahl der Liganden ist, desto leichter lassen sich diese Komplexe oxidieren.

1. 4. Zusammenfassung

Ausgehend von den Trifluoracetatverbindungen **14-17** konnten unter milden Bedingungen in akzeptablen bis sehr guten Ausbeuten eine Reihe von neuen hetero- und homoleptischen Rh(II)-Benzoatkomplexen hergestellt werden. Die Redoxpotentiale der neu entwickelten Rh(II)-Komplexe konnten mittels Cyclovoltammographie bestimmt werden. Anhand der Daten wurde deutlich, dass die Substituenten am Benzoatliganden einen deutlichen Einfluss auf das Redoxverhalten der Komplexe ausüben. Während stark elektronenziehende Gruppen am Benzolring, wie CF_3 und NO_2 , eine deutliche Erhöhung des Potentials bewirken, kommt es mit elektronenschiebenden Gruppen, wie MeO und Me_2N , nur zu einer minimalen Änderung der Potentiale im Vergleich zum Standardkomplex $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (**13**). Eine direkte Abhängigkeit zwischen den von den Substituenten ausgehenden mesomeren und induktiven Effekte der Benzoate und den resultierenden Redoxpotentialen der Komplexe wurde jedoch nicht deutlich. Ein direkter Zusammenhang besteht allerdings zwischen der Anzahl der unterschiedlichen Liganden im Komplex und dessen Redoxpotential bei den Trifluormethylbenzoat-Komplexen **22, 29-31**, während sich das Potential bei den Methoxybenzoat-Komplexen **21, 26-28** nur wenig änderte. Eine selektive Feinabstimmung der elektronischen Eigenschaften mit der Wahl des Substituenten am Benzoessäureliganden ist somit möglich.

1. 5. Einsatz der Rh(II)-Benzoatkomplexe in intramolekularen Konkurrenzreaktionen

Intramolekulare Metallcarbenreaktionen, die von dimeren Rh(II)-Komplexen katalysiert werden, ermöglichen einen breiten Zugang zu fünfgliedrigen carbo- und heterocyclischen Systemen.^[13, 32] Um die Chemo- und Diastereoselektivitäten der neu entwickelten Komplexe zu untersuchen, wurden Reaktionen von α -Diazocarbonylverbindungen^[151] mit zwei potentiellen reaktiven Zentren durchgeführt. Die Ergebnisse der intramolekularen Konkurrenzreaktionen wurden mit denen der bekannten homoleptischen Komplexe $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (**13**) und $\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$ (**17**) sowie den sterisch anspruchsvollen elektronenarmen $\text{Rh}_2(\text{tpa})_4$ (**32**)^[152, 153] und elektronenreichen $\text{Rh}_2(\text{piv})_4$ (**33**)^[154-156] Katalysatoren verglichen. Die Trifluoracetatkomplexe $\text{Rh}_2(\text{OAc})_{(4-n)}(\text{tfa})_n$ **14-16** wurden ebenfalls vergleichend untersucht. Alle Testreaktionen wurden durch tropfenweise Zugabe der in Dichlormethan gelösten α -Diazocarbonylverbindung zu einer Lösung von Dirhodium(II)-Carboxylat bei Raumtemperatur unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Chemo- und Diastereoselektivitäten konnten mittels ^1H -NMR Spektroskopie aus den Roh-NMR-Spektren bestimmt werden.

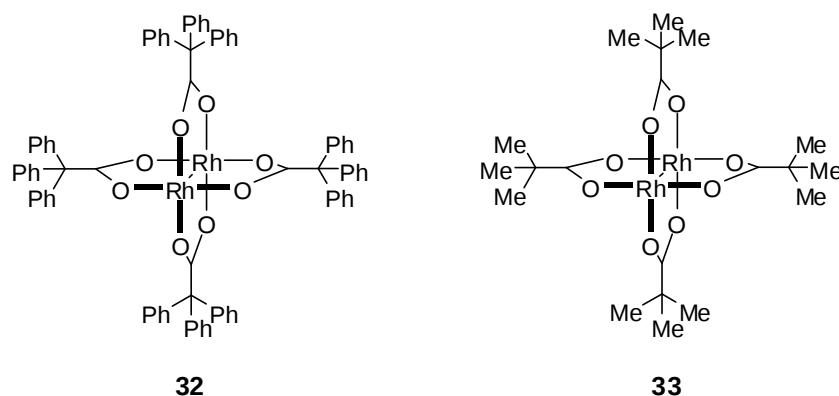
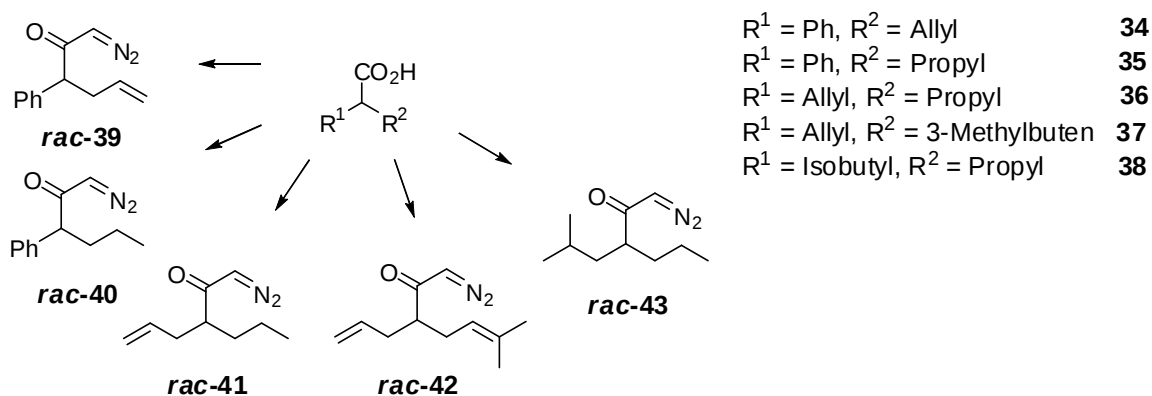


Abbildung 9: Sterisch anspruchsvolle Rhodiumkomplexe, die zum Vergleich herangezogen wurden.

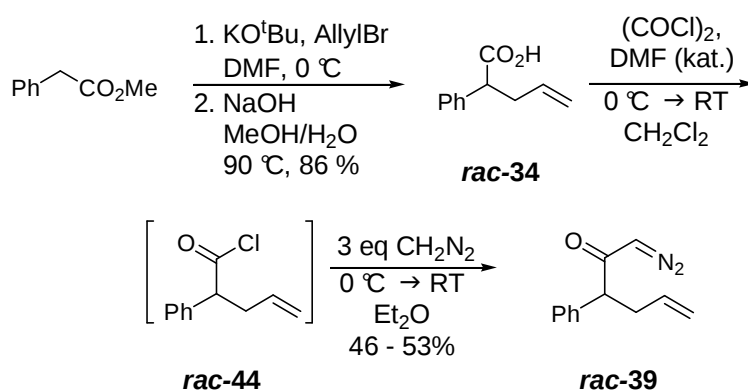
1. 5. 1. Synthese der Substrate

Für die oben ausgeführten Konkurrenzreaktionen wurden die α -Diazocarbonylverbindungen **39-43** ausgehend von den Carbonsäuren **34-38** hergestellt (Schema 6).



Schema 6: Synthese von Akzeptor-substituierten α -Diazocarbonylverbindungen.

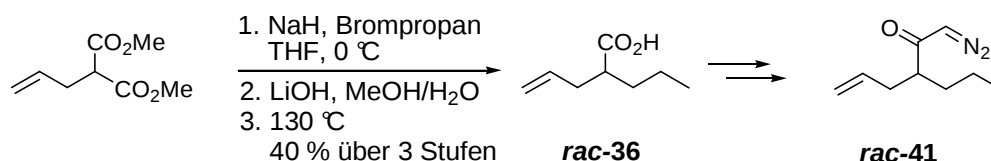
Als Ausgangsverbindungen für die Substrate **39** und **40** wurde Phenylethansäuremethylester eingesetzt, der entsprechend der beschriebenen Syntheseroute für das Substrat **39** umgesetzt wurde (Schema 7). Dabei wurde Phenylethansäuremethylester mit Kalium*tert*butanolat in DMF deprotoniert und mit Allylbromid umgesetzt. In einem nächsten Schritt wurde der erhaltene Homoallylester mit NaOH verseift, so dass die Homoallylcarbonsäure **34** nach säulenchromatischer Aufarbeitung in 86 % Ausbeute erhalten werden konnte.



Schema 7: Synthese der α -Diazoverbindung **39**.

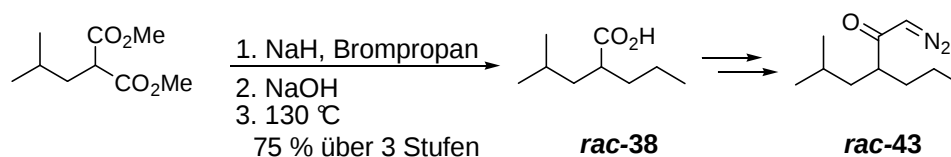
Zur Herstellung der α -Diazocarbonylverbindung **39** wurde die Carbonsäure **34** in Dichlormethan vorgelegt und anschließend mit Oxalylchlorid und katalytischen Mengen DMF versetzt. Das erhaltene Säurechlorid **44** wurde nicht isoliert, sondern nach Entfernen des Lösungsmittels in Et₂O aufgenommen und mit einer 0.5 M Diazomethan/Diethylether-Lösung versetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte die Diazoverbindungen **39** in 53 % Ausbeute erhalten werden.

Als Ausgangsmaterialien für die Synthese der Substrate **41** und **42** wurde Allyldimethylmalonat eingesetzt, das entsprechend in der beschriebenen Syntheseroute für Substrat **41** umgesetzt wurde (Schema 8). Deprotonierung mit Natriumhydrid in THF bei 0 °C und Umsetzung mit Brompropan lieferte das Allylpropyldimethylmalonat, das in einem nächsten Schritt mit LiOH in wässriger Methanollösung verseift wurde. Anschließend wurde bei 130 °C eine Decarboxylierung durchgeführt. Die Carbonsäure **36** wurde nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten. Um die α -Diazocarbonylverbindung **41** zu erhalten, wurde analog zu der in Schema 7 beschriebenen Methode vorgegangen, so dass **41** in 41 % Ausbeute erhalten werden konnte.



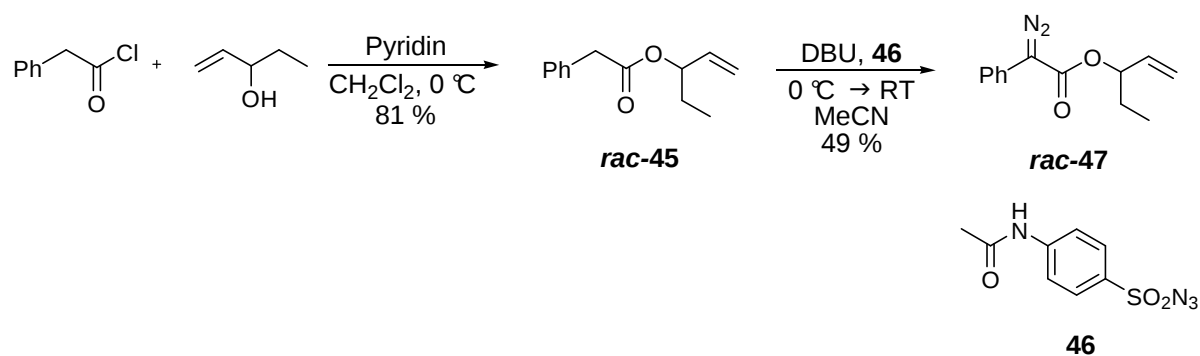
Schema 8: Synthese der α -Diazoverbindung **41**.

Auf die gleiche Weise konnte Carbonsäure **38** ausgehend von Dimethyl-2-isobutylmalonat über 3 Stufen in einer Gesamtausbeute von 75 % synthetisiert werden. Eine abschließende Umsetzung der Carbonsäure **38** mit Oxalylchlorid und Diazomethan lieferte die α -Diazoverbindung **43** mit einer isolierten Ausbeute von 42 %.



Schema 9: Synthese der α -Diazoverbindung **43**.

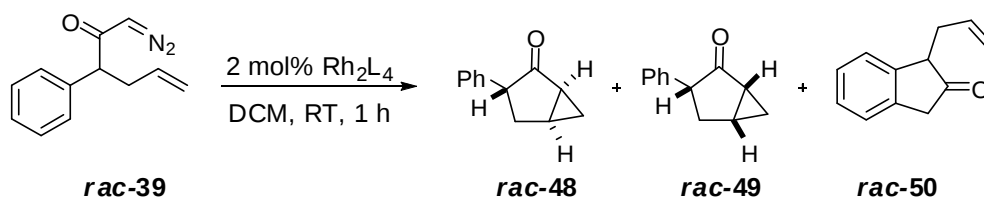
Neben den mono-Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen wurde auch eine Donor/Akzeptor-Diazocarbonylverbindung synthetisiert, um den Einfluss der verschiedenen Substituenten an der Diazoverbindung zu untersuchen. Die Diazocarbonylverbindung **47** ließ sich nach dem Diazogruppentransfer nach Regitz ausgehend von dem Benzylester **45** herstellen (Schema 10).^[34, 157] Für eine Basen unterstützte Diazogruppenübertragung auf aktivierte Methylenverbindungen erwies sich *para*-Acetamidobenzolsulfonylazid (**46**) (*p*-ABSA)^[158, 159] als Azidtransferreagenz besonders gut geeignet. Die Verwendung von **46** gegenüber dem seit vielen Jahren eingesetzten *p*-Toluolsulfonsäureazid begründet sich zum einen mit der verminderten Explosionsgefährdung und zum anderen mit der verbesserten Abtrennbarkeit des entstandenen kristallinen Sulfonamids von der flüssigen Diazoverbindung.



Schema 10: Synthese von α -Diazocarbonylverbindung **47** via Diazogruppentransfer nach Regitz.

1. 5. 2. Cyclopropanierung versus Insertion in aromatische C–H Bindungen

Bei der Umsetzung des Diazoketons **39** mit den *cisoiden* Dirhodium(II)-Benzoatkomplexen **18-25** kann entweder Cyclopropanierung zu den *syn*- oder *anti*-Produkten **48** und **49** oder Insertion in eine aromatische C–H Bindung zum Produkt **50** stattfinden. In Tabelle 3 und Abbildung 10 sind die Selektivitäten der Cyclopropanierung gegenüber aromatischer Substitution sowie die Diastereoselektivitäten der Cyclopropanierungen und die isolierte Gesamtausbeute der Produkte nach säulenchromatographischer Reinigung angegeben.

Tabelle 3: Cyclopropanierung versus Insertion in aromatische C–H Bindung.

Eintrag	Komplex		(48+49):50	48:49	Ausbeute
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	13	71:29	37:63	79 %
2	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$	14	29:71	38:62	81 %
3	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$	15	16:83	37:63	79 %
4	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(\text{tfa})_3$	16	10:90	37:63	80 %
5	$\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$	17	0:100	-	76 %
6	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	18	52:47	42:58	71 %
7	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	19	66:34	40:60	75 %
8	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	20	54:46	40:60	72 %
9	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	23	42:58	42:58	82 %
10	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	24	29:71	38:62	76 %
11	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	25	42:58	40:60	69 %
12	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	26	54:46	33:67	93 %
13	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	21	57:43	40:60	87 %
14	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	27	54:46	42:58	81 %
15	$\text{Rh}_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	28	50:50	43:57	87 %
16	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	29	58:42	38:62	70 %
17	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	22	42:58	42:58	70 %
18	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	30	33:67	43:57	81 %
19	$\text{Rh}_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	31	29:71	45:55	75 %
20	$\text{Rh}_2(\text{piv})_4$	32	60:30	45:55	62 %
21	$\text{Rh}_2(\text{tpa})_4$	33	0:100	-	82 %

Die besten Chemoselektivitäten wurden mit den elektronenarmen Katalysatoren **17** und **33** erhalten (Einträge 5 und 21). Dabei kam es ausschließlich zur Bildung des aromatischen C–H Insertionsproduktes **50**. Während in intermolekularen Reaktionen eine Insertion in eine

aromatische C–H Bindung nicht auftritt, so findet diese in intramolekularen Reaktionen bevorzugt statt. Unter allen getesteten Katalysatoren lieferten die Komplexe **13**, **19** und **32** den größten Anteil an den Cyclopropanierungsprodukten **48** und **49** (Einträge 1, 7 und 20). Das Verhältnis von Cyclopropanierung zu Insertion erstreckt sich in einem Bereich von 71:29 bis 29:71.

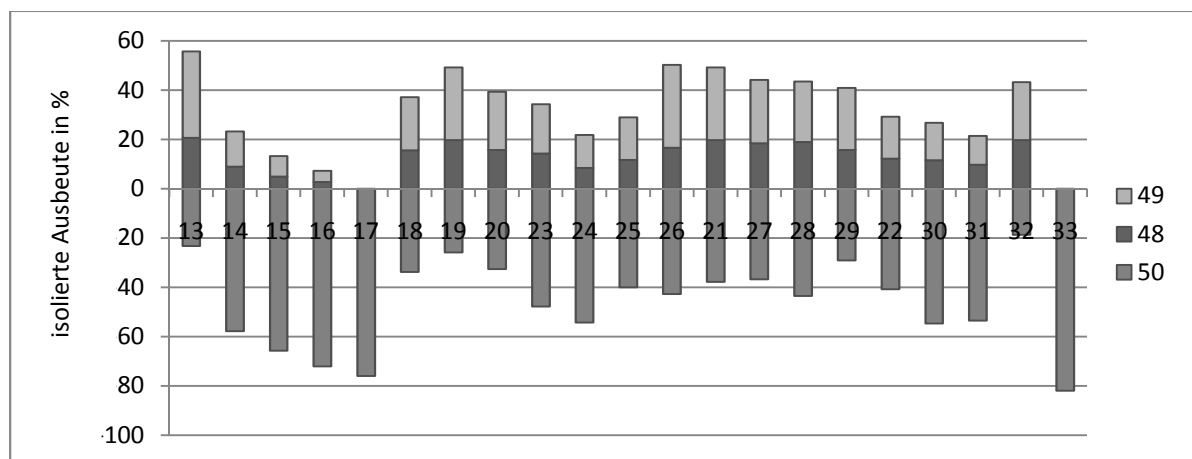


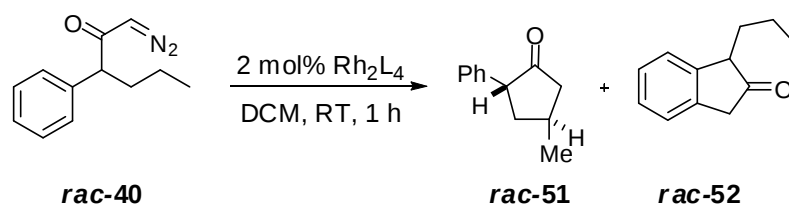
Abbildung 10: Cyclopropanierung versus Insertion in aromatische C–H Bindungen.

Während die *cisoiden* Katalysatoren mit *para*-substituierten, elektronenschiebenden Gruppen an den Benzoatliganden mehr Cyclopropanierungsprodukte bildeten (Einträge 6-8, 13), wurde mit den *cisoiden* Komplexen mit *meta*-substituierten Gruppen und elektronenziehenden Gruppen in *para*-Position vorwiegend aromatische C–H Insertion beobachtet (Einträge 9-11, 17). Unter allen *cisoiden* Komplexen lieferte Katalysator **19** den größten Anteil an den Cyclopropanierungsprodukten (Eintrag 7), während Katalysator **15** den größten Anteil an Insertionsprodukt **50** lieferte (Eintrag 3). Innerhalb der Reihen mit unterschiedlicher Anzahl an Acetatliganden (Einträge 1-5 und 16-19) wird deutlich, dass der von den Komplexen ausgehende elektronische Effekt einen direkten Einfluss auf die Chemoselektivität hat. Je elektronenärmer die Komplexe, desto mehr Insertionsprodukt **50** wird gebildet. Katalysatoren mit hohen Redoxpotentialen und stark elektronenziehenden Liganden begünstigen die Bildung des C–H Insertionsproduktes (Einträge 5, 10, 19 und 21) wohingegen elektronenreiche Komplexe die Bildung der Cyclopropanierungsprodukte begünstigen (Einträge 1, 7 und 20). Die Cyclopropane **48** und **49** werden zu fast gleichen Teilen gebildet. Das beste Diastereomerenverhältnis wurde mit dem Komplex **26** zugunsten

des *syn*-Cyclopropans **49** erzielt (Eintrag 12). Alle Produkte wurden in hohen Gesamtausbeuten von 62-93 % erhalten.

1. 5. 3. Insertion in alkyliche *versus* aromatische C–H Bindungen

Bei der Umsetzung von α -Diazocarbonylverbindung **40** mit den Rh(II)-Komplexen kann Insertion in die alkyliche oder in die aromatische C–H Bindung stattfinden. In Tabelle 4 und Abbildung 11 sind die Produktverhältnisse der alkylichen und aromatischen C–H Insertionsprodukte **51** und **52** sowie deren Gesamtausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung wiedergegeben. Obwohl die Bildung von zwei Diastereomeren bei der Insertion in die alkyliche C–H Bindung möglich ist, wird ausschließlich das *anti*-Isomer **51** gebildet. Bei der Umsetzung der Diazoverbindung **40** mit den homoleptischen, elektronenarmen Komplexen **17**, **31** und **33** wird ausschließlich das aromatische C–H Insertionsprodukt **52** gebildet (Einträge 5, 19 und 21). Daraus lässt sich schließen, dass je größer das Redoxpotential des Katalysators, desto geringer ist die Fähigkeit zur Insertion in die alkyliche C–H Bindung. Dieser Sachverhalt wurde auch bei dem zuvor in Tabelle 3 beschriebenen Beispiel deutlich. Homoleptische, elektronenreiche Komplexe und alle getesteten heteroleptischen Komplexe sind wiederum in der Lage auch in alkyliche C–H Bindungen zu insertieren. Die unterschiedlichen Substituenten der Benzoatliganden in den *cisoiden* Komplexen haben kaum einen Einfluss auf die Produktverteilung von **51** und **52** (Einträge 6-11, 13 und 17). Sie liegen zwischen 13:87 und 10:90 zugunsten von **52**. Auch bei Verwendung der Komplexe mit einem, drei oder vier Benzoatliganden wird hauptsächlich das aromatische Insertionsprodukt **52** erhalten (Einträge 12-18). Bemerkenswert ist, dass Komplex **31** (Eintrag 19) ausschließlich das aromatische Insertionsprodukt bildet. Weiterhin beachtenswert ist, dass jeweils die *cisoiden* Komplexe **15**, **21** und **22** (Einträge 3, 13 und 17) den höchsten Anteil am aromatischen Insertionsprodukt **52** liefern im Vergleich zu den Komplexen unterschiedlicher Anzahl an Acetatliganden.

Tabelle 4: Insertion in alkyliche *versus* aromatische C–H Bindungen.

Eintrag	Komplex		51:52	Ausbeute
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	13	18:82	78 %
2	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$	14	12:88	81 %
3	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$	15	4:96	84 %
4	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(\text{tfa})_3$	16	17:93	62 %
5	$\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$	17	0:100	88 %
6	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	18	13:87	86 %
7	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	19	11:89	90 %
8	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	20	12:88	81 %
9	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	23	11:89	87 %
10	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	24	10:90	93 %
11	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	25	10:90	88 %
12	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	26	13:87	76 %
13	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	21	12:88	83 %
14	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	27	17:83	77 %
15	$\text{Rh}_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	28	12:88	78 %
16	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	29	13:87	85 %
17	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	22	10:90	83 %
18	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	30	12:88	80 %
19	$\text{Rh}_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	31	0:100	75 %
20	$\text{Rh}_2(\text{piv})_4$	32	13:87	95 %
21	$\text{Rh}_2(\text{tpa})_4$	33	0:100	86 %

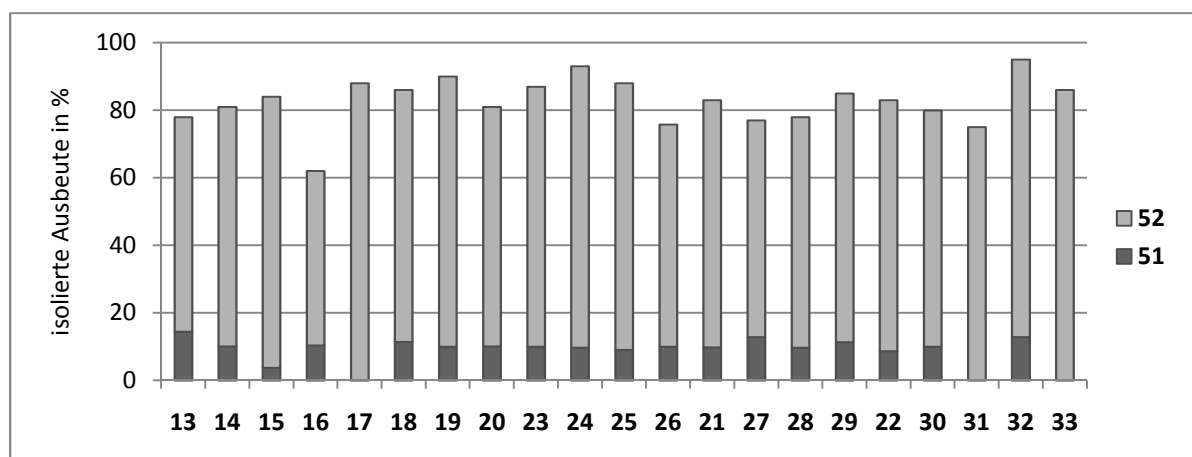


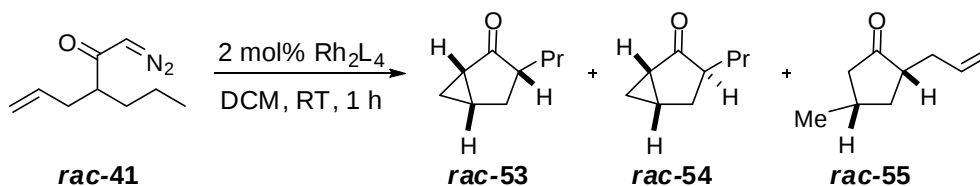
Abbildung 11: Insertion in alkyliche *versus* aromatische C–H Bindungen.

1. 5. 4. Cyclopropanierung *versus* Insertion in alkyliche C–H Bindungen

Die Substituenten in α -Diazocarbonylverbindungen haben einen großen Einfluss auf die Reaktivität von Dirhodium(II)-Carbenoiden.^[160-162] Durch Akzeptorsubstituenten wird die Elektrophilie und Reaktivität der Carbeneinheit zwar erhöht, ihre Selektivität wird aber dadurch gleichzeitig gemindert. Das umgekehrte Verhalten zeigen Carbenoide mit Donorsubstituenten (Abb. 3).^[13, 36, 163, 164] Dieser Sachverhalt wurde auch bei der Umsetzung der Verbindungen **41** und **47** deutlich (Tabelle 5 und 6). Während bei der mono-Akzeptor-substituierten α -Diazocarbonylverbindung **41** die Cyclopropanierungsprodukte **53** und **54** als auch das C–H Insertionsprodukt **55** gebildet wurden (Tabelle 5), so kam es bei der Umsetzung von Verbindung **47** hauptsächlich zur Bildung der Cyclopropanierungsprodukte **56** und **57** (Tabelle 6). Das C–H Insertionsprodukt **58** trat in dieser Reaktion nur in geringen Mengen auf. In den Tabellen 5 und 6 sind die Verhältnisse der Cyclopropanierungs- und Insertionsprodukte sowie die Diastereoselektivitäten der Cyclopropanierungen und die isolierten Gesamtausbeuten angegeben. Die Selektivitäten der erhaltenen Produkte zueinander wurden noch einmal in den Abbildungen 12 und 13 graphisch dargestellt. Die Insertion in die C–H Bindung verläuft bei der Umsetzung der Diazocarbonylverbindungen **41** und **47** hoch diastereoselektiv. Es wird nur ein Diastereomer gebildet. Die relative Stereochemie der Verbindung **58** konnte nicht bestimmen werden.

1. KAPITEL

Tabelle 5: Cyclopropanierung *versus* Insertion in alkyliche C–H Bindungen von Akzeptor-substituierten Diazo-verbindungen.



Eintrag	Komplex		(53+54):55	53:54	Ausbeute
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	13	90:10	57:43	79 %
2	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$	14	80:20	57:43	71 %
3	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$	15	66:34	58:42	74 %
4	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(\text{tfa})_3$	16	0:100	-	61 %
5	$\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$	17	57:43	55:45	84 %
6	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$	18	87:13	55:45	65 %
7	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	19	91:9	55:45	76 %
8	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$	20	88:12	55:45	65 %
9	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	23	83:17	55:45	67 %
10	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	24	77:23	58:42	64 %
11	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	25	84:16	52:48	81 %
12	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	26	90:10	55:45	78 %
13	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	21	90:10	55:45	72 %
14	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	27	93:7	50:50	76 %
15	$\text{Rh}_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	28	89:11	50:50	82 %
16	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	29	86:14	55:45	79 %
17	<i>cis</i> - $\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	22	82:18	55:45	79 %
18	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	30	82:18	55:45	76 %
19	$\text{Rh}_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	31	74:26	50:50	79 %
20	$\text{Rh}_2(\text{piv})_4$	32	93:7	45:55	68 %
21	$\text{Rh}_2(\text{tpa})_4$	33	67:23	40:60	78 %

Bei der Umsetzung von Verbindung **41** mit den getesteten Rh(II)-Katalysatoren wurden die Cyclopropanierungsprodukte **53** und **54** in einem Verhältnis von 58:42 bis 40:60 gebildet (Tabelle 5). Mit den sterisch anspruchsvollen Katalysatoren **32** und **33** wurde im

Gegensatz zu den Katalysatoren **18-31** bevorzugt das Diastereomer **54** gebildet (Einträge 20 und 21). Die mit Abstand beste Chemoselektivität wurde mit dem heteroleptischen Komplex **16** erreicht (Eintrag 4). Mit dem Komplex wurde ausschließlich das Insertionsprodukt **55** mit einer Ausbeute von 67 % erhalten. Der größte Anteil an den Cyclopropanierungsprodukten wurde mit den heteroleptischen Komplexen **19** und **27** (Einträge 7 und 14) als auch mit dem homoleptischen Komplex **32** (Eintrag 20) erzielt. Die geringsten Chemoselektivitäten brachten die Komplexe **15**, **17** und **33** (Einträge 3, 5 und 21) hervor. Die Produkte **53-55** konnten von allen Katalysatoren in hohen Ausbeuten isoliert werden. In Tabelle 3 wurde bereits deutlich, dass je geringer die Anzahl an Acetatligand, desto geringer der Anteil an Cyclopropanierung (Einträge 1-5 und 16-19). Dieser Trend tritt bei der Umsetzung von Diazoverbindung **41** ebenfalls auf (Einträge 1-5 und 16-19). Bei der Umsetzung von Verbindung **40** wurde das C–H Insertionsprodukt **51** in geringen Mengen gebildet (Tabelle 4). Dagegen kommt es bei der Umsetzung von Verbindung **41** zu einer deutlichen Zunahme des Anteils an C–H Insertionsprodukt **55**.

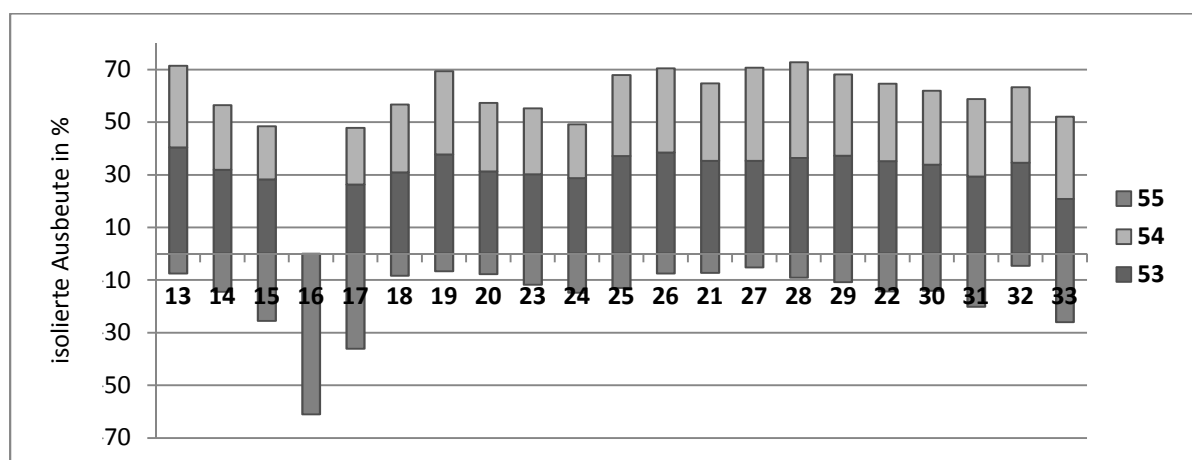


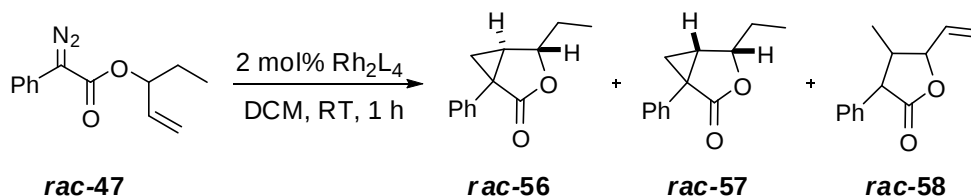
Abbildung 12: Cyclopropanierung *versus* Insertion in alkyliche C–H Bindungen von Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen.

Tabelle 6 gibt die Selektivitäten der Umsetzung von Diazoverbindung **47** zu den Cyclopropanierungsprodukten **56** und **57** sowie dem Insertionsprodukt **58** und die isolierten Gesamtausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung wieder. Bei der Umsetzung von **47** wurden zum größten Teil die Cyclopropane **56** und **57** gebildet. Die Bildung des C–H

1. KAPITEL

Insertionsproduktes **58** verläuft hoch diastereoselektiv; es wurde nur ein Diastereoisomer gebildet, dessen relative Stereochemie jedoch nicht bestimmt werden konnte.

Tabelle 6: Cyclopropanierung versus C–H-Insertion von Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen.



Eintrag	Komplex		(56+57):58	56:57	Ausbeute
1	Rh ₂ (OAc) ₄	13	94:6	95:5	80 %
2	Rh ₂ (OAc) ₃ (tfa)	14	93:7	95:5	80 %
3	cis-Rh ₂ (OAc) ₂ (tfa) ₂	15	95:5	95:5	85 %
4	Rh ₂ (OAc)(tfa) ₃	16	94:6	95:5	90 %
5	Rh ₂ (tfa) ₄	17	87:13	96:4	75 %
6	cis-Rh ₂ (OAc) ₂ (C ₆ H ₅ CO ₂) ₂	18	88:12	92:8	90 %
7	cis-Rh ₂ (OAc) ₂ (4-Me ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	19	94:6	91:9	80 %
8	cis-Rh ₂ (OAc) ₂ (4- ^t BuC ₆ H ₅ CO ₂) ₂	20	88:12	91:9	85 %
9	cis-Rh ₂ (OAc) ₂ (3,5(MeO) ₂ C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	23	95:5	93:7	85 %
10	cis-Rh ₂ (OAc) ₂ (3,5(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	24	94:6	96:4	90 %
11	cis-Rh ₂ (OAc) ₂ (3-BrC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	25	93:7	93:7	85 %
12	Rh ₂ (OAc) ₃ (4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂)	26	100:0	94:6	88 %
13	cis-Rh ₂ (OAc) ₂ (4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	21	100:0	91:9	94 %
14	Rh ₂ (OAc)(4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂) ₃	27	100:0	91:9	87 %
15	Rh ₂ (4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂) ₄	28	100:0	87:13	88 %
16	Rh ₂ (OAc) ₃ (4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂)	29	100:0	94:6	82 %
17	cis-Rh ₂ (OAc) ₂ (4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	22	100:0	94:6	85 %
18	Rh ₂ (OAc)(4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂) ₃	30	100:0	95:5	86 %
19	Rh ₂ (4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂) ₄	31	100:0	91:9	76 %
20	Rh ₂ (piv) ₄	32	99:1	77:23	75 %
21	Rh ₂ (tpa) ₄	33	98:2	91:9	75 %

Mit den Acetat-Methoxybenzoat-Komplexen **21**, **26-28** und Acetat-Trifluormethylbenzoat-Komplexen **22**, **29-31** sowie dem sterisch anspruchsvollen Komplex **32** wurden ausschließlich die Cyclopropanierungsprodukte **56** und **57** in hohen Ausbeuten gebildet (Einträge 12-20). Der größte Anteil des C–H Insertionsproduktes **58** konnte mit den Katalysatoren **17**, **18** und **20** erzielt werden (Einträge 5, 6 und 8). Auch die Cyclopropanierung zur Bildung der Produkte **56** und **57** verlief mit allen getesteten Katalysatoren hoch diastereoselektiv. Von allen Katalysatoren wurde überwiegend das Cyclopropan **56** gebildet. Der größte Anteil an *syn*-Cyclopropan **57** konnte mit dem sterisch anspruchsvollen Komplex **32** erzielt werden (Eintrag 20). Innerhalb der Reihe der Acetat-Methoxybenzoat- **21**, **26-28** und Acetat-Trifluormethylbenzoat-Komplexe **22**, **29-31** wird mit Abnahme des Anteils an Acetatligand das Diastereomerenverhältnis von **56** und **57** geringer (Einträge 12-19).

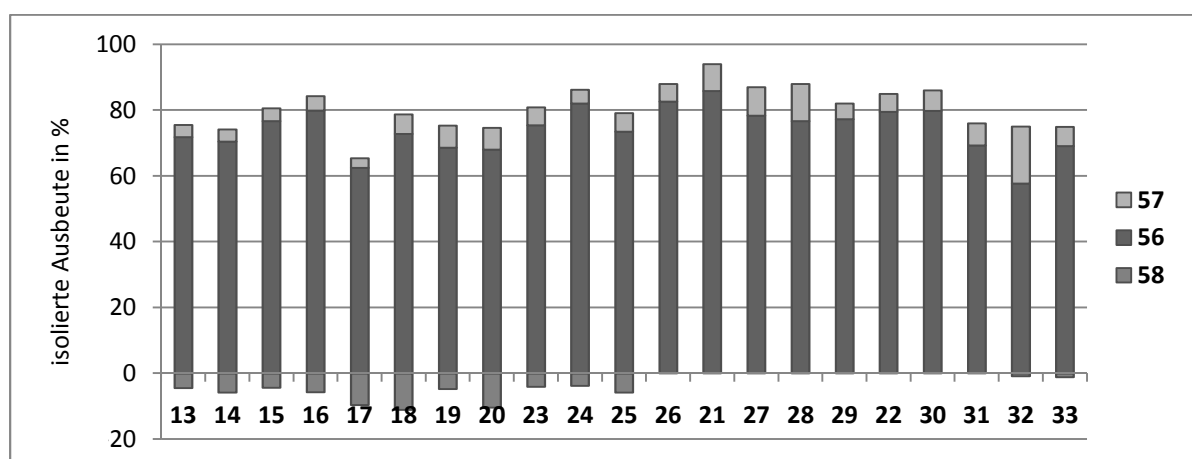
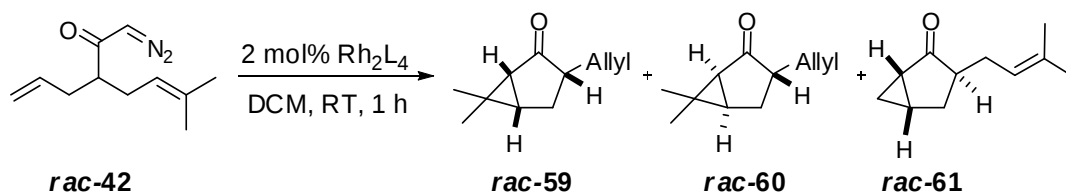


Abbildung 13: Cyclopropanierung *versus* C–H-Insertion von Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen.

1. 5. 5. Cyclopropanierung von mono- *versus* trisubstituierten Doppelbindungen

Während die intermolekulare Cyclopropanierung von monosubstituierten Doppelbindungen als Standardtestreaktion von Dirhodium(II)-Katalysatoren angesehen werden kann,^[51, 165-168] wurden vergleichsweise wenige Beispiele von inter- und intramolekularen Cyclopropanierungen von dreifachsubstituierten Doppelbindungen systematisch untersucht.^[134]

Tabelle 7: Cyclopropanierung von mono- versus trisubstituierten Doppelbindungen.

Eintrag	Komplex		(59+60):61	59:60	Ausbeute
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	13	60:40	67:33	78 %
2	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$	14	63:37	63:37	88 %
3	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$	15	64:36	63:37	81 %
4	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(\text{tfa})_3$	16	65:35	62:38	49 %
5	$\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$	17	74:26	63:37	72 %
6	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	18	55:45	66:34	86 %
7	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	19	53:47	64:36	93 %
8	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	20	53:47	64:36	74 %
9	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	23	55:45	66:34	95 %
10	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	24	58:42	63:37	79 %
11	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	25	53:47	63:37	89 %
12	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	26	55:45	66:34	82 %
13	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	21	58:42	66:34	82 %
14	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	27	55:45	63:37	81 %
15	$\text{Rh}_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	28	56:45	60:40	61 %
16	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	29	60:40	66:34	56 %
17	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	22	53:47	67:33	65 %
18	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	30	53:47	64:36	64 %
19	$\text{Rh}_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	31	62:38	60:40	83 %
20	$\text{Rh}_2(\text{piv})_4$	32	2.2:1	67:33	79 %
21	$\text{Rh}_2(\text{tpa})_4$	33	63:37	63:37	81 %

Als Substrat für intramolekulare Cyclopropanierungskonkurrenzreaktionen wurde Verbindung **42** verwendet.^[151, 168] Bei der Umsetzung von Verbindung **42** mit den Rh(II)-Komplexen **13-33** war die Bildung von vier Cyclopropanierungsprodukten zu erwarten. Wie

aus Tabelle 7 hervorgeht, wurden nur drei Produkte gebildet. Bei der Addition an die einfach substituierte Doppelbindung kommt es nur zur Bildung des *anti*-Isomers **61**. In Abbildung 14 sind die Selektivitäten der gebildeten Produkte **59**, **60** und **61** graphisch dargestellt. Aus ihr wird ersichtlich, dass der Anteil der Addition an die elektronenreichere Doppelbindung zur Bildung der Produkte **59** und **60** deutlich größer ist als der an die elektronenärmere Doppelbindung zu dem Produkt **61**. Die Komplexe **17** und **32** bringen den größten Anteil der Produkte **59** und **60** hervor (Einträge 5 und 20). In der Reihe der Acetat-Trifluoracetat-Komplexe **13-17** kommt es mit Abnahme des Acetatanteils zu einer Zunahme der Addition an die elektronenreichere Doppelbindung (Einträge 1-5). In den Reihen der Acetat-Methoxybenzoat- **21, 26-28** und Acetat-Trifluormethylbenzoat-Komplexe **22, 29-31** tritt dieser Trend nicht mehr auf (Einträge 12-15 und 16-19). Bei den *cisoiden* Komplexen, die unterschiedlich substituierte Benzoessäureliganden tragen, ändert sich die Chemoselektivität kaum (Einträge 6-11, 13 und 17). Die Cyclopropane **59** und **60** wurden von allen Katalysatoren zu gleichen Teilen gebildet. Die Diastereoselektivitäten liegen in einem Bereich von 60:40 bis 67:33. Das beste Diastereomerenverhältnis wurde mit den Komplexen **13** und **22** erzielt (Einträge 1 und 17), das geringste mit dem Komplex **32** (Eintrag 20). Das gleichzeitige Vorliegen von reaktiven Carbenoiden und elektronenreichen C–C- π -Bindungen machte es schwer die Reaktion selektiv zu steuern.

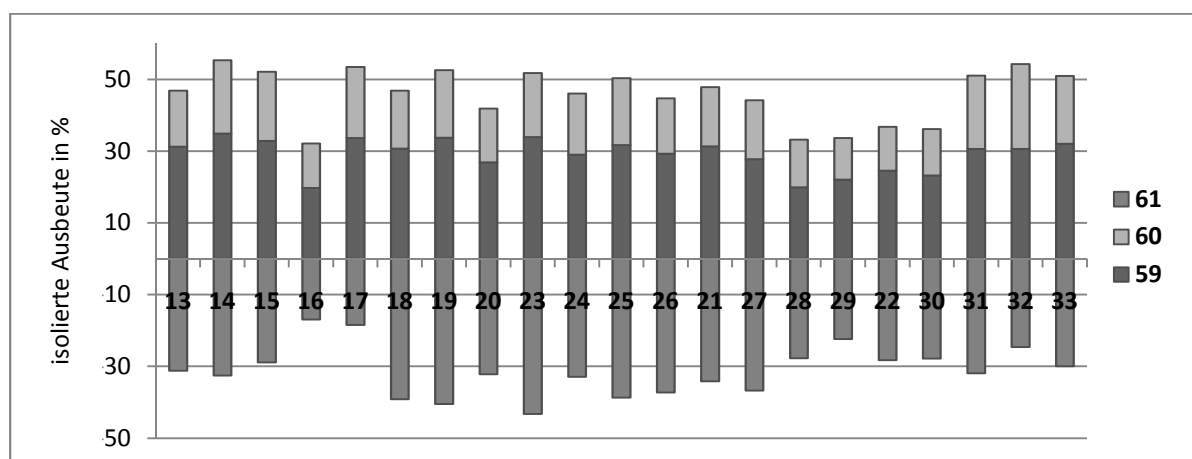
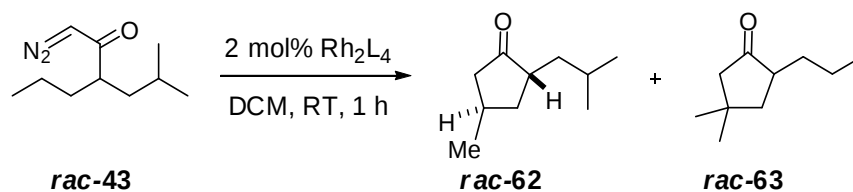


Abbildung 14: Cyclopropanierung von mono- versus trisubstituierten Doppelbindungen.

1. 5. 6. Insertion in sekundäre *versus* tertiäre C–H Bindungen

Bei der Umsetzung der α -Diazoverbindung **43** mit den Rh(II)-Katalysatoren **13-33** wurden die Insertionsprodukte **62** und **63** gebildet. Tabelle 8 gibt die Selektivitäten der erhaltenen Produkte und deren isolierte Gesamtausbeute nach säulenchromatographischer Reinigung wieder. In Abbildung 15 wurden die Selektivitäten der erhaltenen Insertionsprodukte **62** und **63** noch einmal graphisch dargestellt. Zu erwarten ist gewesen, dass bei der Insertion in die sekundäre C–H Bindung zwei Diastereomere gebildet werden. Wie auch bei der Umsetzung von Diazoverbindung **41** und **47**, bei denen bei der Insertion in die sekundäre C–H Bindung nur ein Diastereomer hervorgebracht wurde (Tabelle 5 und 6), wurde auch hier nur ein Diastereomer gebildet. Dieser Sachverhalt wurde damit begründet, dass in dem durchlaufenden cyclischen Übergangszustand die Insertion in eine äquatoriale C–H Bindung gegenüber der axialen bevorzugt wird.^[27] Obwohl die Insertion in sekundäre C–H Bindungen sterisch als auch elektronisch gegenüber der Insertion in tertiäre C–H Bindungen bevorzugt ist,^[169] wurde bei der Umsetzung von Verbindung **43** zum überwiegenden Teil das Insertionsprodukt **63** gebildet.^[62, 170] Die Insertion in die sekundäre C–H Bindung fand auch bei den Umsetzungen der α -Diazoverbindungen **40**, **41** und **47** nur zu einem geringen Anteil statt (Tabellen 4, 5 und 6). Die beste Chemoselektivität wurde mit dem kommerziell erhältlichen Rh₂(OAc)₄ (**13**) erzielt. Komplexe mit hohen Redoxpotentialen, **17**, **24** und **31**, lieferten eine geringere Selektivität (Einträge 5, 10 und 19). In den Reihen der Acetat-Trifluoracetat- **13-17**, Acetat-Methoxybenzoat- **21**, **26-28** und Acetat-Trifluormethylbenzoat-Komplexe **22**, **29-31** verringerte sich mit Abnahme der Anzahl der Acetatliganden auch die Chemoselektivität (Einträge 1-5, 12-15 und 16-19). Ein ähnlicher Trend wurde bereits bei der Diastereoselektivität der Cyclopropanierung mit der α -Diazoverbindung **47** beobachtet (Tabelle 6, Einträge 12-15 und 16-19). Während die Cyclopropane bei der Umsetzung von α -Diazoverbindung **42** mit den Komplexen **16**, **22**, **28** und **29** in geringen Ausbeuten erhalten werden konnten (Einträge 4, 15-17), so wurden die Cyclopropane bei Verwendung der Katalysatoren **19** und **23** in hohen Ausbeuten erhalten (Einträge 7 und 9).

Tabelle 8: Insertion in sekundäre versus tertiäre C–H-Bindungen.

Eintrag	Komplex		62:63	Ausbeute
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	13	11:89	83 %
2	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$	14	24:76	83 %
3	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$	15	26:74	60 %
4	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(\text{tfa})_3$	16	26:74	87 %
5	$\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$	17	29:71	74 %
6	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	18	20:80	87 %
7	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	19	15:85	76 %
8	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	20	24:76	81 %
9	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	23	21:79	75 %
10	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	24	28:72	74 %
11	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	25	24:76	70 %
12	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	26	16:84	74 %
13	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	21	17:83	80 %
14	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	27	18:82	76 %
15	$\text{Rh}_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	28	19:81	54 %
16	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	29	17:83	70 %
17	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	22	20:80	57 %
18	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	30	23:77	91 %
19	$\text{Rh}_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	31	25:75	75 %
20	$\text{Rh}_2(\text{piv})_4$	32	14:86	76 %
21	$\text{Rh}_2(\text{tpa})_4$	33	22:78	87 %

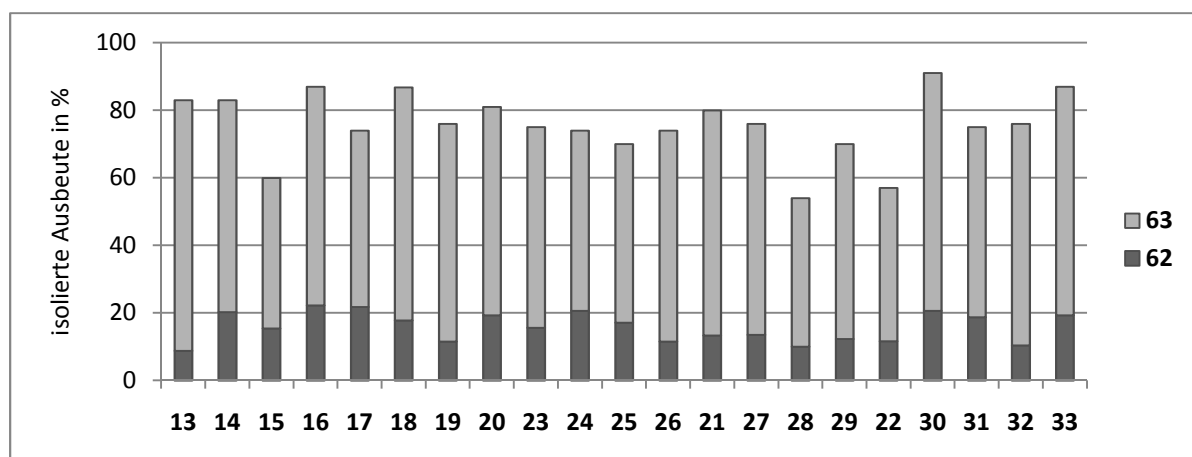


Abbildung 15: Insertion in sekundäre versus tertiäre C–H-Bindungen.

1. 6. Einsatz in intermolekularen Reaktionen

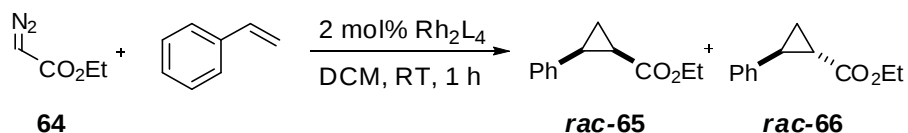
Zusätzlich zu den intramolekularen Reaktionen wurden die neu entwickelten Katalysatoren anschließend in intermolekularen Reaktionen getestet. Dabei wurde die Umsetzung von Styrol mit Akzeptor- und Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen untersucht. Es ist bekannt, dass hierbei keine Insertion in die aromatische C–H Bindung stattfindet, sondern ausschließlich Cyclopropanierung eingegangen wird. Die Diastereoselektivität der Cyclopropanierungsprodukte sollte mit den neuen Rh(II)-Komplexen **18-31** untersucht und mit den bekannten homoleptischen Komplexe **13**, **17**, **32** und **33** und heteroleptischen Komplexe **14-16** verglichen werden. Desweiteren sollte die Insertion der Rhodiumcarbenoide in C–H Bindungen gesättigte Heterocyclen untersucht werden. Dabei wurde Tetrahydrofuran mit der bekannten Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindung **67** umgesetzt.

1. 6. 1. Cyclopropanierungsreaktionen

Tabelle 9 gibt die Umsetzung von Ethyldiazoacetat (EDA) (**64**) mit Styrol mit den hetero- und homoleptischen Dirhodium(II)-Carboxylaten **13-33** wieder. Die Diastereomerenverhältnisse der Cyclopropane **65** und **66** sowie deren isolierte Gesamtausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung sind in Tabelle 9 aufgelistet. In Abbildung 16 sind die Selektivitäten noch einmal graphisch dargestellt. Die Cyclopropane **65** und **66** sind in der

Literatur bekannt.^[171, 172] Somit konnte die Zuordnung der Signale aus dem ¹H-NMR-Rohspektrum erfolgen und das Diastereomerenverhältnis bestimmt werden.

Tabelle 9: Intermolekulare Cyclopropanierung mit Akzeptor-substituierter Diazoverbindung.



Eintrag	Komplex		65:66	Ausbeute
1	Rh ₂ (OAc) ₄	13	38:62	65 %
2	Rh ₂ (OAc) ₃ (tfa)	14	42:58	59 %
3	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (tfa) ₂	15	45:55	71 %
4	Rh ₂ (OAc)(tfa) ₃	16	45:55	53 %
5	Rh ₂ (tfa) ₄	17	45:55	57 %
6	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	18	42:58	76 %
7	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (4-Me ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	19	42:58	55 %
8	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (4- ^t BuC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	20	43:57	66 %
9	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	23	43:57	75 %
10	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (3,5-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	24	42:58	75 %
11	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (3-BrC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	25	43:57	69 %
12	Rh ₂ (OAc) ₃ (4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂)	26	33:67	75 %
13	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	21	43:57	48 %
14	Rh ₂ (OAc)(4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂) ₃	27	42:58	58 %
15	Rh ₂ (4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂) ₄	28	45:55	60 %
16	Rh ₂ (OAc) ₃ (4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂)	29	37:63	72 %
17	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	22	42:58	57 %
18	Rh ₂ (OAc)(4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂) ₃	30	43:57	57 %
19	Rh ₂ (4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂) ₄	31	45:55	59 %
20	Rh ₂ (piv) ₄	32	45:55	61 %
21	Rh ₂ (tpa) ₄	33	50:50	60 %

Bei der Bildung der Cyclopropane **65** und **66** wurde eine Präferenz für das *anti*-Produkt **66** beobachtet. Die höchste Diastereoselektivität von 33:67 wurde mit dem heteroleptischen Komplex **26** erhalten (Eintrag 12). Die Anzahl an Acetatligand in den Komplexen hat auch in diesem Experiment einen direkten Einfluss auf die Diastereoselektivität. In den Reihen der Acetat-Trifluoracetat- **13-17**, Acetat-Methoxybenzoat- **21, 26-18** und Acetat-Trifluormethylbenzoat-Komplexen **22, 29-31** kam es mit Abnahme der Anzahl an Acetatliganden zu einer Verschlechterung der Diastereomerenverhältnisse von **65** zu **66** (Einträge 1-5, 12-15 und 16-19). Die *cisoiden* Komplexe **18-25** mit den verschiedenen substituierten Benzoatliganden liefern annähernd gleiche Diastereomerenverhältnisse (Einträge 6-11, 13 und 17). Im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Daten lässt sich feststellen, dass *Doyle's* Carboxamidat-Katalysatoren **7** Diastereomerenverhältnisse von bis zu 75:25^[27, 173-175] und *Davies* Carboxylatkomplexe **5** lediglich Gemische von 50:50 erzeugen.^[176] Die besten Diastereomerenverhältnisse wurden mit den von *Lahuerta* entwickelten *cisoiden*, *ortho*-metallierten Dirhodium(II)-Triphenylphosphinkatalysatoren **10** erzielt (90:10).^[177, 178] Mit diesen Katalysatoren wurde bevorzugt das *syn*-Produkt **65** gebildet. Mit den im Rahmen dieser Arbeit getesteten Katalysatoren **13-33** wurde allerdings bevorzugt das *anti*-Produkt **66** gebildet, also eine Umkehr der Diastereoselektivität beobachtet. Die höchsten Ausbeuten wurden mit den Katalysatoren **23, 24** und **26** erzielt, wobei mit Katalysator **26** auch das beste Diastereomerenverhältnis erreicht wurde (Einträge 9, 10 und 12).

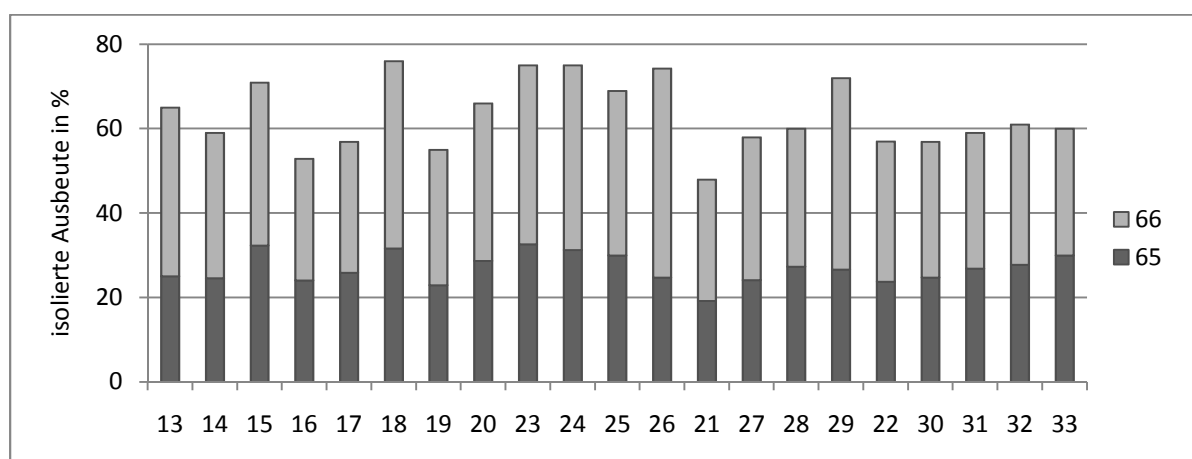
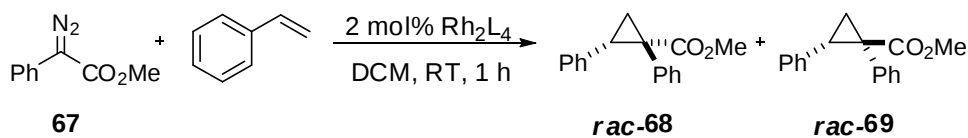


Abbildung 16: Intermolekulare Cyclopropanierung mit Akzeptor-substituierter Diazoverbindung.

Donor/Akzeptor-substituierte Diazoverbindungen haben sich bereits in intramolekularen Testreaktionen mit einer hohen Chemo- und Diastereoselektivität ausgezeichnet (Tabelle 6). Bei der Umsetzung der Diazocarbonylverbindung **67** mit Styrol wurden die Cyclopropane **68** und **69** ebenfalls in hohen Diastereoselektivitäten erhalten. In Tabelle 10 sind die Selektivitäten sowie die isolierten Gesamtausbeuten der Produkte **68** und **69** nach säulenchromatographischer Reinigung angegeben. Abbildung 17 stellt die erhaltenen Selektivitäten graphisch dar. Die Diastereomerenverhältnisse der Cyclopropane **68** und **69** konnten mittels aus der Literatur bekannter Daten aus dem ^1H -NMR-Rohspektrum bestimmt werden.^[179, 180]

Davies begründet die hohe Diastereoselektivität bei der Umsetzung von Styrolen mit α -Aryl-Diazocarbonylverbindungen durch eine π -Wechselwirkung zwischen dem Arylsubstituenten des Carbenoids und dem Phenylring des Substrates.^[181-183] Die besten Resultate wurden mit den gängigen homoleptischen Carboxylatkomplexen **13**, **17** und **33** erreicht (Einträge 1, 5 und 21). Auch in dieser Reaktion hat die Anzahl der substituierten Acetatliganden in den Komplexen einen Einfluss auf das Diastereomerenverhältnis der Produkte **68** und **69**. Mit Abnahme der Anzahl der Acetatliganden in den Reihen Acetat-Methoxybenzoat- **21**, **26-28** und Acetat-Trifluormethylbenzoat-Komplex **22**, **29-31** kam es zur Abnahme der Selektivitäten (Einträge 12-15 und 16-19). Erstaunlich ist, dass sich dieser Trend nicht auch in der Reihe Acetat-Trifluoracetat-Komplex **13-17**, wie er auch bei den Reaktionen in Tabelle 7 und 8 zu sehen ist, fortsetzt (Einträge 1-5). In dieser Reihe zeigten die homoleptischen Komplexe **13** und **17** sehr hohe Diastereoselektivitäten (Einträge 1 und 5). Die Umsetzung von Styrol und **67** wurde auch mit den bereits bestehenden Katalysatorsystemen von *Davies*, *Doyle* und *Hashimoto* (Abb. 4) durchgeführt.^[179, 184, 185] Auch in diesen Reaktionen wurden hohe Diastereomerenverhältnisse der Cyclopropane **68** und **69** erzielt. Verbindung **67** wurde nach dem in Schema 10 beschriebenen Diazogruppentransfer nach Regitz ausgehend von Methyl-2-phenylacetat synthetisiert.^[186]

Tabelle 10: Cyclopropanierung mit Donor/Akzeptor-substituierter Diazoverbindung.

Eintrag	Komplex		68:69	Ausbeute
1	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	13	1:97	45 %
2	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$	14	1:75	63 %
3	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$	15	1:78	71 %
4	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(\text{tfa})_3$	16	1:77	58 %
5	$\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$	17	1:99	69 %
6	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	18	1:58	67 %
7	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	19	1:67	67 %
8	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	20	1:53	59 %
9	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	23	1:55	64 %
10	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	24	1:47	65 %
11	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	25	1:60	57 %
12	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	26	1:69	56 %
13	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	21	1:57	63 %
14	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	27	1:49	80 %
15	$\text{Rh}_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	28	1:37	62 %
16	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)$	29	1:71	58 %
17	$\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2$	22	1:59	72 %
18	$\text{Rh}_2(\text{OAc})(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$	30	1:52	40 %
19	$\text{Rh}_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$	31	1:48	45 %
20	$\text{Rh}_2(\text{piv})_4$	32	1:36	44 %
21	$\text{Rh}_2(\text{tpa})_4$	33	0:100	77 %

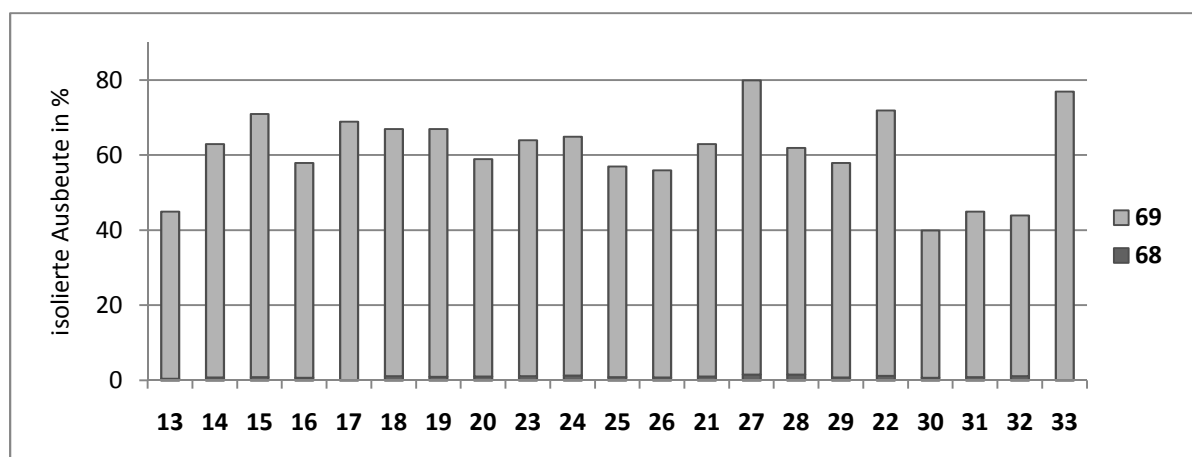
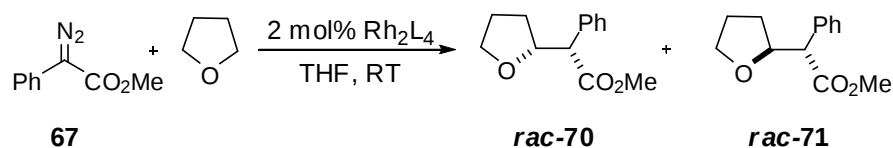


Abbildung 17: Intermolekulare Cyclopropanierung mit Donor/Akzeptor-substituierten Diazoverbindungen.

1. 6. 2. C–H Insertion in Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran stellt ein sehr attraktives Substrat für die Carbenoid C–H Insertion in gesättigte Heterocyclen dar. Bei der Umsetzung von Diazoverbindung **67** mit Tetrahydrofuran werden die diastereomeren Insertionsprodukte **70** und **71** gebildet. Tabelle 11 fasst die Ergebnisse der Umsetzung mit den Rh(II)-Komplexen zusammen und gibt die Ausbeuten der Produkte, die hier mittels GC/MS-Analytik bei Verwendung von *n*-Dodecan als internen Standard durchgeführt wurden, wieder. Abbildung 18 gibt die Selektivitäten der Insertionsprodukte graphisch wieder. Die Verbindungen **70** und **71** sind in der Literatur bekannt.^[186] Somit konnten die Signale in dem ¹H-NMR-Rohspektrum zugeordnet und die Diastereomerenverhältnisse bestimmt werden. *Davies et al.* haben Rh₂(*S*-DOSP)₄ (**5**) als Katalysator für die Transformation von Tetrahydrofuran mit Diazoverbindungen **67** verwendet und eine Diastereoselektivität der Produkte **70** und **71** von 74:26 erhalten.^[187, 188] Mit dem heteroleptischen Komplex **15** ließ sich eine Diastereoselektivität von 82:18 erzielen (Eintrag 3). Mit den Acetat-Trifluoracetat-Komplexen **14–17** wurden die besten Diastereoselektivitäten erzielt (Einträge 2–5), wobei der kommerziell erhältliche Rh₂(OAc)₄ Komplex (**13**) das beste Ergebnis lieferte (Eintrag 1). In der Reihe der *cisoiden* Komplexe **18–25** zeigte sich, dass der Komplex **24** mit dem größten Redoxpotential die schlechteste Diastereoselektivität hervorbrachte (Eintrag 10). Die besten Diastereoselektivitäten wurden mit den Komplexen mittleren Redoxpotentials erzielt (Einträge 1, 7, 12 und 16). Mit den elektronenarmen Komplexen **31** und **33** ließ sich sogar die Diastereoselektivität umkehren (Einträge 19 und 21).

Tabelle 11: Intermolekulare C-H-Insertion in Tetrahydrofuran.

Eintrag	Komplex		t [h]	70:71	Ausbeute
1	Rh ₂ (OAc) ₄	13	3	81:19	46 %
2	Rh ₂ (OAc) ₃ (tfa)	14	1	77:23	61 %
3	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (tfa) ₂	15	3	82:18	46 %
4	Rh ₂ (OAc)(tfa) ₃	16	1	80:20	54 %
5	Rh ₂ (tfa) ₄	17	1	76:24	69 %
6	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	18	2	70:30	53 %
7	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (4-Me ₂ NC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	19	2	72:28	85 %
8	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (4- ^t BuC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	20	2	71:29	89 %
9	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	23	2	65:35	93 %
10	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (3,5-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	24	2	40:40	94 %
11	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (3-BrC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	25	2	66:34	98 %
12	Rh ₂ (OAc) ₃ (4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂)	26	1	78:22	69 %
13	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂) ₂	21	1	71:29	72 %
14	Rh ₂ (OAc)(4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂) ₃	27	1	63:37	53 %
15	Rh ₂ (4-MeOC ₆ H ₄ CO ₂) ₄	28	1	52:48	62 %
16	Rh ₂ (OAc) ₃ (4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂)	29	1	74:26	69 %
17	<i>cis</i> -Rh ₂ (OAc) ₂ (4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂) ₂	22	1	66:34	54 %
18	Rh ₂ (OAc)(4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂) ₃	30	1	56:44	62 %
19	Rh ₂ (4-CF ₃ C ₆ H ₄ CO ₂) ₄	31	1	42:58	78 %
20	Rh ₂ (piv) ₄	32	1	60:40	67 %
21	Rh ₂ (tpa) ₄	33	1	28:72	58 %

[a] bestimmt per GC/MS mit *n*-Dodecan als interner Standard.

In der Reihe der Acetat-Methoxybenzoat- **21**, **26-28** und Acetat-Trifluoracetat-Komplexe **22**, **29-31** zeigt sich auch hier der allgemeine Trend, dass sich mit Abnahme der Anzahl der Acetatliganden die Diastereoselektivität verringert (Einträge 12-15 und 16-19), bis zur Umkehr der Produktverhältnisse mit den Komplexen **31** und **33** (Einträge 19 und 21). Die

höchsten Ausbeuten wurden mit den *cisoiden* Komplexen **19**, **20**, **23-25** erzielt (Einträge 7-11).

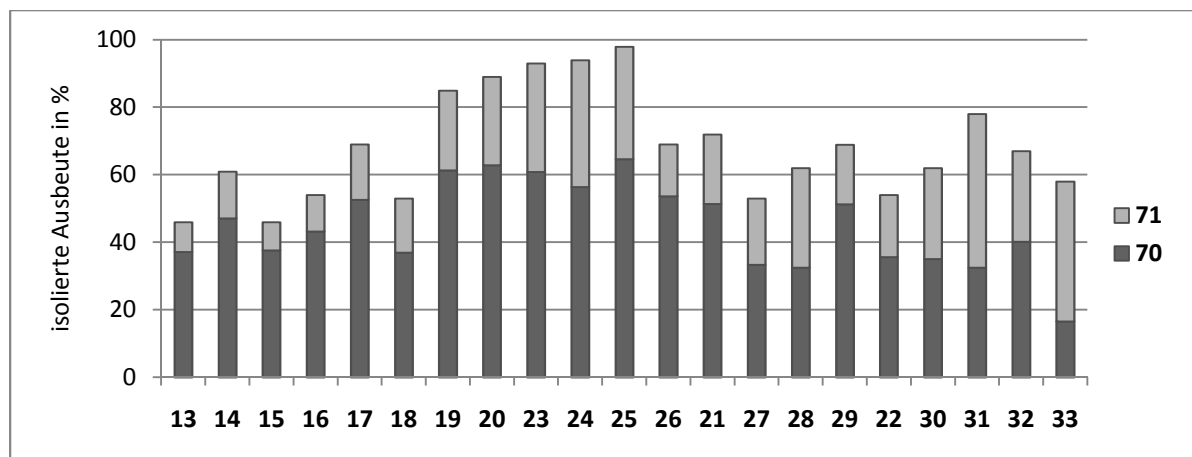


Abbildung 18: Intermolekulare C–H Insertion in Tetrahydrofuran.

1. 7. Zusammenfassung und Ausblick

Für intramolekulare Konkurrenzreaktionen wurde eine Reihe verschiedener Diazocarbonylverbindungen synthetisiert, um die Selektivität der neu entwickelten Rh(II)-Komplexe **18-31** bzgl. Cyclopropanierung, aromatischer und alkylischer C–H Insertion zu testen. Die Umsetzung der Diazocarbonylverbindungen konnte mit einer geringen Katalysatorbeladung von 2 mol% bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde von allen Rh(II)-Katalysatoren erfolgreich durchgeführt werden und lieferte die Cyclopropanierungs- und Insertionsprodukte in guten bis sehr guten isolierten Gesamtausbeuten. Die Komplexe zeigen eine unterschiedliche Redoxaktivität. Diese wirkt sich auf die Chemo- und Diastereoselektivität in den Reaktionen erheblich aus. Die von den Substituenten an den Benzoesäuren ausgehenden induktiven und mesomeren Effekte haben einen direkten Einfluss auf die Carbenoidspezie. In einigen Beispielen konnte gezeigt werden, dass Komplexe mit hohen Redoxpotentialen sehr gute Selektivitäten hervorbrachten. Hervorzuheben ist, dass es sich dabei überwiegend um homoleptische Komplexe handelt. Desweiteren hat auch die Anzahl der Acetatliganden im Komplex einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität. In einigen

Fällen nahmen mit Abnahme der Anzahl an Acetatliganden sowohl das Chemo- als auch das Diastereomerenverhältnis ab.

Zusätzlich wurden die neu entwickelten Rh(II)-Komplexe **18-31** auch in intermolekularen Transformationen mit den bekannten Diazoverbindungen **64** und **67** getestet. Bei der Cyclopropanierung an Styrol zeigte sich, dass die Substitution der Diazocarbonylverbindung einen deutlich höheren Einfluss auf die Diastereoselektivitäten der Cyclopropane hat als die von den Komplexen ausgehenden elektronischen Eigenschaften. Der Anteil an Acetatligand im Komplex wirkt sich auch hier auf die Diastereoselektivitäten in den Produkten aus. Der Trend wurde bereits in den intramolekularen Reaktionen beobachtet und setzt sich in den intermolekularen Reaktionen fort: je größer der Anteil an Acetatligand im Komplex, desto besser das Diastereomerenverhältnis. Bei der Umsetzung von **67** mit Tetrahydrofuran wurde mit dem heteroleptischen Komplex **15** erstmalig eine verbesserte Diastereoselektivität beobachtet. Mit dem elektronenarmen Komplex **31** sowie dem sterisch anspruchsvollen Komplex **33** konnte hierbei sogar eine Umkehr des Selektivitätenverhältnisses erzeugt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Komplexe mit unterschiedlich substituierten Benzoat-Liganden **18-31** einen direkten Einfluss auf die Selektivitäten in den inter- und intramolekularen Reaktionen haben. Die von den Substituenten ausgehenden mesomeren und induktiven Effekte lassen sich auf die Rhodiumatome übertragen. In nachfolgenden Untersuchungen sollte jedoch zusätzlich das Ausmaß von verschiedenen Ligandentypen, wie z.B. Carbonsäureamide **72**, Phosphorsäuren **73**, Phosphoramide **74** oder Amidinate **75**, auf das Verhalten der Selektivität in den Reaktionen untersucht werden.

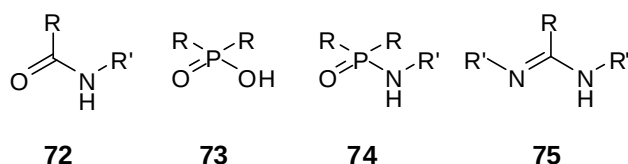


Abbildung 19: Mögliche Ligandenstrukturen mit unterschiedlichen pK_s -Werten.

Aufgrund ihrer stark unterschiedlichen pK_s -Werte ist zu erwarten, dass diese Ligandensysteme eine bessere/gezieltere Feinabstimmung der Katalysatorelektrophilie ermöglichen.

Mit den Strukturen von **72** und **74** lässt sich sogar aufgrund der verschiedenartig koordinierenden Donoratome eine unterschiedliche Koordinationssphäre in heteroleptischen Komplexen erzielen. Deren Auswirkung gilt es ebenfalls zu erforschen.

Aus intramolekularen Konkurrenzreaktionen lassen sich aus dem Verhältnis zweier Reaktionsgeschwindigkeiten unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen Konkurrenzkonstanten bestimmen, die zur Charakterisierung von reaktiven Zwischenstufen herangezogen werden können.^[189, 190] In nachfolgenden Untersuchungen sollten diese Konstanten bestimmt werden, um zusätzlich kinetische Eigenschaften von carbenoiden Zwischenstufen zu erhalten und diese miteinander zu vergleichen.

**Synthese und Anwendung eines
Dirhodium(II) Katalysators mit
 $\mu^1\text{-}\eta^4$ -koordinierenden Tropolonliganden**

2. 1. Einleitung

Neben den ausschließlich auf Carboxylatliganden basierenden Dirhodiumkatalysatoren wurde in unserem Arbeitskreis an weiteren neuen Katalysatorsystemen gearbeitet. Im vorangegangenen Kapitel wurde eine Reihe von heteroleptischen Dirhodium(II)-Benzoatkomplexen vorgestellt. Ein Konstitutionsisomer und Vinylogon der Benzoesäure ist das Tropolon. Tropolone gehören zu den „nicht-benzenoiden“ Aromaten, wie auch Tropon, Aminotropon und Aminotropolonimin.^[191, 192] Es sind Verbindungen, die eine ungerade Anzahl an Ringgliedern besitzen, aber einen aromatischen Charakter aufweisen. Aufgrund ihrer kompakten Form, der starren Struktur und des kleinen Bisswinkels eignen sich Tropolone besonders gut als chelatisierende Liganden für Metalle mit einer hohen Koordinationszahl. Sie können als bidentate $\mu^1-\eta^4$ -Liganden an eine Reihe von Metallen über Fünfringchelate koordinieren.^[193-197] Nur wenige monomere Rhodiumkomplexe mit Tropolonliganden wurden bisher synthetisiert.^[198-201] Ihr Einsatz beschränkt sich als Präkatalysatoren für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung.^[200] $\mu^1-\eta^4$ -Tropolonliganden in dimeren Rh(II)-Systemen sind gänzlich unbekannt. Bisher bekannte $\mu^1-\eta^4$ -Liganden in dimeren Rhodiumkomplexen sind 2,2'-Bipyridine. Eine Reihe von Rhodiumkomplexen mit nicht-verbrückenden Bipyridinliganden wurde von *Pruchnik et al.*^[202-204] und *Dunbar et al.*^[205-207] synthetisiert (Abb. 20).

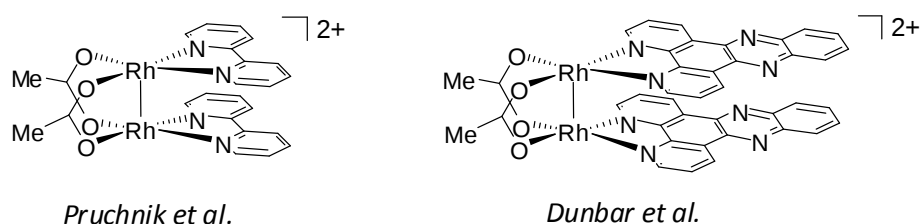


Abbildung 20: Nicht-verbrückende 2,2'-Bipyridinliganden in dimeren Rhodiumkomplexen.

Diese kationischen Komplexe mit nicht-verbrückenden $\mu^1-\eta^4$ -Liganden gelten aufgrund ihrer zytostatischen Eigenschaften und verminderten Toxizität im Vergleich zu den bekannten *cis*-Platinverbindungen als potentielle Antitumorreagenzien in der Medizinalchemie.^[201, 202, 206-211] Sie wurden jedoch noch nicht auf ihre katalytische Aktivität in der organischen Synthese untersucht.

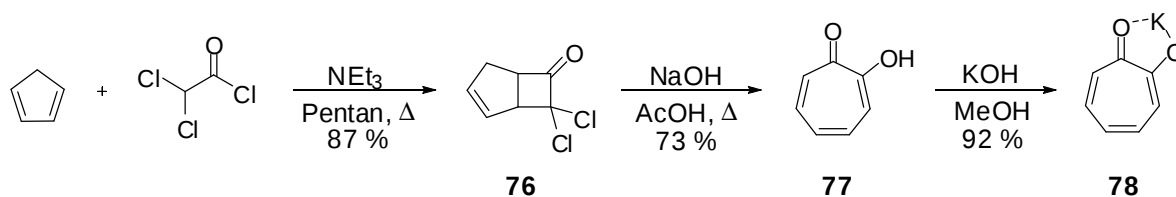
2. 2. Zielsetzung

Ein dimerer heteroleptischer Rhodium(II)-Tropolon-Komplex sollte basierend auf dem Konzept des selektiven Ligandenaustausches ausgehend von den aus Kapitel 1 beschriebenen Trifluoracetatkomplexen zugänglich gemacht werden. Aufgrund des kleinen Bisswinkels fungiert Tropolon bei der Chelatisierung von Metallen als $\mu^1-\eta^4$ -Ligand. Es galt zu untersuchen, wie sich die katalytische Aktivität ändert, wenn die propellerartige Struktur durch ionische, $\mu^1-\eta^4$ -Liganden aufgehoben wird. Zusätzlich sollten die elektronischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammographie und UV/Vis-Spektroskopie bestimmt werden. Desweiteren sollte die katalytische Aktivität des Komplexes bei der Umsetzung von Diazocarbonylverbindungen zur Funktionalisierung von C–H Bindungen untersucht und mit den hetero- und homoleptischen Komplexen **13-33** verglichen werden. Der Komplex sollte in intermolekularen Reaktionen sowie in den aus Kapitel 1 beschriebenen intramolekularen Konkurrenzreaktionen getestet werden.

Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Synthese eines heteroleptischen Rh_2^{4+} -Komplexes mit nicht-verbrückenden Tropolonliganden vorgestellt. Anschließend wird dessen Aktivität als Katalysator bei der Umsetzung von Diazocarbonylverbindungen zur Funktionalisierung von C–H Bindungen beschrieben.

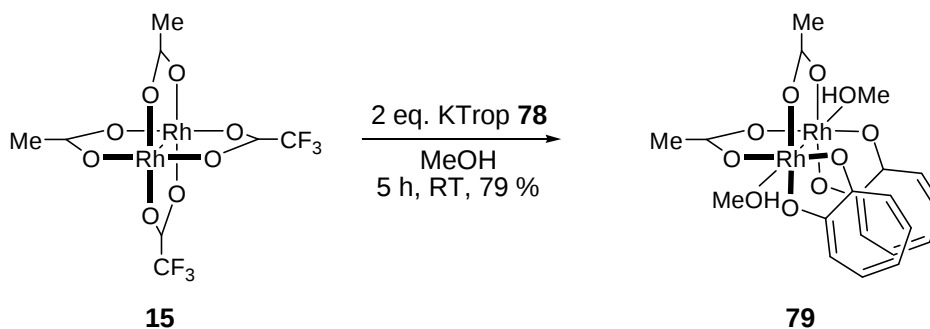
2. 3. Synthese und Strukturanalyse des dimeren Rhodium(II)-Tropolonkomplexes

Tropolon wurde ausgehend von Cyclopentadien und Dichloracetylchlorid in zwei Stufen hergestellt (Schema 11). Unter basischen Bedingungen wurde zunächst Dichloracetylchlorid deprotoniert und *in situ* das Dichlorketen gebildet. In einer thermisch induzierten [2+2]-Cycloaddition reagierte das generierte Keten mit Cyclopentadien zum Bicyclus **76**. Dieser wurde erneut unter basischen Bedingungen einer thermisch induzierten Umlagerungsreaktion unterzogen, wobei sich Tropolon (**77**) bildete.^[212] Zur Herstellung des Alkalisalzes wurde **77** mit einer stöchiometrischen Menge an Kaliumhydroxid versetzt, so dass **78** als gelbe, kristalline Plättchen erhalten werden konnte.



Schema 11: Tropolon- und Tropolonatsynthese.

Basierend auf dem Konzept des selektiven Trifluoracetatligandenaustausches aus Kapitel 1.3. konnte bei der Umsetzung von *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) mit 2 Äquivalenten des Kaliumtropolonats (**78**) der bordeauxrote Komplex **79** in guter Ausbeute von 79 % erhalten werden (Schema 12). Unter den gewählten Bedingungen fiel der Komplex als Feststoff in Methanol bei Raumtemperatur aus, so dass Filtration und Waschen der Kristalle mit Methanol die Verbindung analysenrein hervorbrachte. Die ¹H-NMR-Analytik zeigte, dass zusätzlich zwei Moleküle Methanol in axialer Position an den Komplex koordinieren. Außerdem konnte durch eine Kristallstruktur nachgewiesen werden, dass die Tropolonliganden wie die Bipyridine in Abbildung 20 nicht-verbrückend an den Komplex koordinieren.

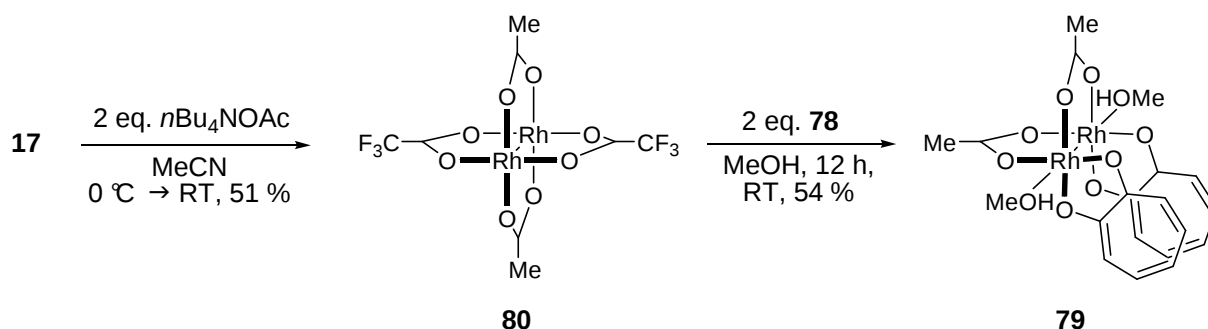


Schema 12: Synthese von *cis*-Rh₂(OAc)₂(trop)₂2MeOH (**79**) ausgehend von *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**).

In Kapitel 1.1. wurde bereits detailliert auf die Synthese des *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ Komplexes (**15**) eingegangen. *Corey et al.* gelang es basierend auf der Bildung dieses Komplexes, die Synthese des *trans*-Isomers zu beschreiben.^[139] Bei der Umsetzung von Rh₂(tfa)₄ (**17**) mit zwei Äquivalenten von *n*BuN₄OAc wird in einer ersten Substitution der Rh₂(OAc)(tfa)₃ Komplex (**16**) gebildet. In diesem Komplex sind die zur Acetatgruppe *cis*-

stehenden Trifluoracetatliganden stärker an die Rhodiumatome gebunden als das zur Acetatgruppe *trans*-koordinierende Trifluoracetat. Eine Zweitsubstitution findet in diesem Fall nur in *trans*-Position statt. Bei 0 °C in Acetonitril wird auf diese Weise der *trans*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ Komplex (**80**) erhalten (Schema 13).

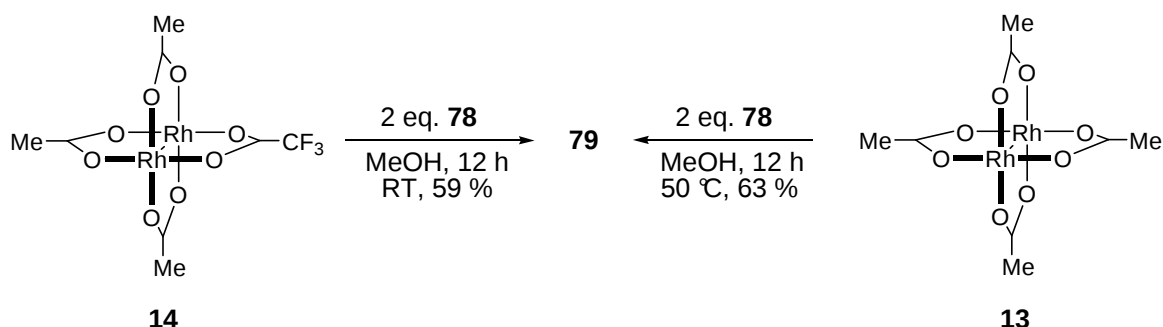
Überraschenderweise konnte der Komplex **79** auch ausgehend von *trans*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**80**) synthetisiert werden. Die spektroskopischen Daten von der erhaltenen Verbindung stimmten mit der, die ausgehend von *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) synthetisiert wurde, überein. Desweiteren konnte auch ausgehend von **80** ein Einkristall erhalten werden, der die Struktur bestätigt. Während im *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) als Ausgangsmaterial die Anordnung der Tropolone durch die Position der *cis*-stehenden Trifluoracetatliganden vorbestimmt ist, stellt sich die Frage, wie sich die *cisoid*e Anordnung der Tropolonliganden ausgehend von den *trans*-stehenden Trifluoracetatliganden aus Verbindung **80** ergibt.



Schema 13: Synthese von *cis*-Rh₂(OAc)₂(trop)₂·2MeOH (**79**) aus *trans*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**80**).

Der Mechanismus der Synthese des *cis*-Tropolonkomplexes **79** ausgehend vom *trans*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**80**) ist nicht bekannt. Bei der Substitution von beiden Trifluoracetatliganden müssen eine Umlagerung und ein Öffnen einer Acetatgruppe gleichzeitig ablaufen. Ein einfach koordinierender Acetatligand hätte z.B. die Möglichkeit einen Trifluoracetatliganden zu verdrängen. Die Bildung eines gemischten Rh₂(OAc)(tfa)(trop)₂-Komplexes, in dem ein Acetat von einem Tropolonat substituiert wird, wurde nicht beobachtet. Der Komplex **79** konnte auch ausgehend von Rh₂(OAc)₃(tfa) (**14**) als Ausgangsmaterial in 59 % Ausbeute erhalten werden (Schema 14). Bei der Umsetzung von **14** mit **78** muss eine Acetat-Tropolon-Substitution stattgefunden haben. Da sich in **14** ein Acetatligand verdrängen ließ, wurde auch Rh₂(OAc)₄ (**13**) mit dem Kaliumtropolonat (**78**) umgesetzt. Während bei der Umsetzung

von **14** mit **78** bei Raumtemperatur gearbeitet werden konnte, musste bei der Reaktion mit **13** die Temperatur auf 50 °C erhöht werden. Dies reichte bereits aus, um eine Rhodium-Acetat-Bindung zu öffnen, so dass ein Tropolonatligand in die equatoriale Ligandensphäre eindringen konnte. Auf diese Weise konnte der Komplex **79** in guten Ausbeuten von 63 % erhalten werden.

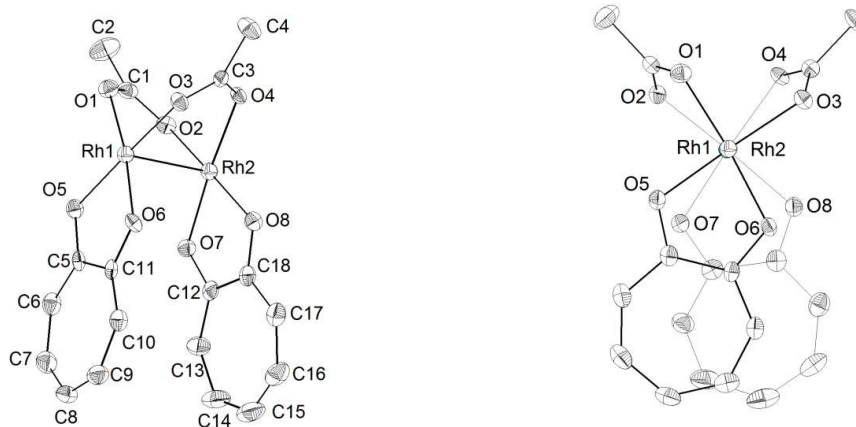


Schema 14: Synthese von *cis*-Rh₂(OAc)₂(trop)₂·2MeOH (**79**) aus Rh₂(OAc)₃(tfa) (**14**) und Rh₂(OAc)₄ (**13**).

Wie in Kapitel 1.1. bereits erwähnt wurde, wird der Komplex **13** als kinetisch inert betrachtet, weshalb für Substitutionsreaktionen an diesem in der Regel Temperaturen oberhalb von 100 °C benötigt werden.^[213, 214] Mit der Synthese des Tropolonkomplexes **79** ausgehend von **13** gelang zum ersten Mal die Herstellung eines heteroleptischen Komplexes auf selektive Art und Weise bei niedrigeren Temperaturen. In Abhängigkeit der Liganstruktur ist ein selektiver Aufbau von heteroleptischen Komplexen unter milden Reaktionsbedingungen möglich. Die beiden überbrückenden Acetatliganden sichern die Positionen der beiden Rhodiumatome und gewährleisten somit die Stabilität des Komplexes.^[123]

Unabhängig ob *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) oder *trans*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**80**) als Ausgangsmaterialien zur Synthese von **79** verwendet wurden, konnten Einkristalle von der Verbindung durch Diffusion von *n*Hexan in eine Dichlormethan/Acetonitril-Lösung (10:1) gewonnen werden. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 21 und 22 wiedergegeben. Nach der Kristallisation verschwanden die axial koordinierenden Methanol Moleküle. Interessanterweise wurde **79** unter den gleichen Bedingungen in zwei verschiedenen Kristallen, ausgehend von den zwei unterschiedlichen Ausgangsverbindungen **15** und **80** erhalten. Kristall I wurde ausgehend von *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (Abb. 21) und Kristall II von *trans*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**80**)

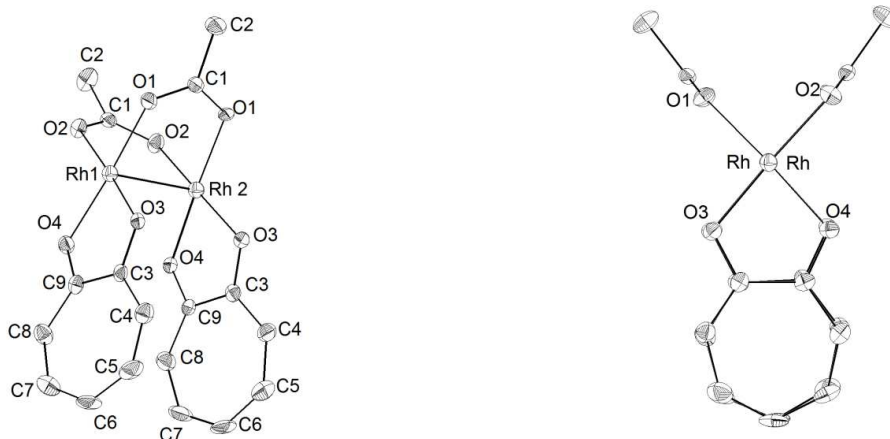
(Abb. 22) gewonnen. Der Komplex **79** kristallisiert in der triklinischen Raumgruppe P-1 (Abb. 21) und monoklinischen Raumgruppe C2/c (Abb. 22).



Kristall I

Abbildung 21: Kristallstruktur von **79** aus **15**; rechts: Seitenansicht von **79** entlang der Rh-Rh Bindung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Lösungsmittelmoleküle und H-Atome weggelassen.

Der Rh(1)-Rh(2) Abstand in Kristallstruktur I ist ein wenig kleiner ($2.4715(3) \text{ \AA}$) als in Kristall II ($2.4963(8) \text{ \AA}$). In beiden Kristallen ist wiederum der Bindungsabstand der Rhodiumatome zu den Acetatliganden signifikant länger als zu den nicht-verbrückenden Tropolonliganden. Wiederum koordinieren die Tropolonliganden in beiden Kristallstrukturen im gleichen Winkel an die Rhodiumatome. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst.



Kristall II

Abbildung 22: Kristallstruktur von **79** aus **80**; rechts: Seitenansicht von **79** entlang der Rh-Rh Bindung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Lösungsmittelmoleküle und H-Atome weggelassen.

Betrachtet man das Molekül in Kristall **II** entlang der Rh(1)-Rh(2) Bindungsachse, so erkennt man die vorliegende Achsensymmetrie. In Kristall **I** dagegen sind die Liganden verdreht. Der Torsionswinkel der Tropolonliganden ist mit O(5)-Rh(1)-Rh(2)-O(7) $21.94(9)^\circ$ deutlich größer als der der Acetatliganden O(1)-Rh(1)-Rh(2)-O(2) $19.55(10)^\circ$. Die Ringebenen der Tropolonliganden im Kristall **II** sind nicht parallel zueinander ausgerichtet. Die Tropolonringe stehen, wie auch in Kristall **I**, keilförmig zueinander (Abb. 23). Der Abstand der gegenüberliegenden Sauerstoffatome der beiden Tropolonringe O(4)-O(4) ($3.017(8) \text{ \AA}$) ist deutlich kleiner als der Abstand der Kohlenstoffatome C(6)-C(6) ($3.857(11) \text{ \AA}$) im Tropolonring. Gleiches gilt für die entsprechenden Atomabstände im Kristall **I**. Der Abstand der Tropolonsauerstoffatome O(5)-O(7) ($3.032(6) \text{ \AA}$) ist deutlich kleiner als der der Tropolon-Kohlenstoffatome C(8)-C(15) ($4.360(15) \text{ \AA}$).

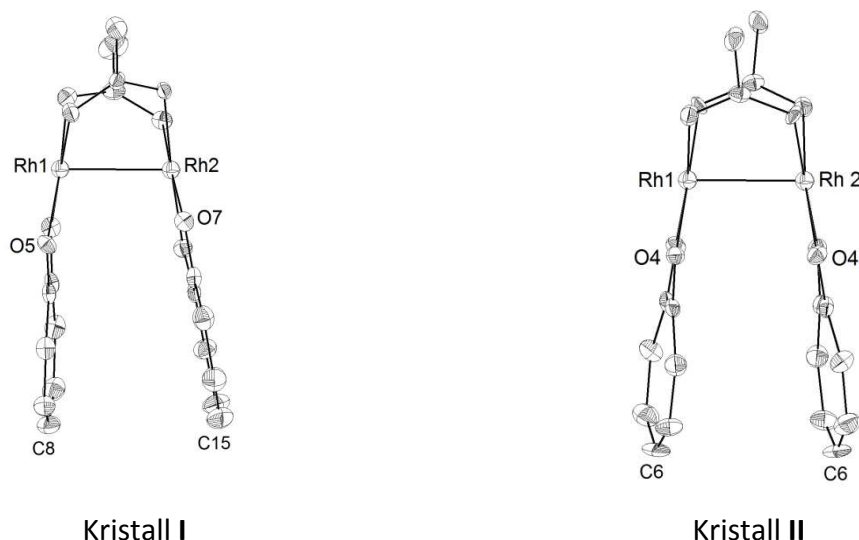
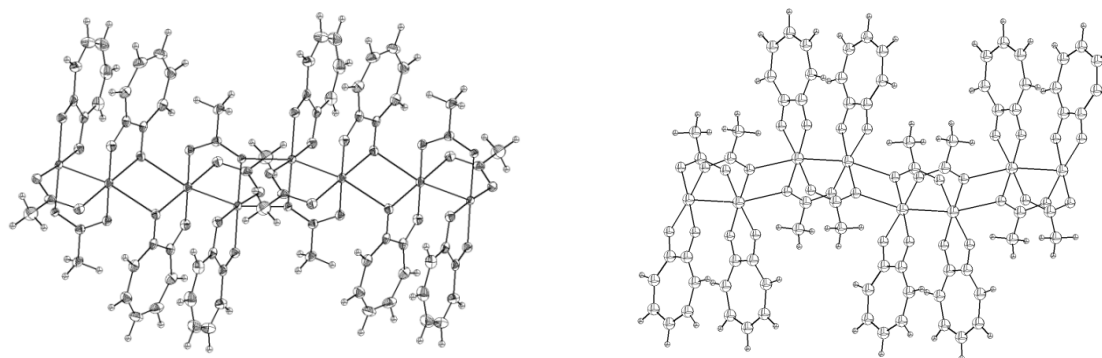


Abbildung 23: Vorderansicht der Kristallstrukturen **I** und **II** von Verbindung **79**.

Beide Kristallformen weisen einen bänderartigen Aufbau mit einer alternierenden Orientierung der Moleküle auf (Abb. 24). Im Kristall **I** koordinieren die Sauerstoffatome einer benachbarten Acetatgruppe an eine axiale Position des Rhodiumdimers während die Sauerstoffatome eines benachbarten Tropolonliganden an die zweite axiale Position koordiniert. Im Kristall **II** werden beide axiale Positionen des Rhodiumdimers von benachbarten Acetatgruppen koordiniert. Die Tropolonliganden in Kristall **II** sind gleichgerichtet. Die axialen Liganden vervollständigen eine oktaedrische Koordinationssphäre der Rhodiumatome. Der Abstand zwischen den Rhodiumatomen zu den axial koordinierenden Sauerstoffatomen der

benachbarten Acetatliganden ist gleich (2.305(2) Å in **I** und 2.355(3) Å in **II**), wohingegen der Abstand zu dem benachbarten axial koordinierten Tropolonsauerstoffatom in Struktur **I** signifikant länger ist (2.504(2) Å).



Kristall I

Kristall II

Abbildung 24: Kristallstrukturen von **79** aus **15** und **80**.**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungslängen und Torsionswinkel der Kristallstrukturen **I** und **II**.

Bindungslängen Kristall I [Å]		Bindungslängen Kristall II [Å]	
Rh(1)-O(5)	1.995(2)	Rh-O(4)	1.995(3)
Rh(1)-O(6)	2.011(2)	Rh-O(3)	1.997(3)
Rh(1)-O(1)	2.030(2)	Rh-O(2)	2.032(3)
Rh(1)-O(3)	2.039(2)	Rh-O(1)	2.054(3)
Rh(1)-Rh(2)	2.475(3)	Rh-Rh	2.4963(8)
Rh(2)-O(7)	1.997(2)	Rh-O(1) ^[b]	2.355(3)
Rh(2)-O(8)	2.002(2)	O(4)-O(4)	3.017(8)
Rh(2)-O(2)	2.022(2)	C(6)-C(6)	3.857(11)
Rh(2)-O(4)	2.055(2)		
Rh(1)-O(7) ^[a]	2.504(2)		
Rh(2)-O(3) ^[b]	2.305(2)		
O(5)-O(7)	3.032(6)		
C(8)-C(15)	4.360(15)		
Torsionswinkel Kristall I [°]			
O6-Rh(1)-Rh(2)-O8	22.14(9)		
O5-Rh(1)-Rh(2)-O7	21.94(9)		
O1-Rh(1)-Rh(2)-O2	19.55(10)		
O3-Rh(1)-Rh(2)-O4	21.05(10)		

[a] Abstand zu einem axial koordinierenden Tropolonliganden. [b] Abstand zu einem axial koordinierenden Acetatliganden.

2. 3. 1. Einfluss des Lösungsmittels auf die Ligandensphäre

Im ^1H -NMR-Spektrum von **79**, aufgenommen in CDCl_3 , sind beide Tropolonringe symmetrisch und zeigen die typische Aufspaltung eines $AA'BB'CC'$ Spinsystems (Abb. 25a). Das Spektrum von **79**, aufgenommen in CD_3CN , zeigt zwei verschiedene Tropolonringe (Abb. 25b). Ein Signalsatz gehört zu dem $AA'BB'CC'$ Spinsystem während ein zweites einem unsymmetrischen $ABCDE$ Spinsystem zugeordnet werden kann. Keines der Signale gehört zu einem freien Tropolonmolekül (**77**) (Abb. 25c).

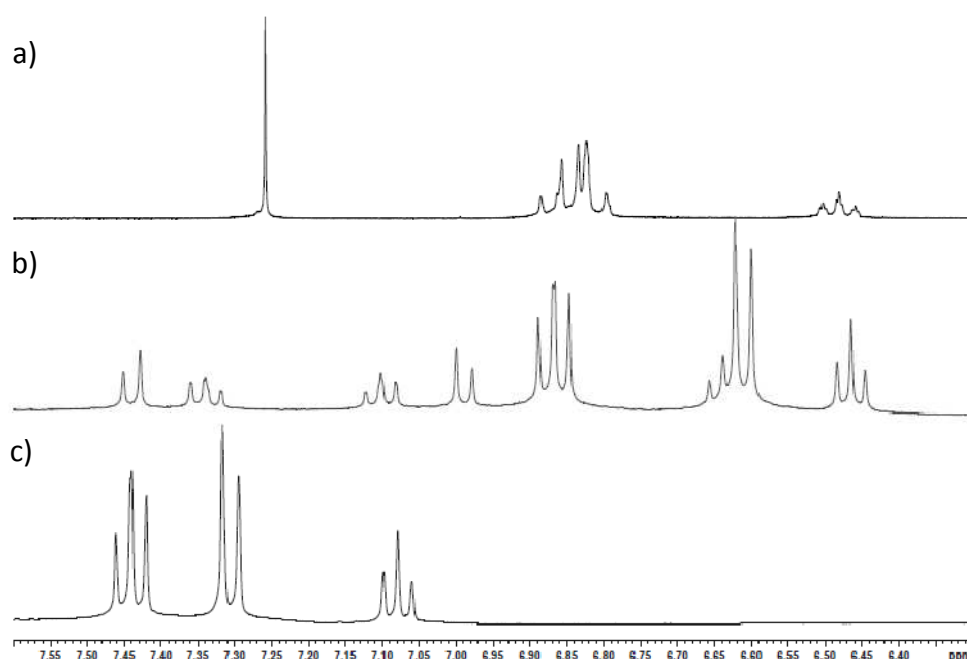


Abbildung 25: ^1H -NMR Aromatensignale (500 MHz) der Verbindung **79** in a) CDCl_3 , b) CD_3CN sowie c) des freien Tropolons **77** in CD_3CN .

Das Vorliegen symmetrisch koordinierter, chelatisierender Tropolonliganden in CDCl_3 wurde auch im ^{13}C -NMR durch das Auftreten von drei Signalen deutlich (Abb. 26a). Das Spektrum in CD_3CN zeigt 8 Aromatensignale (Abb. 26b). Zusätzlich traten im Carbonylbereich 6 verschiedene Signale auf, was wiederum auf zwei unterschiedliche Tropolonspinsysteme im Komplex hindeutet.

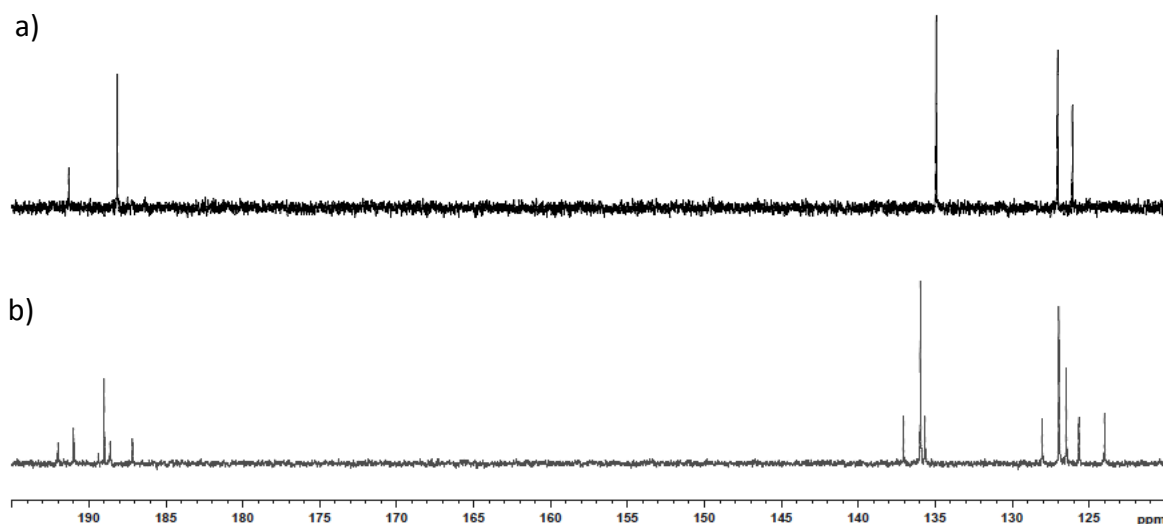
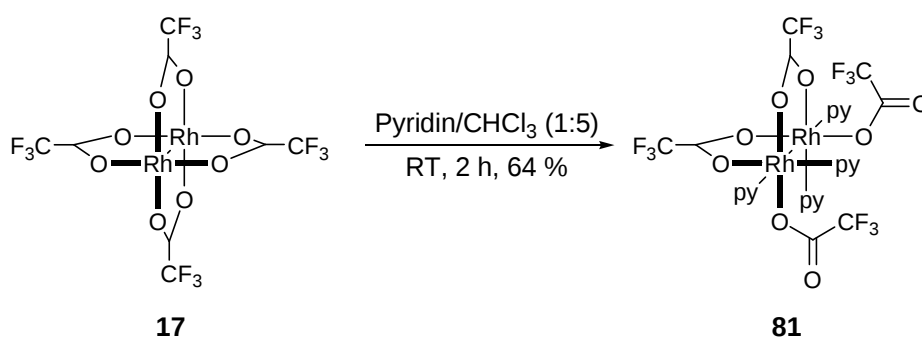


Abbildung 26: Ausschnitte der ^{13}C -NMR-Spektren (125 MHz) der Verbindung **79** in a) CDCl_3 und b) CD_3CN .

Die Signale könnten damit erklärt werden, dass eine koordinative Bindung des bidentaten Tropolonliganden aufgehoben wird, dieser nun nur noch als monodentater Ligand fungiert und die freie äquatoriale Position durch ein Lösungsmittelmolekül besetzt wird. Solch eine vom Lösungsmittel induzierte Öffnung eines äquatorial-äquatorial koordinierenden Liganden wurde bereits von *Lahuerta et al.* bei der Umsetzung von $\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$ (**17**) mit Pyridin beobachtet (Schema 14).^[145] In dieser Reaktion wurde jeweils eine koordinative Bindung der *cisoiden* bidentaten μ^2 - η^3 -Trifluoracetatliganden gebrochen, so dass diese nur noch als monodentate Liganden fungieren und die freien äquatorialen Positionen von Pyridinmolekülen besetzt werden.



Schema 14: Öffnen von Trifluoracetatliganden durch Pyridin.

Ein Öffnen einer Bindung eines Tropolonliganden initiiert durch Acetonitril muss auch beim Lösen des Komplexes in CD_3CN stattgefunden haben, während die Koordination des zweiten Tropolonliganden intakt bleibt, so dass sich im Spektrum zwei unterschiedliche Tropolon-Signalsätze zeigen (Abb. 25b). Die genaue Anordnung des Tropolonliganden konnte nicht eindeutig mittels NOE-Spektroskopie bestimmt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels CD_3CN wurde die Probe erneut in CDCl_3 gelöst, wobei dasselbe Spektrum wie zuvor in CDCl_3 erhalten wurde. Die Bildung des monodentaten Tropolonliganden ist demnach ein reversibler Prozess.

Zusätzlich zu den NMR-Experimenten wurden DFT-Berechnungen (B3LYP-Funktional; SDD-Basissatz mit entsprechenden ECP (*effective-core potential*) für Rhodium und TZVP für Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff) von *Burkhard Butschke* durchgeführt, um eine Struktur zu finden, die das ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **79** in Abbildung 25b erklärt. Dazu wurden Geometrieoptimierungen verschiedener Startstrukturen (basierend auf der Struktur von Verbindung **79**) durchgeführt, in denen Acetonitril als Ligand auf unterschiedliche Art und Weise an den Komplex koordiniert. Drei dieser Strukturen sind in Abbildung 27 wiedergegeben.

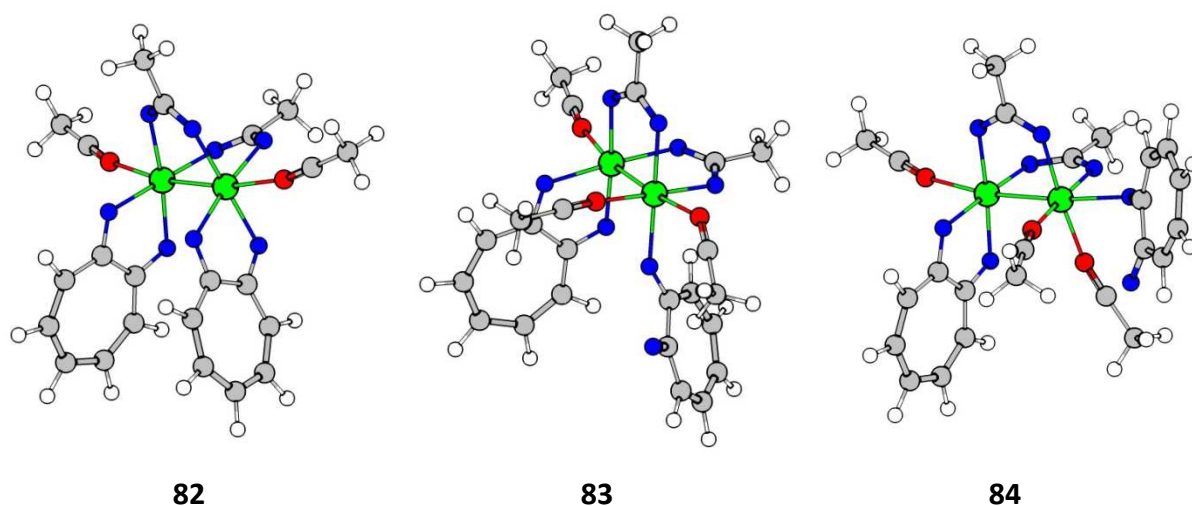


Abbildung 27: Geometrie-optimierte Strukturen von Acetonitril-Komplexen basierend auf Verbindung **79**, berechnet mittels B3LYP-Funktional; grün = C, rot = N, blau = O.

In Struktur **82** koordinieren zwei Acetonitrilmoleküle in axialer Position an den Komplex. Die Strukturen **83** und **84** ergeben sich ausgehend von **82** durch Hinzufügen eines weiteren Acetonitrilmoleküls an einem der beiden Rhodiumzentren. Dabei koordiniert nun einer der

Tropolonliganden im Gegensatz zu **82** nur noch monodentat an die dimere Rhodiumeinheit. Die Strukturen **83** und **84** sind 37 und 33 kJ/mol höher in der Energie als **82**¹. Struktur **84** würde die beiden Signalsätze der Tropolonliganden im ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN in Abbildung 25b am ehesten erklären, da sich hier der $\mu^1\text{-}\eta^4$ -koordinierende Tropolonligand in einer symmetrischen Umgebung befindet, so dass das AA'BB'CC' Spinsystem resultiert und der zweite Signalsatz dem monodentaten Tropolonliganden zugeordnet werden kann. Dies ist hingegen nicht der Fall in Struktur **83**. Zusätzlich zu dieser Koordination wäre auch der Koordinationsmodus in Struktur **85** denkbar (Abb. 28), in der sich der monodentate Tropolonligand mehr zwischen einer der Acetatbrücken und einem äquatorial koordinierenden Acetonitrilmolekül ausrichtet. Die Energie dieses Komplexes liegt nur etwa 2 kJ/mol über der von **84**.

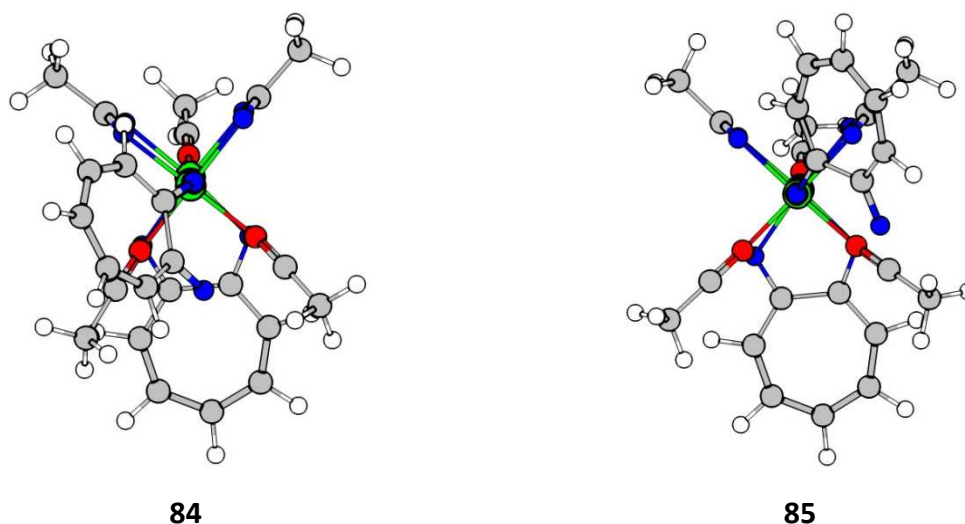


Abbildung 28: Ansicht der Strukturen **84** und **85** entlang der Rh-Rh Bindung; grün = C, rot = N, blau = O.

Betrachtet man noch einmal das ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes aufgenommen in CD₃CN so traten in diesem 6 verschiedene Carbonylsignale auf. Zwei dieser Signale (191.0 und 189.0 ppm) könnten mit dem Tropolonkomplex erklärt werden wie ihn Struktur **79** darstellt. Die Strukturen **84** bzw. **85** würden die 4 weiteren Signale (192.0, 189.5, 188.6 und 187.2 ppm) hervorbringen. Somit liegt der Tropolonkomplex in CD₃CN in der Struktur **79** und **84** bzw. **85** vor.

Eine Möglichkeit das ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 25b durch eine schnelle Rotation des Tropolonliganden um sich selbst zu erklären, wurde ebenfalls mit DFT-

¹ Alle angegebenen Energien wurden auf die Energie der Struktur **82** normiert.

Rechnungen untersucht. Eine entsprechende Übergangszustandsstruktur **TS86** ist in Abbildung 29 dargestellt. In dieser koordiniert einer der beiden Tropolonliganden in axial-äquatorialer Position exakt orthogonal zu dem zweiten äquatorial-äquatorial koordinierenden Tropolonliganden. Somit befindet sich jedes H-Atom des axial-äquatorial koordinierenden Liganden in einer anderen chemischen Umgebung und es käme zu einer Aufspaltung der Aromatensignale im ^1H -NMR-Spektrum. Ein solcher Prozess kann jedoch ausgeschlossen werden, da die Barriere für die Rotation zu hoch ist (mit 60 kJ/mol relativ zu **86**) als das sie in Lösung stattfinden könnte. Die Umwandlung von **82** zu **86** hingegen sollte möglich sein, da Acetonitril in der axialen Position nur schwach gebunden ist (Bindungsenergie ≈ 10 kJ/mol). Mittels DFT-Berechnungen konnte somit eine Struktur **84** gefunden werden, die das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 25b erklären könnte.

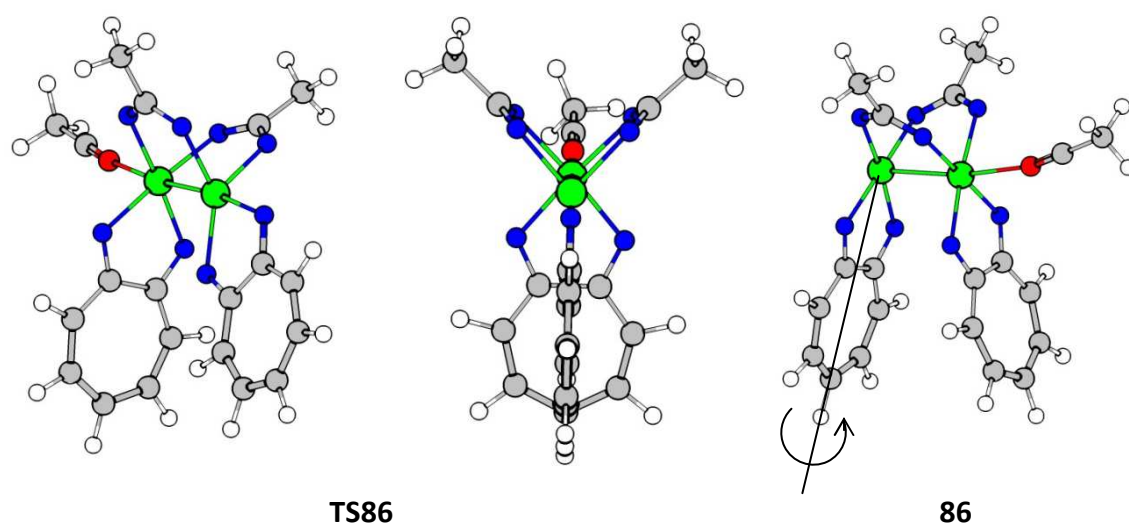


Abbildung 29: Übergangszustand für die Rotation eines Tropolonliganden um sich selbst; grün = C, rot = N, blau = O.

Die Umlagerung des Tropolonliganden in Acetonitril ist konzentrationsabhängig. Um Rhodiumkomplexe für die Aufnahme von NMR-Spektren vollständig in CDCl_3 gelöst zu bekommen, wurde jeweils ein Tropfen CD_3CN hinzugegeben. Wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervorgeht (Abb. 25a), verursacht die geringe Acetonitrilkonzentration keine Umlagerung des Liganden. Ein Spektrum des Komplexes wurde auch in einem Lösungsmittelgemisch $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$ 10:1 aufgenommen. Die Bildung einer monodentaten Tropolonpezies konnte hier nicht beobachtet werden. Um herauszufinden, ob die Umlagerung eines

der Tropolonliganden durch andere Lösungsmittelmoleküle initiiert werden kann, wurden Spektren der Verbindung **79** in d_6 -Aceton, d_8 -THF und d_4 -CD₃OD aufgenommen (Abb. 30). Aus den Spektren geht hervor, dass die vorher in CDCl₃ überlagerten Multipletts (Abb. 25a) nun unterscheidbar sind und es lediglich zu einer lösungsmittelbedingten Verschiebung der Aromatensignale kommt, jedoch keine Bildung einer monodentaten Tropolonspezies stattfindet.

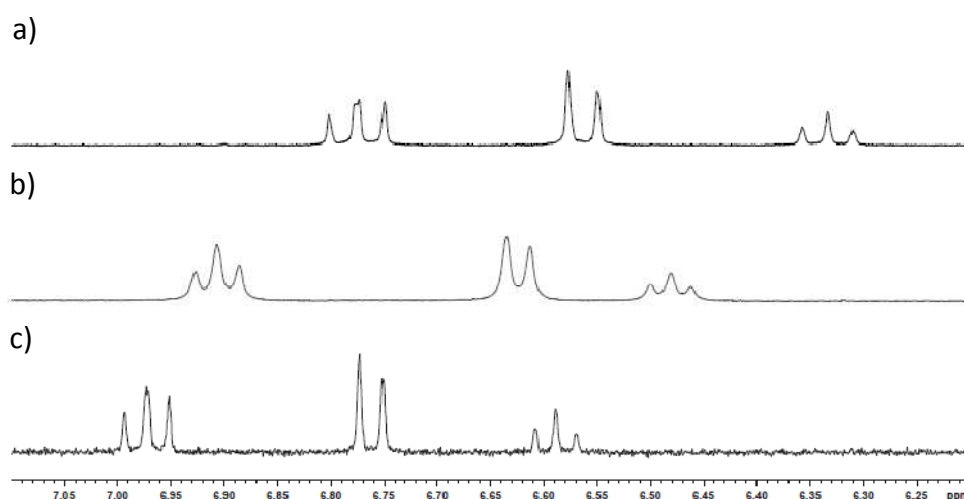


Abbildung 30: ¹H-NMR Aromatensignale (500 MHz) der Verbindung **79** in a) d_6 -Aceton, b) d_8 -THF, c) d_4 -CD₃OD.

2. 3. 2. Elektronische Eigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe **79** und *cis*-Rh₂(OAc)₄(tfa)₂ (**15**) wurden mittels Cyclovoltammographie bestimmt. Die Spektren wurden unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wie die eingangs beschriebenen Komplexe aus Kapitel 1.3. Die Daten sind in Tabelle 13 zusammengefasst und Ausschnitte der Spektren sind in Abbildung 31 zu sehen. Da Acetonitril ein Öffnen und eine Umlagerung eines der Tropolonliganden verursacht, wurde der Komplex zusätzlich in Tetrahydrofuran vermessen. Unabhängig vom Lösungsmittel zeigen die Komplexe ein einfaches quasireversibles Redoxpaar, das mit der Einelektronoxidation von Rh₂^{2+/2+} zu Rh₂^{2+/3+} zu vereinbaren ist. Das Potential von Verbindung **79** ($E_{1/2} = 0.471$ V), gemessen in Acetonitril (Abb. 31b), ist um 0.798 V niedriger als das der Ausgangsverbindungen *cis*-Rh₂(OAc)₄(tfa)₂ (**15**) (Abb. 31a). Wird der Komplex **79** in Tetrahydrofuran vermessen, so sinkt sein Potential auf $E_{1/2} = 0.164$ V (Abb. 31c). Die

kleineren Redoxpotentiale lassen sich im Vergleich zu **13** mit dem starken Elektrondonor-effekt des Tropolonliganden begründen. Das Vorliegen einer redoxaktiven Spezies in Acetonitril zeigt, dass der Komplex auch unter diesen Bedingungen einen intakten Rh_2^{4+} -Nukleus beinhaltet.

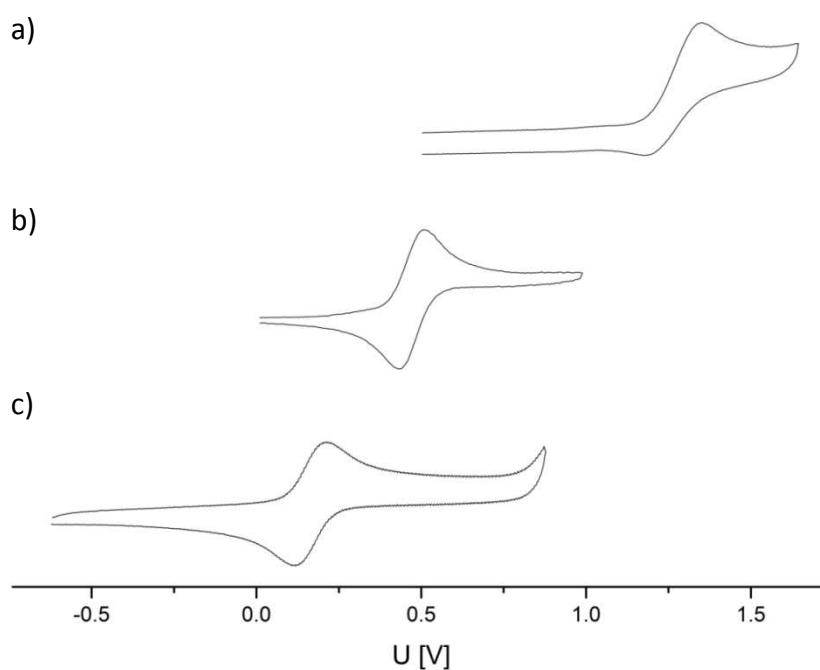


Abbildung 31: Ausschnitt der Cyclovoltammogramme von a) $\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{tfa})_2$ (**15**) in MeCN und $\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (**79**) in b) MeCN und c) THF.

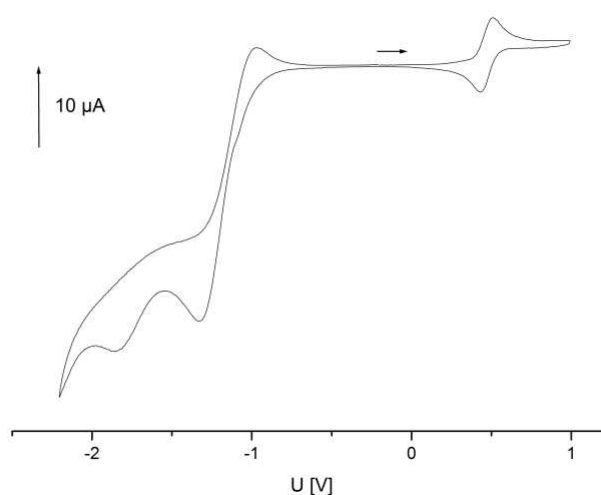


Abbildung 32: Cyclovoltammogramm $\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{trop})_2 \cdot 2\text{MeOH}$ (**79**) in MeCN.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Daten aus Cyclovoltammographie und UV/Vis-Spektroskopie.

Eintrag	Komplex	$E_{1/2}(\text{Ox})^{[a]}$ [V]	λ_{max} [nm] (lg ϵ)
1	15 in MeCN	1.269 (347) ^[b]	459 (4.04) 546 (4.26)
2	79 in MeCN	0.471 (207) ^[c]	253 (5.03) 273 (4.86) 336 (4.09)
3	79 in THF	0.164 (122) ^[d]	701 (4.32)
4	79 in Aceton	-	729 (4.25)

[a] Potentiale wurden auf die Standardreferenz Ferrocen korrigiert und sind in mV angegeben; Vorschubgeschwindigkeiten [b] 20 mV/s, [c] 10 mV/s und [d] 400 mV/s.

Die Absorptionsspektren des Komplexes **79** wurden in Acetonitril, Tetrahydrofuran und Aceton aufgenommen und sind in Abbildung 33 wiedergegeben. Zum Vergleich wurde das Absorptionsspektrum von *cis*-Rh₂(OAc)₄(tfa)₂ (**15**) in Acetonitril dargestellt. Dirhodium(II)-Carboxylatkomplexe zeigen in ihren Absorptionsspektren gewöhnlich intensive Banden im sichtbaren Bereich (400-700 nm). Diese lassen sich den $\pi(\text{Rh}_2)\text{-}\sigma^*(\text{Rh}_2)$ und $\pi(\text{Rh}_2\text{-O})\text{-}\sigma^*(\text{Rh}_2\text{-O})$ Übergängen mit überlagerten Metall zu Ligand Charge-Transfer-Übergängen (MLCT) zuordnen. Banden im ultravioletten Bereich werden von den $\sigma(\text{Rh}_2)\text{-}\sigma^*(\text{Rh}_2)$ Übergängen verursacht.^[215] Der Tropolonkomplex **79** zeigt in Acetonitril zwei intensive Banden bei 253 nm und 273 nm sowie eine Schulter bei 336 nm. Das Spektrum in Acetonitril zeigt unerwarteterweise keine ausgeprägten Banden im sichtbaren Bereich. Dagegen werden diese charakteristischen Banden im sichtbaren Bereich bei Aufnahme des Komplexes in Tetrahydrofuran und Aceton deutlich. In diesen Lösungsmitteln wurden allerdings keine Banden im nahen UV-Bereich sichtbar.

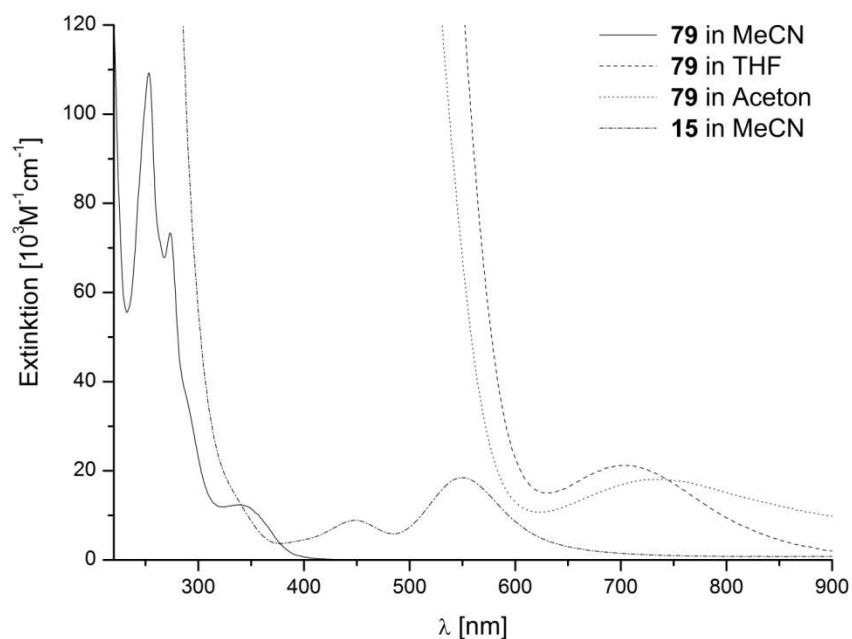


Abbildung 33: Absorptionsspektren von Tropolonkomplex **79** und *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**).

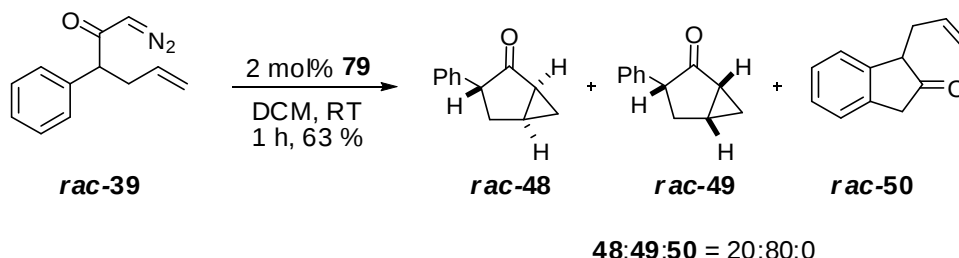
2. 4. Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

Um die katalytische Aktivität des Tropolonkomplexes **79** zu untersuchen, wurde dieser in einer Reihe von intra- als auch intermolekularen carbenoiden Transformationen mit Diazoverbindungen getestet und mit den homo- und heteroleptischen Rh₂⁴⁺-Carboxylatkomplexen **13-33** aus Kapitel 1 verglichen. Alle Testreaktionen wurden durch tropfenweise Zugabe der in Dichlormethan gelösten Diazoverbindung zu einer Lösung aus Substrat und Tropolonkomplex **79** unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Alle Chemo- und Diastereoselektivitäten wurden mittels ¹H-NMR-Spektrometrie bestimmt.

2. 4. 1. Intramolekulare Testreaktionen

In Kapitel 1.5.1. wurde eine Reihe von Diazocarbonylverbindungen für intramolekulare Konkurrenzreaktionen beschrieben. Um die katalytische Aktivität des Komplexes **79** und seine Chemo- und Diastereoselektivität zu untersuchen, wurde der Katalysator auch auf diese Reaktionen angewandt und mit den bekannten asymmetrischen, hetero- und homo-leptischen Katalysatoren **13-33** verglichen.

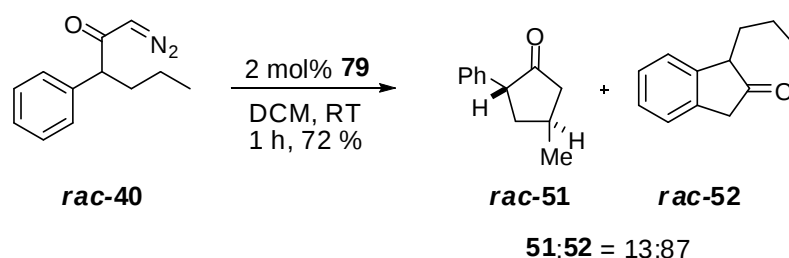
Bei der Umsetzung der α -Diazocarbonylverbindung **39** mit 2 mol% des Tropolonkomplexes **79** wurden die Cyclopropanierungsprodukte **48** und **49** in einer Gesamtausbeute von 63 % gebildet (Schema 15).



Schema 15: Cyclopropanierung *versus* Insertion in aromatische C–H-Bindungen.

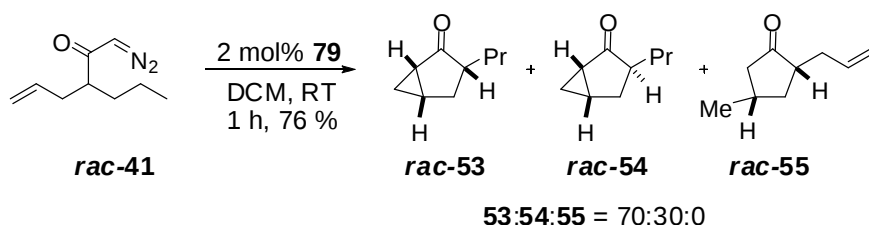
Im Gegensatz zu den bisher getesteten Katalysatoren **13–33** aus Kapitel 1.5.2. (Tabelle 3) fand mit dem Katalysator **79** keine Insertion in die aromatische C–H Bindung statt. Die Reaktion verläuft mit dem Katalysator **79** hoch chemoselektiv. Die intramolekulare Cyclopropanierung verlief zudem mit höherer Diastereoselektivität als bei den hetero- und homoleptischen Carboxylatkatalysatoren **13–33**. Mit **79** betrug das Diastereomerenverhältnis der beiden Cyclopropane 20:80 zugunsten des *syn*-Produktes **49**. Bei den Carboxylatkomplexen **13–33** wurde das *syn*-Produktes **49** mit einer Diastereoselektivität von maximal 33:67 gebildet.

Bei der Umsetzung von Substrat **40** zu den Insertionsprodukten **51** und **52** wurde bevorzugt das Produkt **52** gebildet (Schema 16). Die Insertion in die Alkyl–C–H Bindung verläuft vollständig diastereoselektiv, so dass ausschließlich das *anti*-Produkt **51** gebildet wurde. Die Chemoselektivität von Katalysator **79** bei der Umsetzung von Diazoketon **40** ist vergleichbar mit der der hetero- und homoleptischen Komplexe **13–33** (Kapitel 1.5.3., Tabelle 4).



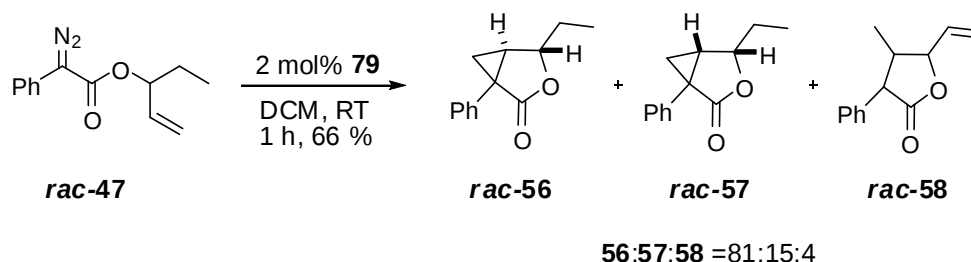
Schema 16: Insertion in alkyliche *versus* aromatische C–H Bindung.

Wie sich in dem in Kapitel 1.5.4. untersuchtem Beispiel gezeigt hat, ist eine Cyclopropanierung gegenüber einer Insertion in eine sekundäre C–H Bindung begünstigt. Während bei den hetero- und homoleptischen Carbenoiden der Katalysatoren **13–33** trotzdem noch Insertion in die alkyliche C–H Bindung stattfindet (Tabelle 5), ist der Komplex **79** bei der Umsetzung von Substrat **41** deutlich chemoselektiver, so dass ausschließlich die Cyclopropane **53** und **54** gebildet wurden (Schema 17). Das Diastereomerenverhältnis der Cyclopropanierungsprodukte **52** und **53** ist in dieser Reaktion deutlich geringer als in der in Schema 15 beschriebenen Reaktion.



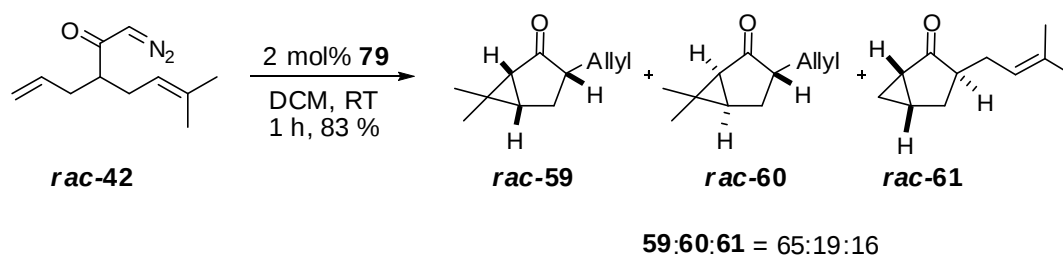
Schema 17: Cyclopropanierung *versus* C–H Insertion von Akzeptor-substituierten Carbenoiden.

Während mit Tropolonkomplex **79** das aus Verbindung **41** Akzeptor-substituierte Carbenoid in dem Konkurrenzexperiment ausschließlich Cyclopropanierung eingeht, vermag das Donor/Akzeptor-substituierte Carbenoid von Verbindung **47** auch in die sekundäre C–H Bindung zu **58** zu insertieren (Schema 18). Die Diastereoselektivitäten bei der Umsetzung des Substrates **47** zu den Cyclopropanierungsprodukten **56** und **57** unter Verwendung der Katalysatoren **13–33** sind sehr gut (Kapitel 1.5.4., Tabelle 6). Der Tropolonkomplex **79** hingegen zeigte eine geringere Diastereoselektivität. Bevorzugt wird wiederum, wie in Schema 17, das *anti*-Cyclopropanprodukt **56** gebildet.



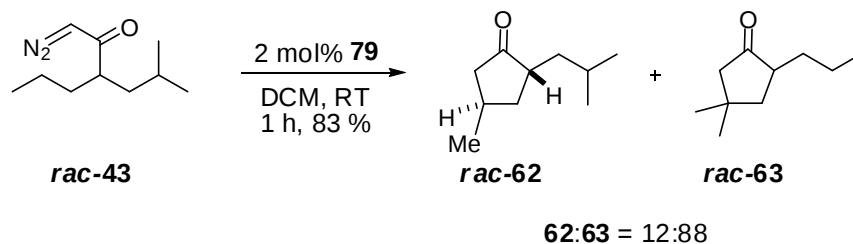
Schema 18: Cyclopropanierung *versus* C–H Insertion von Donor/Akzeptor-substituierten Carbenoiden.

Bei der Umsetzung des Substrates **42** bevorzugt der Katalysator **79**, wie auch die hetero- und homoleptischen Komplexe **13–33**, die Cyclopropanierung des höher substituierten Olefins (Schema 19). Das Diastereomerenverhältnis der Cyclopropane **59** und **60** ist deutlich größer als bei den Katalysatoren **13–33** (Kapitel 1.5.5., Tabelle 7).



Schema 19: Cyclopropanierung von mono- *versus* trisubstituierten Doppelbindungen.

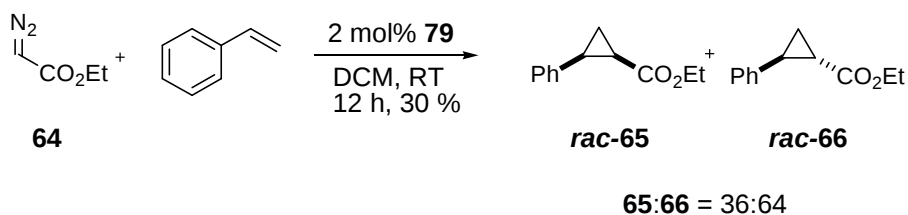
Wie aus den Schemen 16, 17 und 18 hervorgeht, ist die Fähigkeit des Tropolonkomplexes **79** zur Insertion in alkyliche C–H Bindungen deutlich eingeschränkt. In der Abwesenheit von olefinischen C–C- π - und aromatischen C–H Bindungen vermag der Komplex dennoch mit guter Chemo Selektivität die Insertion in alkyliche C–H-Bindungen zu katalysieren (Schema 20). Bei der intramolekularen C–H Insertion von Diazoverbindung **43** zeigt er vergleichbare Ergebnisse bzgl. der Chemo Selektivität in Gegenüberstellung zu den Katalysatoren **13–33** (Kapitel 1.5.6., Tabelle 8). Er zeigt eine deutliche Präferenz zur Insertion in die tertiäre C–H Bindung. Lediglich der homoleptische Acetatkomplex $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (**13**) führte zu einer besseren Selektivität. Die Insertion in die sekundäre C–H Bindung fand auch unter Verwendung des Katalysators **79** hoch diastereoselektiv statt, so dass ausschließlich das *anti*-Produkt **62** gebildet wurde.



Schema 20: Insertion in sekundäre *versus* tertiäre C–H Bindungen.

2. 4. 2. Intermolekulare Testreaktionen

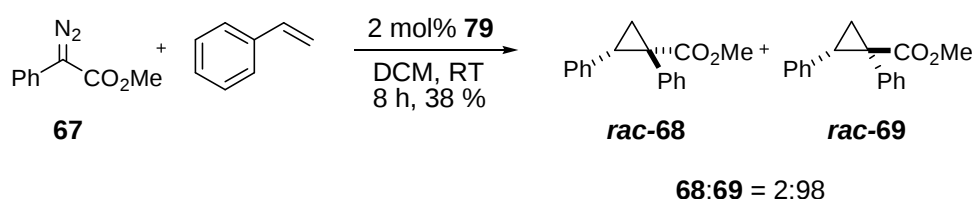
Der Komplex **79** wurde zunächst zur Cyclopropanierungsreaktion von Styrol mit EDA (**64**) eingesetzt (Schema 21). Die Reaktion konnte mit 2 mol% des Katalysators bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt werden. Verglichen mit den reinen Carboxylatkomplexen **13-33** aus Kapitel 1 (Kapitel 1.6.1., Tabelle 9) benötigte **79** allerdings eine deutlich längere Reaktionszeit von 12 Stunden. Die Cyclopropanierungsprodukte **65** und **66** wurden mit einer Diastereoselektivität von 36:64 gebildet und konnten mit einer nur moderaten Ausbeute von 30 % isoliert werden. Die Bildung des *anti*-Produktes **64** ist gegenüber dem *syn*-Produkt **63** bevorzugt.



Schema 21: Cyclopropanierung von Styrol mit EDA (**64**).

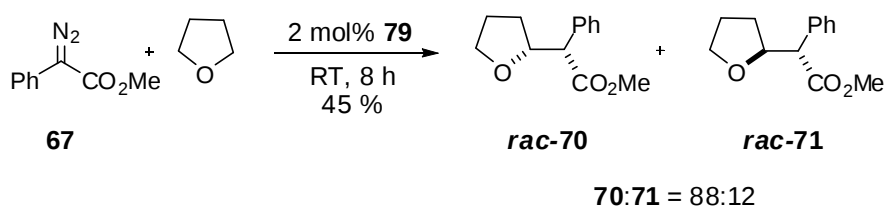
Die Cyclopropanierung von Styrol wurde auch mit der Diazoverbindung **67** durchgeführt. Im Vergleich mit den Katalysatoren **13-33** aus Kapitel 1.6.1. ist das Diastereomerenverhältnis der Produkte **68** und **69** deutlich schlechter und der Tropolonkomplex **79** benötigt zur Umsetzung der Diazokomponente, wie auch bei der Cyclopropanierung in Schema 21, eine deutlich längere Reaktionszeit von 8 Stunden. Bedingt durch die π -Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen des Styrols und der Diazokomponente **67** im Übergangszustand ist die Diastereomerenverteilung der Cyclopropanierungsprodukte **68** und **69**

deutlich ausgeprägter als in der vorher beschriebenen Reaktion (Schema 21). Das Cyclopropan **69** konnte im Gegensatz zu den Experimenten mit den Katalysatoren **13-33** hier ebenfalls erhalten werden.



Schema 22: Cyclopropanierung von Styrol mit **67**.

Intermolekulare C–H Insertionen mit Aryldiazoacetaten an Cycloalkanen und gesättigten Heterocyclen sind synthetisch besonders interessant. Die bevorzugte Bildung eines Diastereomers kann zum einen von der Diazoverbindung als auch vom Katalysator abhängig sein. Wie bereits in Kapitel 1.6.2. beschrieben, zeigen die Carboxylatkomplexe **13-33** eine mäßige Diastereoselektivität für die intermolekulare C–H Insertion von **67** in Tetrahydrofuran (Tabelle 11). Das beste Diastereomerenverhältnis konnte mit dem heteroleptischen Katalysator **15** mit 82:18 (**70:71**) erzielt werden. Die Reaktion von Tetrahydrofuran mit Methylphenyldiazoacetat (**67**) konnte erfolgreich mit 2 mol% des Katalysators **79** bei Raumtemperatur durchgeführt werden (Schema 23). Dabei wurde das bis *dato* beste Diastereomerenverhältnis von 88:12 erhalten.

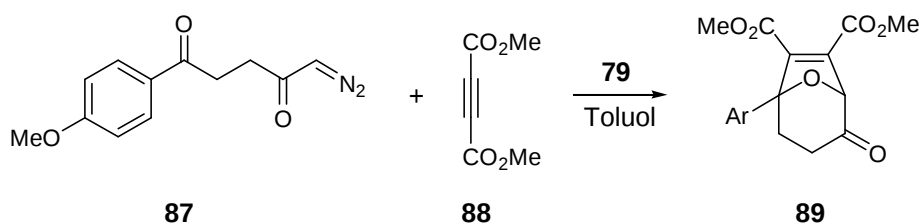


Schema 23: Diastereoselektive C–H Insertion in Tetrahydrofuran.

1,3-dipolare Cycloadditionen mit Carbonyl-Yliden stellen eine effiziente Methode für den schnellen Aufbau von komplexen oxapolycyclischen Systemen mit überbrückten Dihydro- und Tetrahydrofuranen dar. Sie bilden einen geeigneten Zugang zur Synthese von

Carbocyclen.^[80, 216-219] Zum Beweis der Vielseitigkeit des Tropolonkomplexes **79** wurde dieser auch in Ylid-Transformationen untersucht. Der Tropolonkomplex **79** hat die Fähigkeit, die intermolekulare Cycloaddition von α -Diazoketon **87** mit Dimethylacetylendicarboxylat (**88**) zu dem Bicyclus **89** innerhalb von 10 min zu katalysieren (Tabelle 14). Sukzessiv wurde die Katalysatormenge von 3 auf 0.5 mol% verringert. Das verursachte eine schlechtere Ausbeute und deutlich längere Reaktionszeit (Einträge 2 und 3). Eine Erhöhung der Temperatur auf 100 °C führte dagegen zu einer Verbesserung der Ausbeute auf 81 % (Eintrag 5).

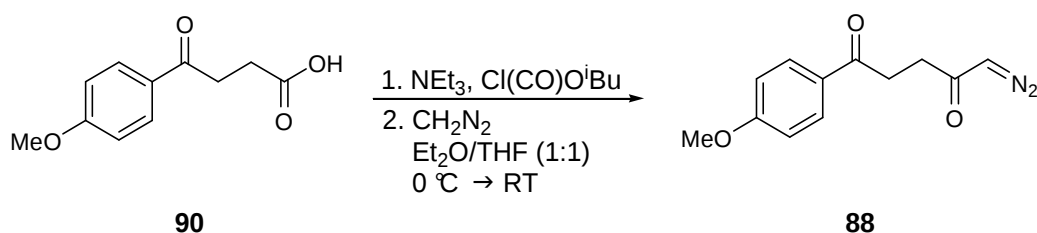
Tabelle 14: Intermolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition mit Carbonyl-Yliden.



Eintrag	mol%	T [°C]	t	Ausbeute
1	3	25	10 min	69 %
2	1	25	10 min	41 %
3	0.5	25	36 h	12 %
4	1	65	10 min	65 %
5	1	100	10 min	81 %

[a] Bestimmung der Ausbeute mittels ^1H -NMR-Spektroskopie unter Verwendung von 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard.

Die Diazoverbindung **87** konnte ausgehend von der Carbonsäure **90** in Anlehnung an die in Schema 7, Kapitel 1.5.1., beschriebene Methode zur Synthese von α -Diazoketonen hergestellt werden. Hierbei wurde allerdings eine *in situ* Aktivierung der Carbonsäurefunktion durch Überführung in ein gemischtes Anhydrid mit *Iso*-Butylchloroformiat durchgeführt (Schema 24). Dies hatte den Vorteil, dass die sauren Bedingungen zur Überführung der Carbonsäure in ein Säurechlorid vermieden werden konnten. Auf diese Weise konnte die Diazoverbindung **87** in akzeptablen Ausbeuten von 56 % hergestellt werden.



Schema 24: Synthese von α -Diazoverbindung **87**.

2. 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig die Synthese eines heteroleptischen, dimeren Rhodiumkomplexes mit nicht-verbrückenden Tropolonliganden beschrieben. Komplex **79** konnte ausgehend von vier verschiedenen Ausgangsverbindungen hergestellt werden. Desweiteren wurde zum ersten Mal ein heteroleptischer Komplex ausgehend von $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (**13**) selektiv unter milden Reaktionsbedingungen bei 50 °C in guten Ausbeuten (63 %) erhalten. Die Tropolonliganden sind weniger stark an die dimere Rhodiumeinheit gebunden als die Acetatliganden. Lösungsmittel wie Acetonitril vermögen einen der Tropolonliganden aus seiner äquatorial-äquatorial Position in eine axiale Position zu drängen und somit als monodentater Ligand in der Koordinationssphäre zu wirken. Dieser Vorgang ist reversibel.

Heteroleptische Rhodiumkomplexe mit nicht-verbrückenden, $\mu^1\text{-}\eta^4$ -bidentaten Liganden sind bereits bekannt und wurden eingehend auf ihre Antitumorwirkungen sowie ihre biologischen und antibakteriellen Aktivitäten getestet.^[202, 210, 220-223] Allerdings wurden diese Komplexe noch nie auf ihre katalytische Aktivität in carbenoiden Transformationen mit Diazocarbonylverbindungen untersucht. Der Tropolonkomplex **79** katalysiert in einer Reihe von intra- und intermolekularen Reaktionen mit einer geringen Katalysatorbeladung von 2 mol% unter milden Reaktionsbedingungen. In intramolekularen Konkurrenzreaktionen zeigt der Komplex hohe Chemo- und Diastereoselektivitäten. In Anwesenheit von C–C Doppelbindungen ist die Cyclopropanierung gegenüber der Insertion in aromatische oder alkyliche C–H Bindungen deutlich bevorzugt. Zusätzlich werden alle Cyclopropanierungsprodukte mit einer deutlich höheren Diastereoselektivität gebildet als mit den hetero- und homoleptischen Carboxylatkomplexen **13-33**. Intramolekulare Insertionsreaktionen in alkyliche C–H Bindungen verlaufen ebenfalls hoch diastereoselektiv, wobei ausschließlich

das *anti*-Produkt gebildet wird. Wie erwartet ist Komplex **79** auch in der Lage, intermolekulare Cyclopropanierungsreaktionen sowie 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Carbonyl-Yliden zum Aufbau von Polycyclen mit einer geringen Katalysatorbeladung von 1 mol% zu katalysieren. Darüber hinaus katalysiert er die Umsetzung von Phenyl diazoacetat **67** in einer intermolekularen C–H Insertionsreaktion in Tetrahydrofuran mit der höchsten bis *dato* beschriebenen Diastereoselektivität von 88:12 zugunsten des *syn*-Insertionsproduktes **70**.

In Zukunft sollte das Repertoire von nicht-verbrückenden, dimeren Rhodium(II)-Tropolon-Komplexen erweitert werden. Dabei sollten Tropolonderivate, wie z.B. **91**, zum Einsatz kommen, die funktionelle Gruppen tragen, um die Auswirkung der elektronischen Eigenschaften zu untersuchen und mit den Benzoat-Komplexen **18-31** zu vergleichen. Neben Tropolon könnten auch Aminotropolone **92** sowie Aminotropolonimine **93** als Liganden eingesetzt werden. Mit Verbindung **92** als Ligand wären zwei unterschiedliche Donoratome an der Koordination am Rhodiumdimer beteiligt, was eine unterschiedliche Koordinationssphäre im Komplex hervorruft.

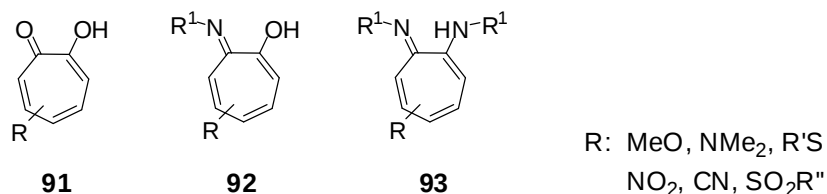


Abbildung 34: Zukünftig substituierte Tropolone.

Desweiteren gilt es zu untersuchen, ob die Synthese von heteroleptischen dimeren Rh(II)-Komplexen mit zwei unterschiedlichen Tropolonliganden realisiert werden kann. Durch die unterschiedliche elektronische Beschaffenheit der Tropolonringe wäre es möglich ein π - π -Stacking der Tropolonringe zu verstärken, was wiederum einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften haben könnte.

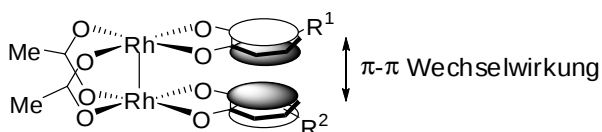


Abbildung 35: π - π -Wechselwirkung in heteroleptischen Rh(II)-Komplexen mit unterschiedlichen Tropolonliganden.

**Untersuchungen zum Verhalten von
kationischen dimeren Rhodium(II)-
Komplexen in der Gasphase**

3. 1. Einleitung

Die Massenspektrometrie wurde in den letzten Jahren zu einer der leistungsstärksten und populärsten physikalisch-chemischen Methode zur Untersuchung von elementaren und molekularen Prozessen. Aufgrund ihres Potentials zur detaillierten Bestimmung von Ionenmassen, chemischen Strukturen, Isotopenverhältnissen und der molekularen Dynamik spielt sie eine immer größer werdende Rolle in der chemischen Forschung und den Lebenswissenschaften. Die Massenspektrometrie findet eine breite Anwendung in allen Bereichen, in denen der qualitative und quantitative Nachweis von Struktur und Zusammensetzung chemischer Verbindungen und Gemischen von fundamentaler Bedeutung ist, wie z.B. in der Archäologie, Geophysik und Geologie zur Altersbestimmung von organischen Materialien mittels der Radiocarbonatierung (Nobelpreis 1960 für *Willard F. Libby*),^[224] der Metabolomik, Genomik, Proteomik und der Strukturbioogie, der Klimatologie, der Kriminaltechnik sowie in der Pharmaforschung und in der Lebensmittelverarbeitung. Mit der Entwicklung der Massenspektrometrie konnten gasförmige Ionen in Ion/Ion Reaktion^[225-228] und Ion/Molekül Reaktion^[229-233] durch unimolekulare und durch Kollision erzeugte Dissoziationen^[234, 235] in der Gasphase analysiert werden. Die Untersuchung von Ionen in der Gasphase hat sowohl elementare als auch praktische Bedeutung. Neben Aussagen zur Reaktivität von Ionen können auch Informationen über deren Thermodynamik erhalten werden. Zusätzlich können Intermediate, deren Charakterisierung in Lösung oftmals schwierig ist, leicht in der Gasphase erschlossen werden. Seit der Entwicklung der Elektrospray-Ionisation (ESI)-Technologie wurde die Massenspektrometrie zu einem wichtigen und einzigartigem Instrument für mechanistische Untersuchungen von organischen Reaktionen, wie z.B. von Organometallreaktionen in Katalyseprozessen.

Im Folgenden werden die für dieses Kapitel relevanten Methoden, die zur Aufklärung von Ionenmolekülen in der Gasphase verwendet werden, vorgestellt.

3. 1. 1. Elektrospray-Ionisation (ESI)

Der Begriff der Elektrospray-Ionisation geht erstmalig auf Arbeiten von *Malcolm Dole* aus dem Jahr 1968 zurück.^[236] Etabliert wurde diese Methode von *John F. Fenn* und *Koichi Tanaka*, deren Arbeiten im Jahre 2002 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurden.^[237, 238]

Bei der Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS) handelt es sich um eine sanfte Methode der Ionenerzeugung von Verbindungen aus der Lösung bei Atmosphärendruck (Abb. 36).^[239] Durch das Anlegen einer Spannung an der Kapillarspitze, durch die die Analytlösung gesprüht wird, werden geladene Tröpfchen gebildet, die in Abhängigkeit der angelegten Spannung positiv oder negativ geladen sein können. Aufgrund des angelegten elektrischen Feldes bewegen sich die geladenen Tröpfchen von der Kapillarenspitze in den Analysatorvorraum, in dem die Lösungsmittelmoleküle verdampft werden. Während des Verdampfens steigt die Ladungsdichte auf der Tröpfchenoberfläche stark an. Überschreitet die elektrostatische Abstoßung der Oberflächenladungen die der Oberflächenspannung (Coulomb-Abstoßung), so werden noch kleinere Mikrotropfen gebildet. Anschließend werden die Ionen durch elektrostatische Linsensysteme fokussiert, in den Analysatorraum (z.B. Quadrupol-Massenspektrometer) gelenkt und analysiert.

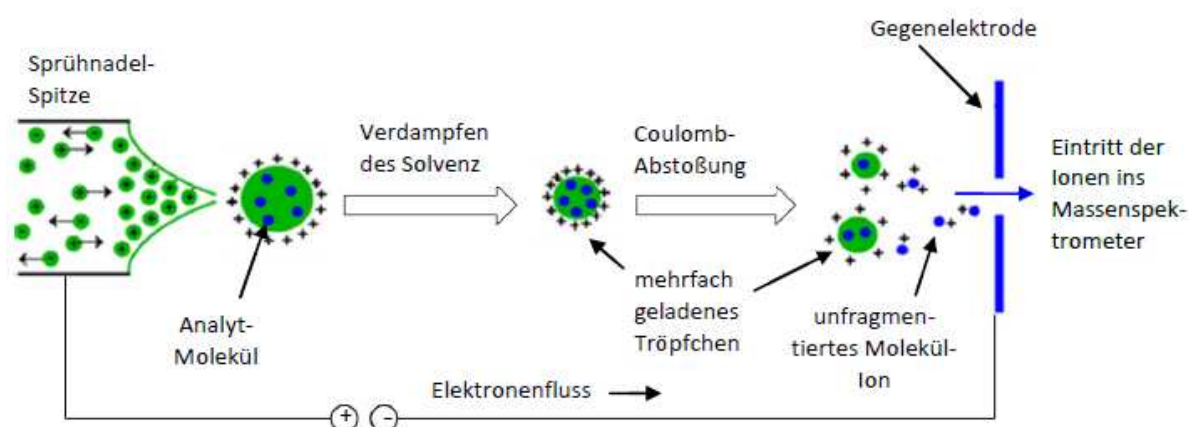


Abbildung 36: Mechanismus der Ionenbildung im ESI-Prozess.^[240]

Aufgrund der geringen Energiezufuhr werden durch diese Ionisierung nahezu keine Fragment-Ionen erzeugt, sondern nur Ionen unfragmentierter Moleküle. Mit Hilfe der ESI lassen sich eine Vielzahl schwer flüchtiger Verbindungen, angefangen von kleinen anorganischen und organischen Verbindungen bis hin zu Polymeren,^[241] Nukleinsäuren und Proteinen einer Masse $\geq 10^5 \text{ g mol}^{-1}$,^[242-244] in die Gasphase überführen und untersuchen. Zusätzlich können empfindliche Moleküle und nicht kovalente Aggregate ionisiert werden. Ein großer Nachteil der ESI-MS ist der geringe Anteil einer stattfindenden Fragmentierung. Durch das Fehlen einer Fragmentierung während des Ionisierungsprozesses können keine Informationen über

interne Molekülstrukturen erhalten werden. Dies erfordert die Anwendung der Tandem-Massenspektrometrie.

3. 1. 2. Tandem-Massenspektrometrie in Quadrupol-Ionenfallen

Bei der Tandem-Massenspektrometrie werden durch Stöße der Ionen mit neutralen Gasmolekülen Ionenfragmente gebildet (*Collision Induced Dissociation (CID)*),^[245, 246] so dass Informationen über die Struktur der Moleküle, aber auch über deren intrinsische Eigenschaften und Reaktivitäten gewonnen werden können.^[247] Das am meisten angewendete Tandem-Massenspektrometer ist ein *triple*-Quadrupol (QQQ)-Instrument. In ihm sind drei Quadrupol-Analysatoren hintereinander geschaltet. In einem ersten Quadrupol (Q1) wird die Probe ionisiert und ein Ion selektiert, das daraufhin in einen zweiten Quadrupol (Q2) überführt wird. Durch den Zusammenstoß mit dem darin enthaltenen Gas (Helium, Argon oder Stickstoff) kommt es zur Fragmentierung. Die Fragment-Ionen können anschließend in den dritten Quadrupol-Analysator (Q3) gelenkt und dort analysiert werden.^[248] Die Anzahl der Schritte von Isolierung, Ionisierung und Fragmentanalyse kann beliebig oft wiederholt werden, so dass man im Folgenden von einem MS^n -Experiment spricht, wobei n die Anzahl der Generationen der zu analysierenden Ionen ist.^[249] In Abbildung 37 ist der Ablauf der CID-Fragmentierung schematisch dargestellt.

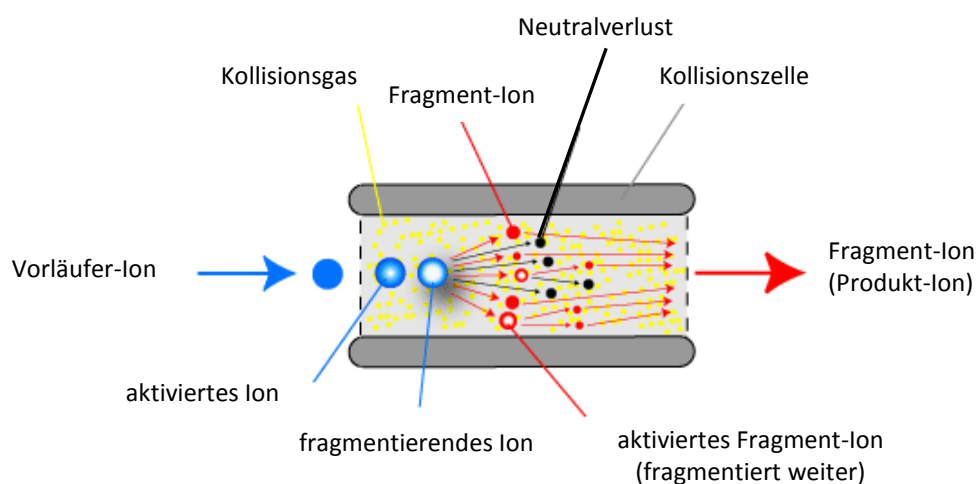


Abbildung 37: Schematische Darstellung der CID-Fragmentierung.^[250]

CID-Experimente werden bevorzugt in Quadrupol-Ionenfallen (*Quadrupol Ion Trap* (QIT)) durchgeführt. Diese können einen linearen oder dreidimensionalen Aufbau besitzen.^[251] Die Ionen können in diesen Ionenfallen mittels eines angelegten elektrischen Wechselfeldes gespeichert und zusätzlich selektiv isoliert werden.

3. 1. 3. Orbitrap-Analysator

Neben Quadrupol-Ionenfallen werden auch elektrostatische Ionenfallen, sogenannte Orbitraps (*Orbital trapping*), als Analysatoren verwendet. Die Detektion der Ionen erfolgt hierbei non-destruktiv und es können somit hochaufgelöste Massenspektren erhalten werden. Diese Analysatoren wurden von *Alexander Makarov*^[252, 253] entwickelt und basieren auf den Arbeiten von *Kenneth H. Kingdon*^[254] aus dem Jahre 1923. Die Orbitrap besteht aus einer spindelförmigen Elektrode, die wiederum von einer zylindrischen Elektrode umschlossen wird (Abb. 38). Die in den Orbitrap-Analysator eingebrachten Ionen führen neben der Kreisbewegung um die spindelförmige Elektrode eine axiale Oszillationsbewegung in z-Richtung aus. Die Überlagerung der beiden Bewegungen gibt die in Abbildung 38 eingezeichnete Ionen-Trajektorie wieder.

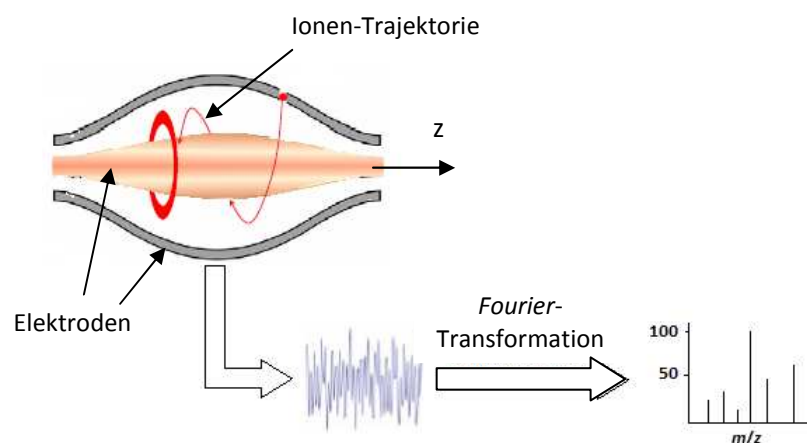


Abbildung 38: Prinzip des Orbitrap-Analysators.^[255]

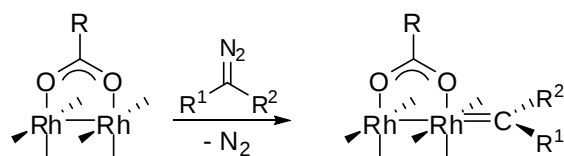
Die in der Orbitrap von Ionen ausgeführte Oszillation in z-Richtung wird von externen Elektroden registriert. Deren Oszillation-Frequenz hängt dabei nur von dem Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z -Verhältnis) ab, so dass Ionen mit einem gemeinsamen m/z -Verhältnis den gleichen *sinus*- bzw. *cosinus*-artigen Stromverlauf liefern. Beim Vorhandensein von Ionen

verschiedener m/z -Verhältnisse überlagern sich die unterschiedlichen *sinus*- und *cosinus*-artigen Schwingungen, die mittels einer *Fourier*-Transformation in ein Massenspektrum umgerechnet werden können. Werden die Bildströme über einen längeren Zeitraum aufgezeichnet, können im Orbitrap-Analysator hervorragende Datensätze bzgl. der Auflösung R ($R \leq 1000000$) und der Massengenauigkeit (bis zu einem Fehler ≤ 0.1 ppm) erreicht werden.

3. 1. 4. Untersuchungen von Ion/Molekül-Reaktionen mit ESI-MS-Experimenten

Durch die Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen und Gegenionen zeichnen sich Reaktionen in der Gasphase dadurch aus, detaillierte Informationen über intrinsische Eigenschaften von gasförmigen Ionen und Reaktionsmechanismen zu liefern. Diverse Ionenspezies wurden isoliert und analysiert, um sie anschließend in der Gasphase mit neutralen Molekülen reagieren zu lassen. Eine Vielzahl von klassisch organischen Reaktionen konnte im Verlauf der letzten Jahrzehnte in der Gasphase mit Hilfe der ESI-MS-Methode bezüglich ihrer Reaktionsmechanismen untersucht werden:^[256] Friedel-Crafts-Acylierung,^[257] Diels-Alder-Cycloaddition,^[258] Wittig-,^[259] Reformatzky-,^[260] Cannizzaro-Reaktion,^[261] Michael-Addition,^[262] Claisen-,^[263] Hofmann-,^[264] Lossen-^[265], Cope-^[266] und der Wolf-Umlagerung.^[267] Reaktionsmechanismen von Organometallverbindung in katalytischen Prozessen lassen sich mit Hilfe von Tandem-ESI-MS gekoppelten Ion/Molekül-Reaktionen in der Gasphase gut untersuchen. Ein zentrales Thema in der Übergangsmetallkatalyse stellt die C–C und C–H Aktivierung dar, deren Untersuchung in der Gasphase besonders von den Arbeitsgruppen von *Helmut Schwarz*,^[230, 268, 269] *Peter Chen*,^[270] *Richard O'Hair*,^[271, 272] *Jürgen Metzger*,^[273, 274] *Peter Armentrout*^[275-277] und *Lorenza Operti*^[247, 278] mit großem Erfolg durchgeführt werden.

In den beiden zuvor beschriebenen Kapiteln wurde auf die Rolle der dimeren Rhodium(II)-katalysierten Aktivierung von C–C und C–H Bindungen eingegangen. In diesen Reaktionen stellt das postulierte Rhodiumcarbenoid, welches bei der Umsetzung mit dem Metall und einer Diazoverbindung erzeugt wird, das reaktive Intermediat dar (Schema 25).



Schema 25: Rh(II)-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindung und Bildung der Rh(II)-Carbenoidspezies.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei der Insertion des Carbenoids in C–X Bindungen (X = C, H, S, O, Si, N) wurden eine Reihe von DFT-Rechnungen publiziert.^[123, 170, 183, 279-290] Carbenoide gehören zu den reaktiven Intermediaten, die sich oftmals in Lösung nur schwer nachweisen lassen, so dass Untersuchungen zu ihnen vor allem mittels quantenchemischen Rechnungen durchgeführt werden. Zu diesen Carbenoiden gehören auch die bei der Rhodium(II)-katalysierten Zersetzung von Diazoverbindungen gebildeten Rhodium-Carbenoide. Diese wurden bisher weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen. Dennoch basieren die quantenchemischen Rechnungen auf der Annahme solcher Intermediate.

3. 2. Zielsetzung und Konzept

Massenspektrometrische Untersuchungen an Rhodium-Carbenoiden wurden bisher noch nicht durchgeführt. Das Ziel dieser Arbeit sollte sein, Rhodium-Carben-Intermediate in der Gasphase zu bilden und deren Existenz damit nachzuweisen. Anschließend sollten diese Intermediate mit verschiedenen Substraten umgesetzt werden, um zu zeigen, dass diese reaktiv für C–H Aktivierungen sind. Um Rhodium(II)-Komplexe ESI-massenspektrometrisch untersuchen zu können, sollten ionische Rh(II)-Komplexe synthetisiert werden. Ionische dimere Rhodium(II)-Verbindungen wurden in Kapitel 2.1. vorgestellt. Die beschriebenen Bipyridin-Komplexe (Abb. 20) zeigen zwar hervorragende zytostatische Eigenschaften, eignen sich allerdings nicht zur Erzeugung von Rhodium-Carbenoidspezies. Aus diesem Grund sollten neue ionische Komplexe hergestellt werden, die auf der propellerartigen Struktur von **1** basieren. Basierend auf dem Konzept des selektiven Ligandenaustausches von Trifluoracetatgruppen aus Kapitel 1.1. sollten mono- und di-ionische Rh(II)-Komplexe synthetisiert werden. Die Trifluoracetatkomplexe Rh₂(OAc)₃(tfa) (**14**) und *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) sollten mit Carbonsäuren umgesetzt werden, die eine kationische Markierung tragen (Schema 26). Durch diese kationische Markierung soll eine durch den ESI-Prozess stattfindende Ionisierung verhindert werden.



Schema 26: Mögliche Synthese von ionischen dimeren Rhodium(II)-Verbindungen.

Die Herstellung des di-ionischen Komplexes lag der Überlegung zu Grunde, dass durch eine mögliche Ligandenabstraktion während einer Ion/Molekül-Reaktion zwischen der Rhodium(II)- und Diazoverbindung in der Gasphase ein einfach geladenes, dimeres Rh(II)-Ion zurückbleibt, welches im Massenspektrum noch immer detektiert werden kann. Somit ließen sich intramolekulare Carbenoid-Insertionsreaktionen an Liganden im Komplex nachweisen. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Dr. Mathias Schäfer* von der Universität Köln sollen die ionischen dimeren Rhodium(II)-Komplexe unter Verwendung des *LTQ Orbitrap XL* Massenspektrometers untersucht werden (Abb. 39).

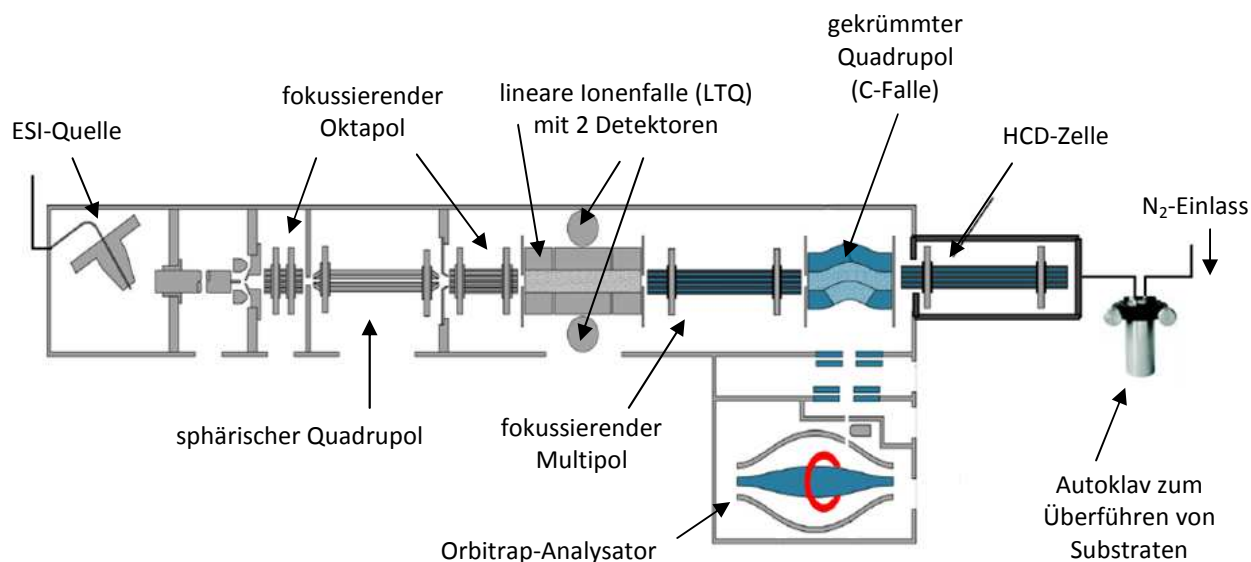


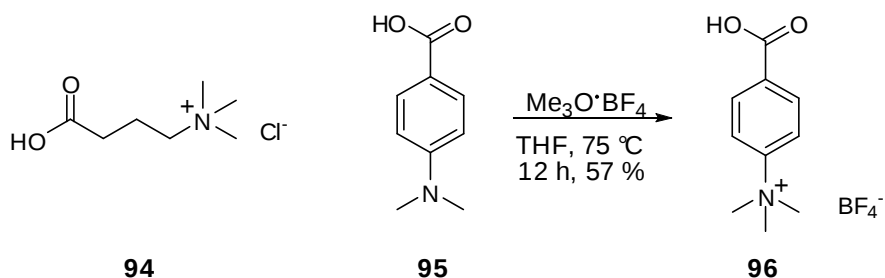
Abbildung 39: Schematischer Aufbau eines modifizierten Orbitrap-Massenspektrometers zur Untersuchung von Ion/Molekül-Reaktion in der HCD-Zelle. ^[291, 292]

Dieses ist mit einer ESI-Ionenquelle, einer linearen Ionenfalle (*Linear Trap Quadrupol*, LTQ), hochauflösendem Orbitrap-Analysator und einem separaten Oktapol zur Untersuchung stoß-induzierter Zerfälle (HCD-Zelle) ausgerüstet. Durch die Aufnahme hochaufgelöster Ionenmassen können die detektierten Ionen einer entsprechenden Summenformel sicher zu-

geordnet werden. Die mittels ESI-ermittelten Ionen können sowohl in der LTQ- als auch in der HCD-Zelle selektiert und durch Stoß aktiviert werden. Das MS-Gerät wurde von *Lukas Fiebig* umgerüstet, so dass zwischen dem Stickstoffanschluss und der HCD-Zelle ein Autoklav eingebaut wurde.^[291] Dadurch ist es möglich, im Autoklaven befindliche Substanzen in die HCD-Zelle zu überführen und dort ablaufende Ion/Molekül-Reaktionen zu untersuchen. Als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von Rhodium(II)-Carbenoiden eignet sich für diesen Aufbau in Diethylether gelöstes Diazomethan. Dieses kann aufgrund der Flüchtigkeit des Diethylethers leicht in die HCD-Zelle überführt werden. Anschließend sollen die generierten Carbenoide mit weiteren Substraten in der Gasphase zur Kollision gebracht werden, um C–H Insertions- oder Cyclopropenierungsreaktionen zu untersuchen.

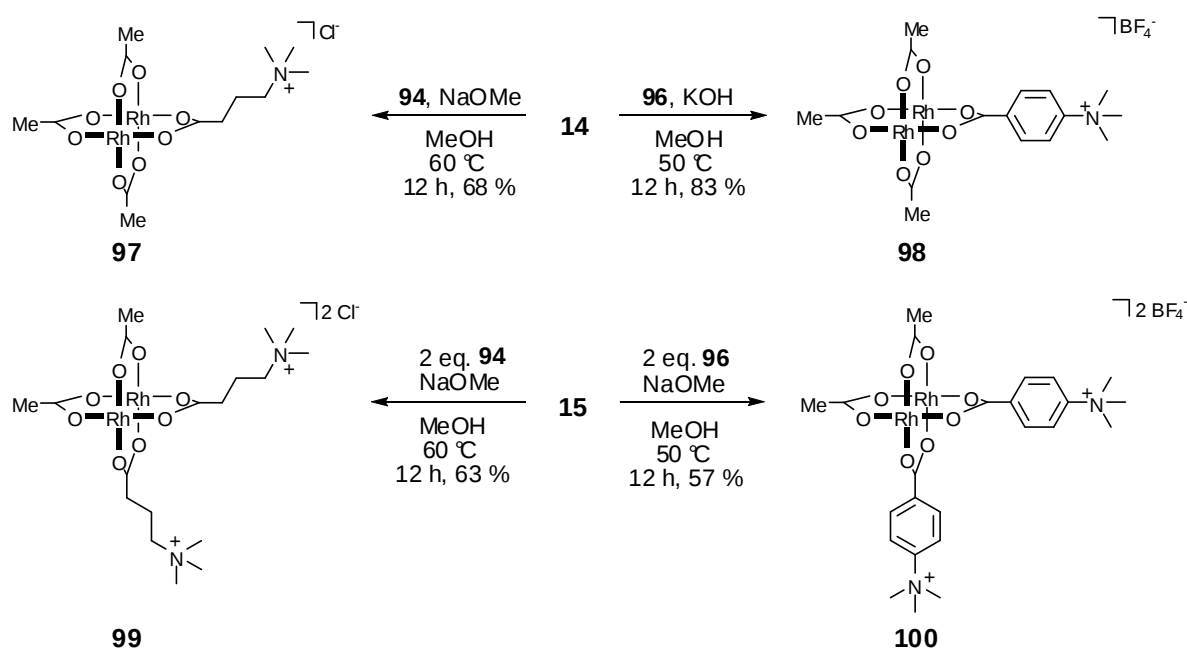
3. 3. Synthese ionischer, dimerer Rhodium(II)-Komplexe

Ausgehend von den Komplexen $\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$ (**14**) und $\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{tfa})_2$ (**15**) wurden mono- und diionische Rhodium(II)-Verbindungen synthetisiert. Als Liganden der Wahl wurden die kommerziell erhältliche γ -Buttersäure **94** sowie die eigens für die Untersuchungen hergestellt Benzoessäure **96** verwendet (Schema 27). Diese tragen als kationische Markierung eine Trimethylammoniumfunktionalität. Benzoessäure **96** wurde ausgehend von *para*-Dimethylaminobenzoessäure (**95**) synthetisiert. Zur Methylierung wurde hierbei Meerweinsalz $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ verwendet. Unter den gewählten Bedingungen fiel Verbindung **96** in THF in der Siedehitze aus, so dass Verbindung **96** nach Filtration analysenrein isoliert werden konnte.



Schema 27: Verwendete Trimethylammoniumcarbonsäuren **94** und **96**.

Abweichend von den in Kapitel 1 und 2 beschriebenen Synthesen zur Herstellung heteroleptischer Rh(II)-Komplexe wurden die Carbonsäuren **94** und **96** nicht zuvor in ihre Carboxylate überführt. Bei der Umsetzung der Komplexe Rh₂(OAc)₃(tfa) (**14**) und *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) mit der Carbonsäuren **94** und **96** wurde stöchiometrisch Base, KOH oder NaOMe, hinzugegeben (Schema 28). Während der selektive Ligandenaustausch bei der Synthese der heteroleptischen Komplexe aus Kapitel 1 und 2 bereits bei Raumtemperatur stattfand, war es notwendig bei der Herstellung der kationischen Verbindungen **97-100** die Temperatur auf 50-60 °C zu erhöhen. Unter den gewählten Bedingungen wurden auch hier selektiv die Trifluoracetatgruppen ausgetauscht. Eine Substitution von Acetatliganden wurde dabei nicht beobachtet. Die Komplexe **97-100** konnten in akzeptablen Ausbeuten durch Umkristallisation aus Acetonitril mit EtOAc oder Filtration über Celite und waschen mit EtOAc oder DCM isoliert werden.



Schema 28: Synthese der einfach und zweifach ionischen Rh(II)-Komplexe **97-100**.

3. 4. Untersuchungen von Ion/Molekül-Reaktionen der kationischen Rhodium(II)-Komplexe **97** und **99**

3. 4. 1. ESI-MS-Untersuchungen der Verbindung **97**

Zur Charakterisierung der ionischen Verbindung **97** wurde diese in Methanol gelöst, das Kation mittels ESI in die Gasphase transferiert und die exakte Ionenmasse bestimmt. Weiterhin wurde der Stoß-induzierte Zerfall des Komplexkations **97** untersucht, in dem dieses in der LTQ-Zelle selektiert und durch Stoßaktivierung mit Helium angeregt wurde. In Abbildung 40 und 41 sind die ESI-MS-Spektren und in Schema 29 das aus Verbindung **97** stammende postulierte Fragmentierungsmuster bei den jeweiligen Anregungsenergien (CID 20.0 und 45.0 SKT, Stoßgas He) dargestellt. Tabelle 15 fasst die gebildeten Fragmente mit den exakten Ionenmassen zusammen.

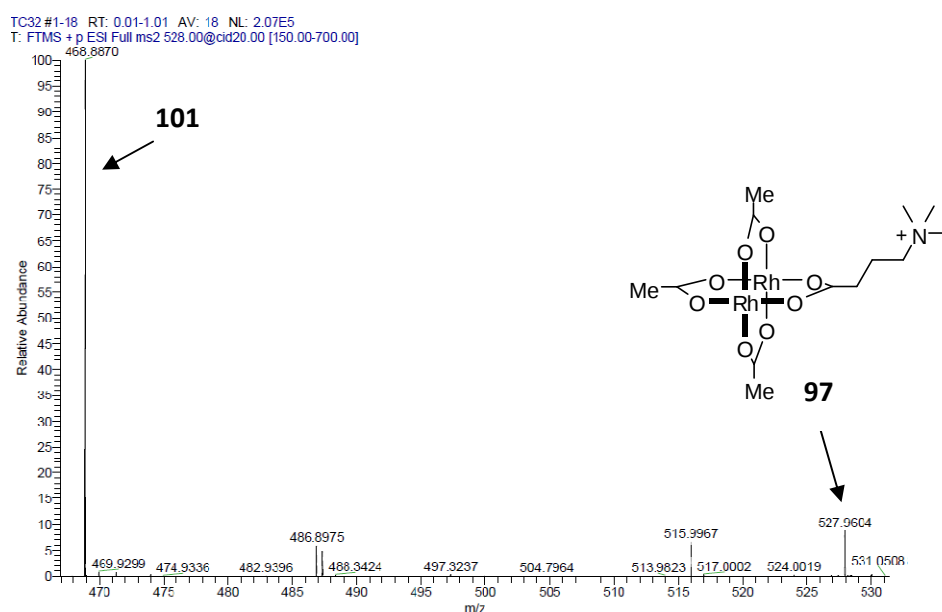


Abbildung 40: Positiv-ESI-MS-Spektrum des Stoß-aktivierten Rh(II)-Ions **97** (Stoßgas He).

Bei der Anregung des Komplexes **97** in der LTQ-Zelle (20.0 SKT, Stoßgas He) bildete sich zunächst als Hauptfragment ein Kation der Ionenmasse m/z 469. Durch Verlust einer Ionenmasse von m/z 59, die der Trimethylamineinheit entspräche, ist es möglich, dass sich das Lacton **101** bildet. Bei stärkerer Anregung in der LTQ-Zelle (45.0 SKT, Stoßgas N_2) wurden die Molekülpeaks der Ionenmassen m/z 383 und 324 generiert. Diese Ionenmassen entsprechen den Summenformeln der Fragmente **102** und **103** (Abb. 41). Die Bildung von

102 ließe sich durch einen weiteren Verlust einer Ionenmasse von m/z 86, die dem γ -Butyrolacton entspräche, aus dem Fragment **101** erklären. Das Ion der Masse m/z 324 kann mit der Summenformel von Fragment **103** in Einklang gebracht werden. Die Intensitäten der Fragment-Ionen **102** und **103** sind im Gegensatz zu Fragment **101** allerdings nur sehr schwach.

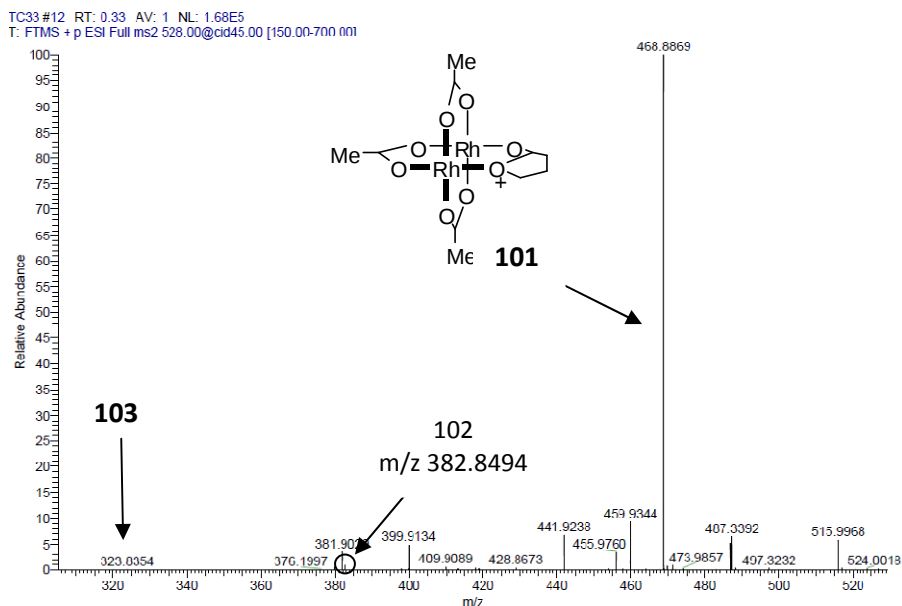
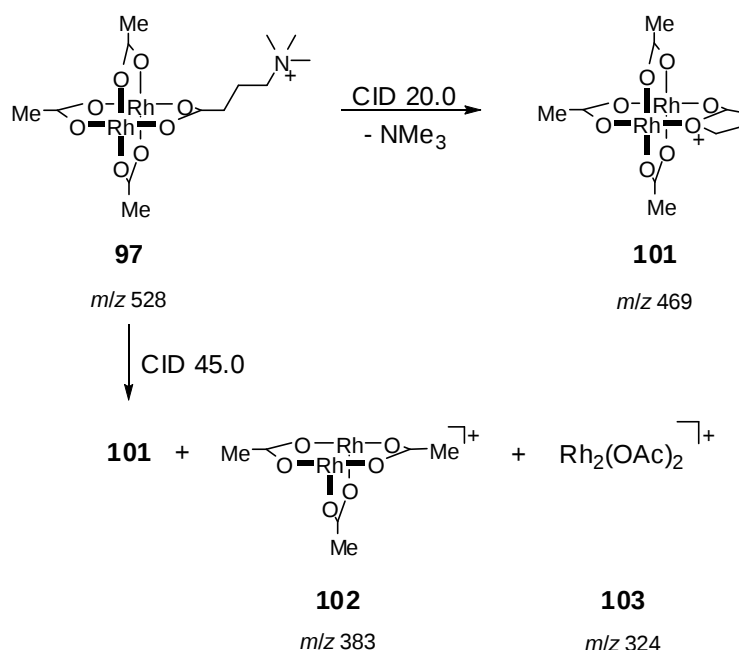


Abbildung 41: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Ions **97** in der LTQ-Zelle (CID 45.0 SKT, Stoßgas He).

Tabelle 15: Übersicht der generierten Fragmente aus Verbindung **97**.

Eintrag	Fragment	m/z (gef.)	m/z (ber.)	
1	97	$[\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NO}_8\text{Rh}_2]^+$	527.960	527.9607
2	101	$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	468.887	468.8872
3	102	$[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	382.849	382.8504
4	103	$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Rh}_2]^+$	323.837	323.8371



Schema 29: Postulierter Mechanismus zur Bildung der Zerfallsfragmente **101-103** von **97**.

3. 4. 1. 1. Ion/Molekül-Reaktion von **97** mit Diazomethan/ Et_2O und 1-Hexin

Zur Umsetzung von Verbindung **97** mit Diazomethan wurde zunächst das Kation von **97** in der HCD-Zelle selektiert. Eine Diazomethan/Diethylether-Lösung wurde in dem Autoklaven vorgelegt und durch Überblasen von Stickstoff (2.0 bar) in die HCD-Zelle überführt. Innerhalb kürzester Zeit (etwa 10 min) zeigten sich daraufhin Methylen- und Methylen-Diethylether-Addukte in der HCD-Zelle, wenn diese zuvor ausreichend mit Diethylether gesättigt war. Die Zunahme der Intensitäten der Addukte konnte dabei im Spektrum verfolgt werden. Diese Addukte konnten solange beobachtet und in der HCD-Zelle (10.0-45.0 SKT, Stoßgas N_2) untersucht werden bis die Diazomethan/Diethylether-Lösung im Autoklaven verbraucht war (etwa 30 min). Eine Isolierung der erhaltenen Addukte war jedoch nicht möglich. Die Addukte konnten auch nicht durch einen geringeren Stickstoffstrom länger in der Zelle gehalten werden. Abbildung 42 zeigt das ESI-MS-Spektrum bei der Adduktbildung von **97** mit Diazomethan und in Tabelle 16 werden die erhaltenen Ionenmassen mit den berechneten Ionenmassen gegenübergestellt. Im Folgenden werden mögliche Strukturen der Addukte vorgestellt, deren Summenformeln mit den gefundenen Ionenmassen übereinstimmen.

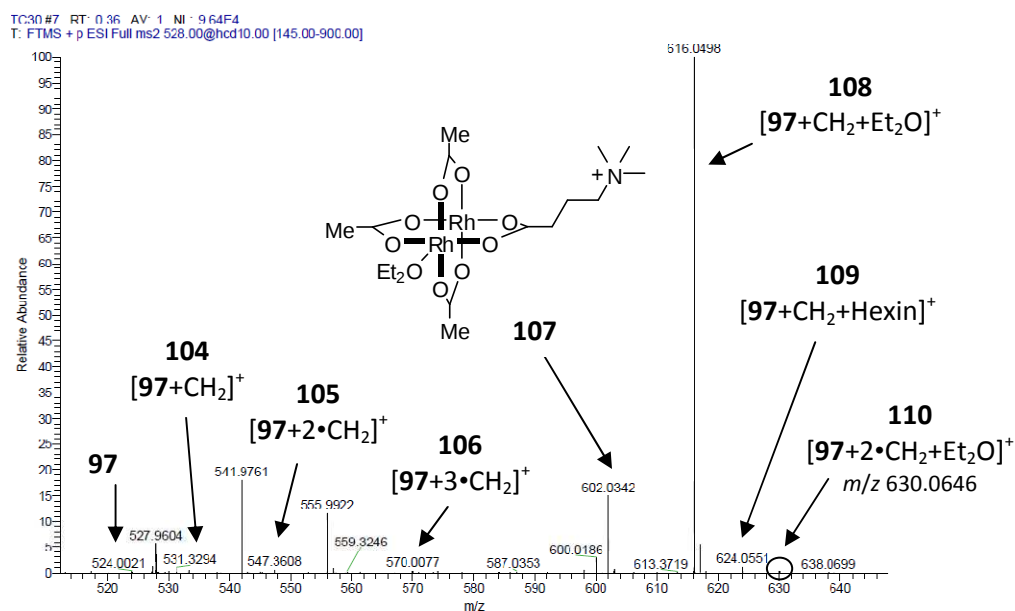


Abbildung 42: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexions **97** zur Bildung der Methylen-Diethylether-Addukte **104–109** in der HCD-Zelle (10.0 SKT, Stoßgas N₂).

Tabelle 16: Übersicht der aus Verbindung **97** gebildeten Addukte.

Eintrag	Addukte		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
1	[M] ⁺	97	527.960	527.9607
2	[97 +CH ₂] ⁺	104	541.976	541.9763
3	[97 +2•CH ₂] ⁺	105	555.992	555.9920
4	[97 +3•CH ₂] ⁺	106	570.008	570.0076
5	[97 +Et ₂ O] ⁺	107	602.034	602.0338
6	[97 +CH ₂ +Et ₂ O] ⁺	108	616.050	616.0495
7	[97 +CH ₂ +Hexin] ⁺	109	624.055	624.0551
8	[97 +2•CH ₂ +Et ₂ O] ⁺	110	630.065	630.0651

Erstmalig konnten Rhodium-Methylen-Addukte in der Gasphase generiert und detektiert werden. Ausgehend von Verbindung **97** wurden Ionen der Massen *m/z* 542, 566 und 570 erzeugt, die den mono-, di- und tri-Methylen-Addukten **104**, **105** und **106** zugeordnet werden können. Bei dem Addukt **104** könnte es sich um die in Abbildung 43 angegebenen Strukturen handeln. Die Methylen-Einheit kann als Carben axial an das Rh(II)-Dimer koordinieren. Diese Struktur wird in der Literatur als reaktives Intermediat bei der

Zersetzung von Diazoverbindungen mit Dirhodium(II)-Katalysatoren postuliert. Es ist aber auch möglich, dass es sich bei dem Addukt um eine Verbindung handelt, in der es zu einer Insertion des Methylens in eine C–H Bindung in den Liganden kam.

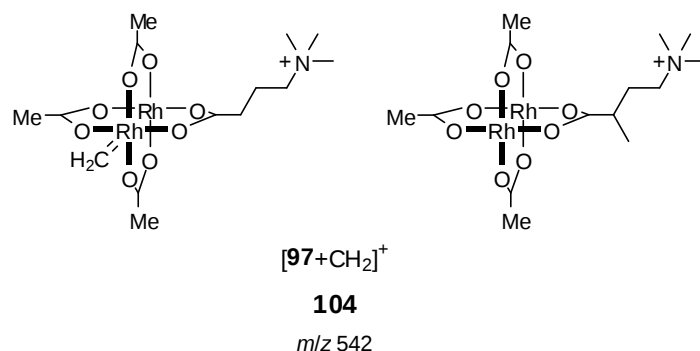


Abbildung 43: Postulierte Strukturen für das Addukt-Ion **104**.

In Abbildung 44 werden Strukturen vorgeschlagen, die mit der Summenformel des Adduktes **105** übereinstimmen. Bei dem di-Methylen-Addukt **105** könnte es sich formal um ein Ethylen-Addukt handeln, das sich ausgehend von dem Carbenoid **104** durch Reaktion mit Diazomethan gebildet haben könnte. Es ist aber auch denkbar, dass in axialer Position zwei Methylen-Carbene an das Rh(II)-Dimer koordinieren oder eine Methylen-Einheit an den Insertionskomplex von **104** koordiniert.

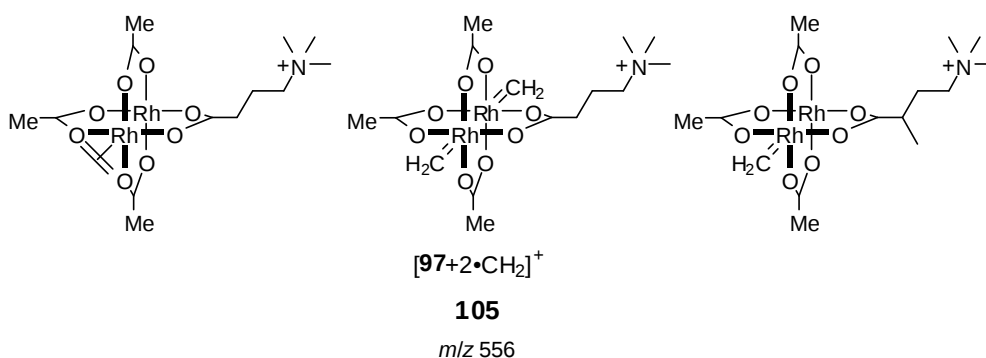


Abbildung 44: Postulierte Strukturen für das Addukt-Ion **105**.

Wenn es sich bei dem Ion **105** um ein Ethylen-Addukt handelt, so wäre es möglich, dass es sich bei dem tri-Methylen-Addukt **106** um die in Abbildung 45 postulierte Ethylen-Carben-Struktur handelt. Es ist allerdings auch denkbar, dass es sich wiederum um eine di-Car-

benoid- oder um eine Ethylen-Liganden-Insertions-Spezies handelt. Da eine Isolierung der Addukte für eine genaue Strukturanalyse nicht möglich war, kann nicht gesagt werden, auf welche Art und Weise die Methylen-Einheiten an den Komplex **97** koordinieren.

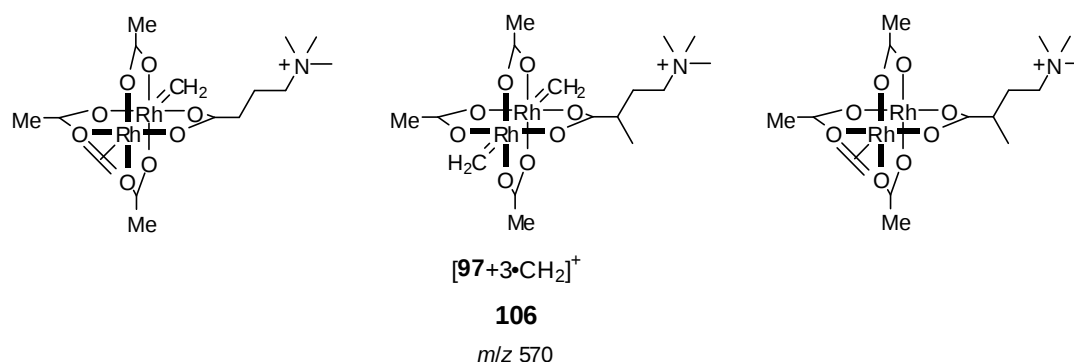


Abbildung 45: Postulierte Strukturen für das Addukt-Ion **106**.

In Lösung können die axialen Positionen von Donormolekülen, meist Lösungsmittelmoleküle, besetzt werden. Durch Überblasen der Diazomethan/Diethylether-Lösung mit Stickstoff konnte ein mono-Ether-Addukt **107** der Ionenmasse *m/z* 602 detektiert werden, dessen Struktur in Abbildung 42 angegeben ist. Ein di-Diethylether-Addukte konnte nicht generiert werden. Durch die freie Koordinationsstelle des Komplexes **107** könnte eine Methylen-Einheit an das Rh(II)-Dimer koordinieren. Das Ion der Masse *m/z* 616 entspricht einem Methylen-Diethylether-Addukt **108**. In Abbildung 46 sind Strukturen angegeben, deren Summenformel mit der Ionenmasse von Addukt **108** übereinstimmen. Dieses Ion könnte sich allerdings auch ausgehend von dem Carben-Addukt **104** durch Insertion in eine C–H Bindung eines Diethylether-Moleküls gebildet haben, wobei der entstandene Ethylisopropylether über sein Sauerstoffatom wiederum am Rh(II)-Dimer **97** koordiniert. Die Bildung von Ethylisopropylether wurde auch in kondensierter Phase durch Umsetzung von Diazomethan mit Diethylether nachgewiesen.^[293] Es wäre auch möglich, dass ein Diethylether-Molekül axial an den Insertionskomplex des Methylen-Adduktes **104** koordiniert.

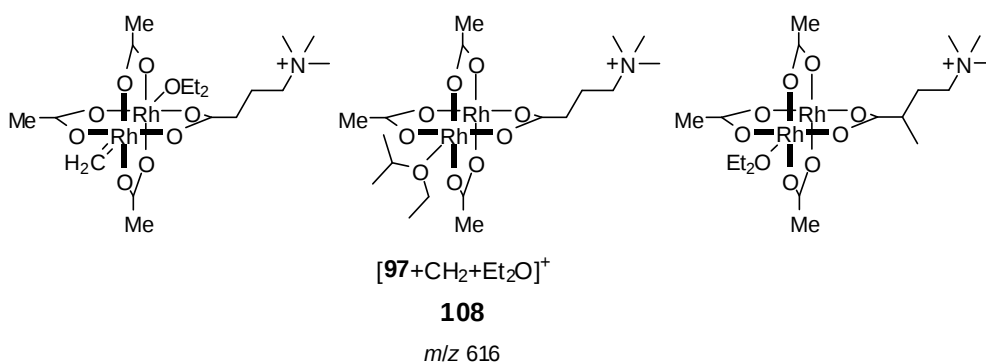


Abbildung 46: Postulierte Strukturen für Addukt **108**.

Desweiteren wurde zu dem Ion m/z 616 ein Ion der Masse m/z 630 in geringer Intensität detektiert. Bei dem Ion handelt es sich um ein Addukt mit zwei Methylen- und einer Diethylether-Einheit. In Abbildung 47 sind Strukturen angegeben, deren Summenformel mit der Ionenmasse des Adduktes **110** übereinstimmen.

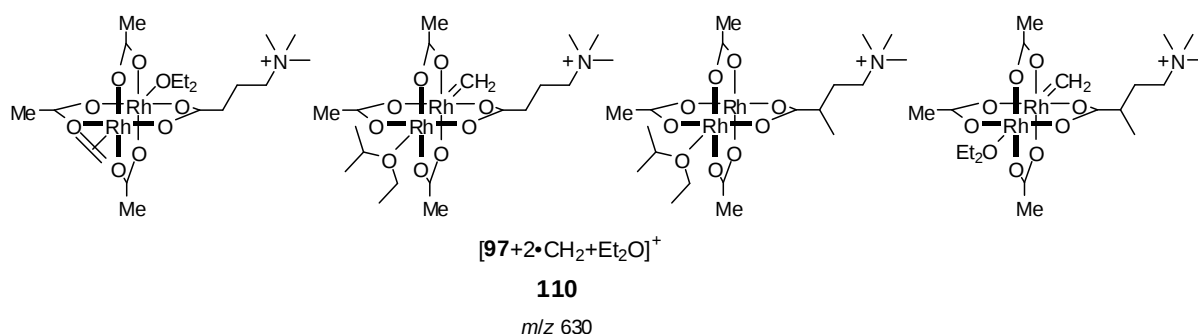


Abbildung 47: Postulierte Strukturen für Addukt **110**.

Zusätzlich zu den gefundenen Addukt-Ionen **104-110** wurde auch noch ein Ion der Masse m/z 624 gefunden. In vorangegangenen Messungen an dem Massenspektrometer wurden Untersuchungen von Metallsalzen mit 1-Hexin unternommen, weshalb noch 1-Hexin in der Gasphase zu gegen war. Solche Memory-Effekte wurden auch bereits bei vorherigen Messungen bei diesem Versuchsaufbau beobachtet.^[291] Unter Berücksichtigung dieser Tatsache konnte die Entstehung der Ionenmasse m/z 624 damit erklärt werden, dass ausgehend von dem Methylen-Addukt **104** ein 1-Hexin-Molekül axial an das Rh(II)-Dimer koordiniert oder sogar eine Cyclopropenierung stattfand. Abbildung 48 gibt Strukturen wieder, deren Summenformel mit der Ionenmasse m/z 624 übereinstimmen.

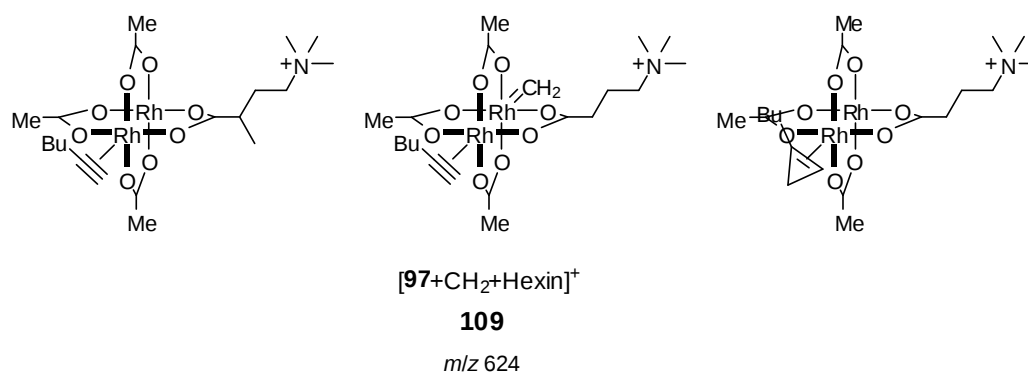


Abbildung 48: Postulierte Strukturen für Addukt **109**.

Neben Lösungsmittelmolekülen können in axialer Position auch Olefine an die dimere Rh_2^{4+} -Einheit koordinieren. *Cotton et al.* gelang es, einen Komplex zu synthetisieren, an dem axial eine Diphenylacetylen-Einheit an das Rh(II) -Dimer koordiniert.^[294] Basierend auf dessen Kristallstruktur haben *Rogachev et al.* eine Reihe von quantenchemischen Rechnungen an dem $\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$ Komplex (**17**) durchgeführt, an dem in axialer Position eine Vielzahl verschiedener Alkene koordinieren.^[295] Die π -Molekülorbitale der Alkene können mit der bimetal-lischen Rhodiumeinheit eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (σ -Hin-/ π -Rückbindung) ein-gehen. Bei der $\text{L} \rightarrow \text{M}$ -Wechselwirkung (σ -Hinbindung) (L: Ligand, M: Metall) sind dabei das HOMO des Alkens und das antibindende σ^* -MO (MO: Molekülorbital) der dimeren Rh(II) -Einheit involviert. Die $\text{M} \rightarrow \text{L}$ -Wechselwirkung (π -Rückbindung) findet zwischen dem LUMO des Alkens und dem antibindenden π^* -MO der dimeren Rh(II) -Einheit statt. Somit ließe sich die Koordination eines Ethylen- und Hexin-Moleküls als auch eines Cyclopropens begründen. In Abbildung 49 sind die genannten Wechselwirkungen dargestellt.

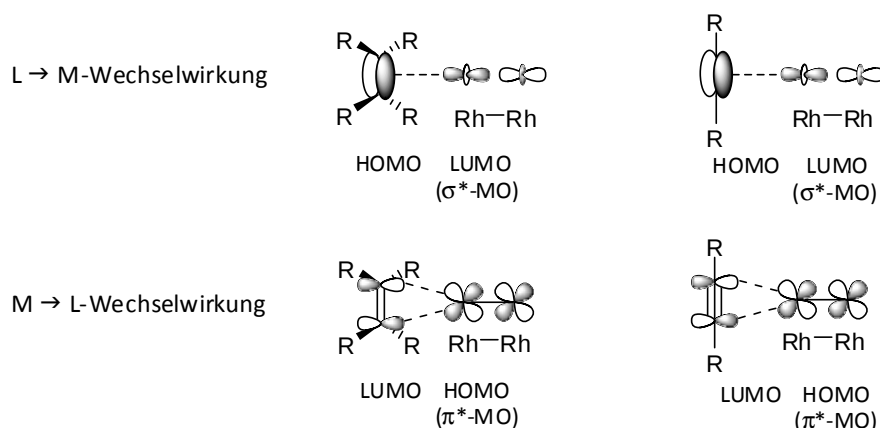


Abbildung 49: HOMO-LUMO-Wechselwirkung von in axialer Position koordinierenden Olefinen an das Rh(II)-Dimer.^[295]

3. 4. 1. 2. Ion/Molekül-Reaktion der Komplexe **101** und **102** mit Diazomethan/Et₂O und 1-Hexin

Durch Zufuhr von Energie zerfiel Verbindung **97** in die Fragmente **101** und **102** (Schema 29). Bei der Adduktbildung von Verbindung **97** mit Diazomethan in der LTQ-Zelle (CID 29.0 SKT, Stoßgas He) wurden allerdings auch Addukt-Ionen gebildet, die den Ether- bzw. Methylen-Addukten von **101** und **102** zugeordnet werden können. Zunächst werden die gebildeten Addukte von Verbindung **101** diskutiert. In Abbildung 50 sind die Addukte von **101** zu sehen und in Tabelle 17 werden diese zusammengefasst.

Tabelle 17: Übersicht der Rh(II)-Methylen-Diethylether-Addukte generiert aus Komplex **101**.

Eintrag	Addukte		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
1	[M] ⁺	101	468.887	468.8872
2	[101 +CH ₂] ⁺	111	482.903	482.9028
3	[101 +Et ₂ O] ⁺	112	542.960	542.9604
4	[101 +CH ₂ +Et ₂ O] ⁺	113	556.976	556.9765
5	[101 +2•CH ₂ +Et ₂ O] ⁺	114	570.992	570.9916
6	[101 +2•Et ₂ O] ⁺	115	617.034	617.0335
7	[101 +CH ₂ +2•Et ₂ O] ⁺	116	631.047	631.0491
8	[M] ⁺	117	487.340	487.3399

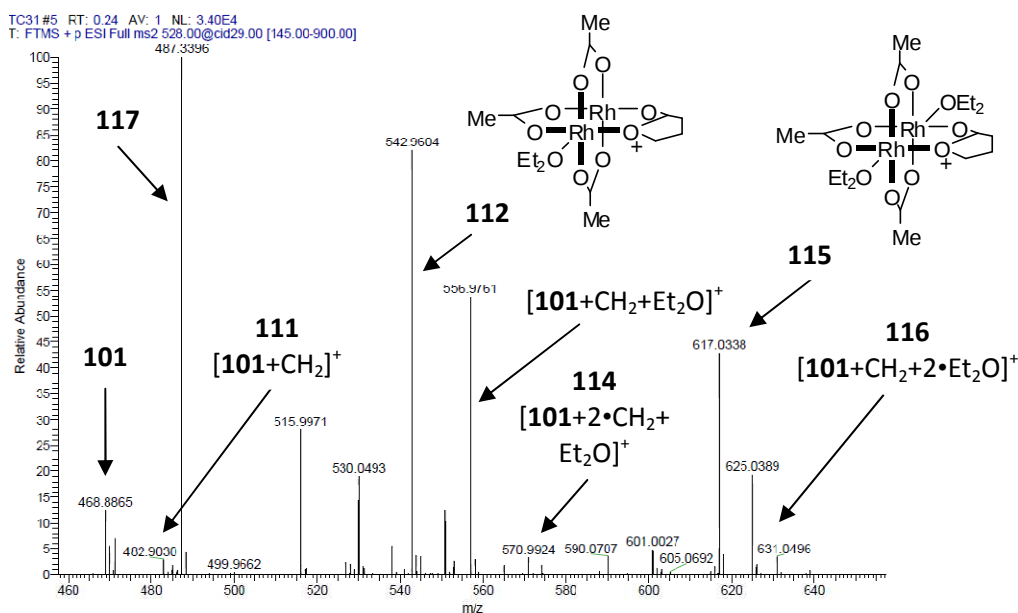


Abbildung 50: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexion **101** zur Bildung der Methylen-Diethylether-Addukte **111-116** in der LTQ-Zelle (CID 29.0 SKT, Stoßgas He).

Von dem Tochter-Ion **101** wurden wie auch von Verbindung **97** ein Methylen-Addukt **111**, ein Diethylether-Addukt **112**, ein Methylen-Diethylether-Addukt **113** sowie ein di-Methylen-Diethylether-Addukt **114** generiert. Zusätzlich wurden von Verbindung **101** ein di-Ether-Addukt **115** und ein Methylen-di-Ether-Addukt **116** gebildet. Solche Addukte konnten von dem Mutter-Ion **97** nicht generiert werden. Dagegen wurde von **101** kein di- und tri-Methylen-Addukt gebildet. Bei den Addukten **111-114** kann es sich um equivalente Strukturen handeln wie sie bereits von Verbindung **97** postuliert worden sind (Abb. 43, 46 und 47). In Abbildung 51 werden Strukturen vorgeschlagen, deren Summenformeln mit der Ionenmasse m/z 631 des Adduktes **116** übereinstimmen.

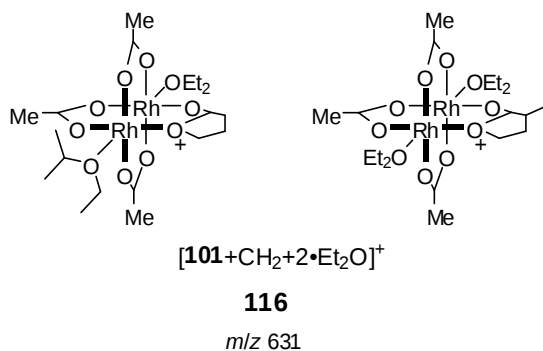


Abbildung 51: Postulierte Strukturen für Addukt **116**.

In Abbildung 50 ist ein Ion der Masse m/z 487 sichtbar. Diese Ionenmasse kann eindeutig dem Molekül **117** zugeordnet werden. Diisooctylphthalat ist ein Weichmacher, der vermutlich aus den Schläuchen des Massenspektrometers stammt und dessen Natrium-Ether-Addukt in den Spektren auftaucht.

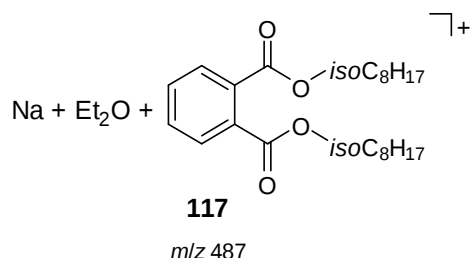


Abbildung 52: Natrium-Ether-Diisooctylphthalat-Ion **117**.

Zusätzlich zu den gefundenen Addukt-Ionen **111-116** von Verbindung **101** wurden auch noch Ionen der Massen m/z 551 und 565 gefunden (Abb. 53). Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sich von vorangegangenen Messungen noch 1-Hexin in dem Massenspektrometer befand (Memory-Effekt), konnte das Ion der Masse m/z 551 eindeutig dem Hexin-Komplex **118** zugeordnet werden, dessen Struktur in Abbildung 53 zu sehen ist.

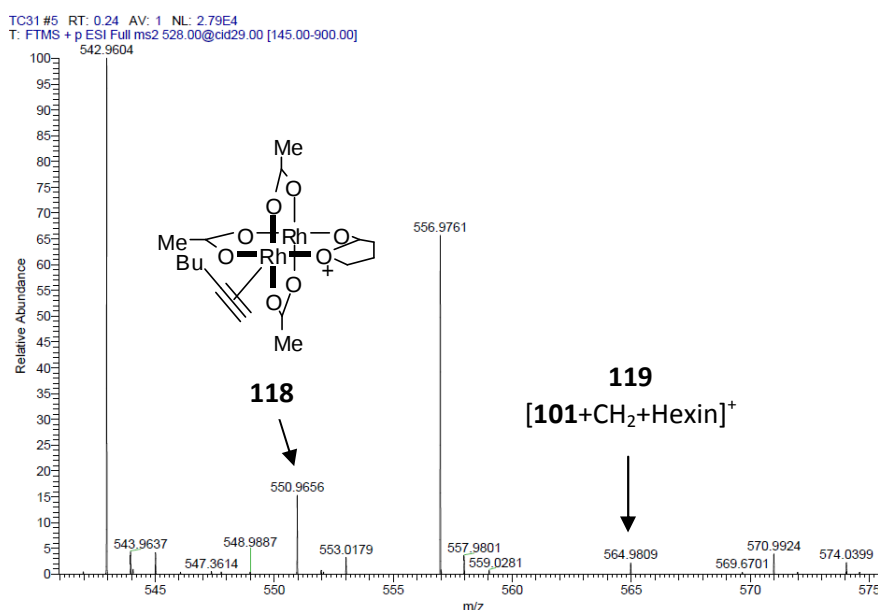


Abbildung 53: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexions **97** zur Bildung des Hexin- und Cyclopropen-Adduktes **118** und **119** in der LTQ-Zelle (CID 29.0 SKT, Stoßgas He).

Tabelle 18: Übersicht der Rh(II)-Methylen-Diethylether- und Rh(II)-Hexin-Addukte generiert aus Komplex **101** und **102**.

Eintrag	Addukte		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
1	[101 +Hexin] ⁺	118	550.965	550.9654
2	[101 +CH ₂ +Hexin] ⁺	119	564.981	564.9810

Das Ion der Masse *m/z* 565 entspricht einem Methylen-Hexin-Addukt **119**. Solch ein Addukt-Ion wurde auch von Verbindung **97** generiert und es ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Addukt-Ion **119** um äquivalente Strukturen wie bei Verbindung **97** in Abbildung 48 handelt.

In dem Anregungsspektrum in Abbildung 41 von Verbindung **97** zeigte sich das Ion der Masse *m/z* 383, das der Verbindung **102** zugeordnet wurde. Die Intensität dieses Ions ist in dem Spektrum nur sehr schwach. Dessen Ether-Addukte **120-122** konnten wiederum bei den Stoß-Experimenten von Verbindung **97** mit Diazomethan/Diethylether in hoher Intensität gebildet werden. In Abbildung 54 ist das ESI-MS-Spektrum der Ether-Addukte von Verbindung **102** zu sehen und Tabelle 19 fasst die gebildeten Addukt-Ionen von **102** zusammen.

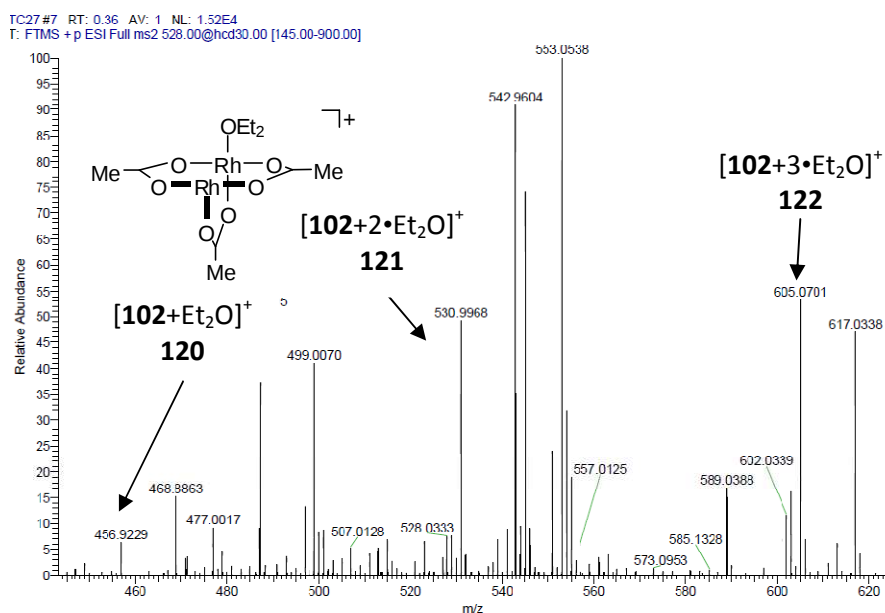
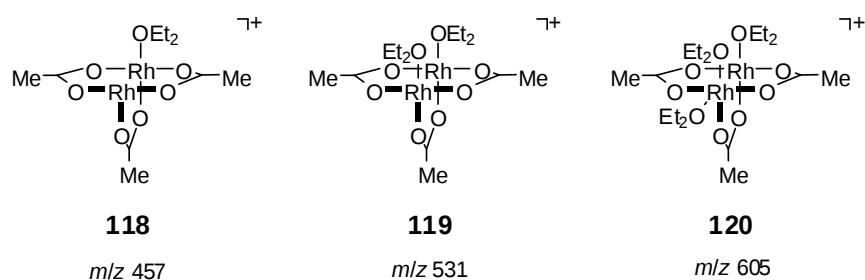
**Abbildung 54:** Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexions **102** zur Bildung der ionischen Rhodium(II)-Diethylether-Komplexe **120-122**.

Tabelle 19: Übersicht der Rh(II)-Methylen-Diethylether-Addukte generiert aus Komplex **102**.

Eintrag	Addukte		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
10	$[M]^+$	102	382.849	382.8504
11	$[102+Et_2O]^+$	120	456.923	456.9235
12	$[102+2\cdot Et_2O]^+$	121	530.997	530.9967
13	$[102+3\cdot Et_2O]^+$	122	605.070	605.0699

In Abbildung 55 werden mögliche Strukturen dargestellt, deren Summenformeln mit der Ionenmasse der Addukte übereinstimmen. Durch den Verlust des Trimethylpropancarboxylat-Liganden von **97** werden freie Koordinationsstellen geschaffen, die von Diethylethermolekülen besetzt werden können. Solche Strukturen, in denen monodentate Lösungsmittelmoleküle in axialer als auch in äquatorialer Position koordinieren wurden bereits von *Garner et al.*^[296] beschrieben und von *Chisholm et al.*^[122, 214] untersucht. Ein Ion, in dem vier Ethermoleküle zur Sättigung der Koordinationsphäre an den Komplex **102** koordinieren, wurde allerdings nicht gefunden. Erstaunlicherweise wurden von dem Fragment **102** keine Methylen-Addukte generiert. Es ist zu vermuten, dass der T-förmige Komplex **102** nicht aktiv für eine Zersetzung von Diazoverbindungen ist. Darüber hinaus konnten auch keine Hexin- oder Methylen-Hexin-Addukte von Verbindung **102** detektiert werden.

**Abbildung 55:** Postulierte Diethylether-Addukte von Verbindung **102**.

3. 4. 2. ESI-MS-Untersuchungen der Verbindung 99

Neben dem mono-ionischen Komplex **97** wurde auch der diionische, Alkyl-Komplex **99** in der Gasphase untersucht. Zur Charakterisierung wurde dieser zunächst in Methanol gelöst, das Kation mittels ESI in die Gasphase transferiert und mit exakter Ionenmasse bestimmt. In den Abbildungen 56 und 57 sind die ESI-MS-Spektren mit und ohne Anregungsenergie (CID 39.0 SKT, Stoßgas He) des kationischen Komplexes **99** abgebildet. In Schema 30 sind die aus Verbindung **99** stammenden postulierten Fragmente abgebildet und Tabelle 20 fasst diese zusammen.

In dem ESI-MS-Spektrum in Abbildung 56 von Verbindung **99** zeigten sich zwei Ionen der Massen m/z 300 und 410. Diese Ionenmassen entsprechen den Summenformeln der Fragmente **123** und **126** (Schema 30). Durch Verlust einer Methylgruppe von Verbindung **99** bildete sich ein Ion der Masse m/z 300, das dem Fragment **123** zugeordnet wird. Der Verlust eines Acetat- und eines Trimethylammoniumpropylcarboxylat-Liganden bringt Verbindung **126** der Masse m/z 410 hervor. Solch ein Fragment wurde auch ausgehend von Verbindung **97** detektiert. Dessen Intensität war allerdings sehr schwach (Abb. 41), während sich das Ion **126** in den Spektrum in Abbildung 56 bereits ohne Anregungsenergie deutlich zeigt.

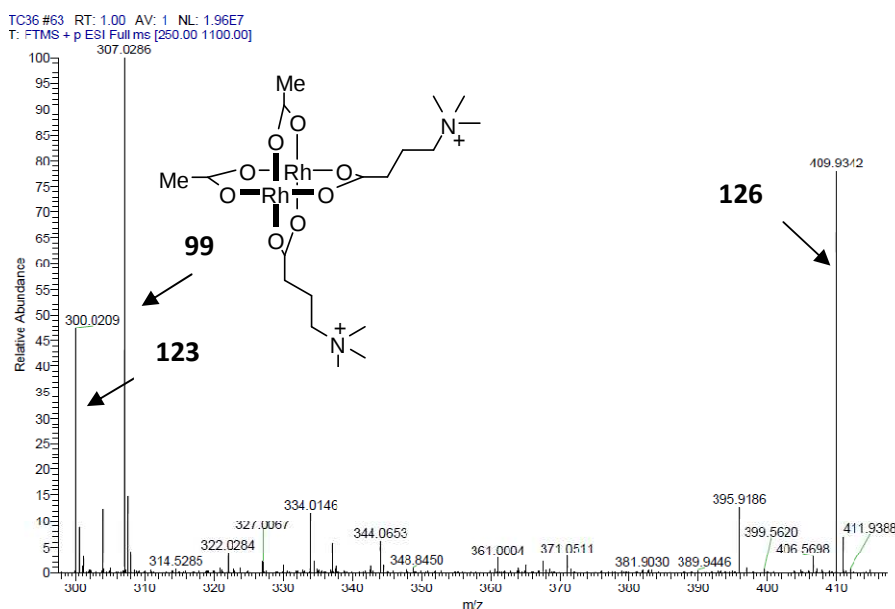


Abbildung 56: Positiv-ESI-MS-Spektrum des Rh(II)-Komplexions **99**.

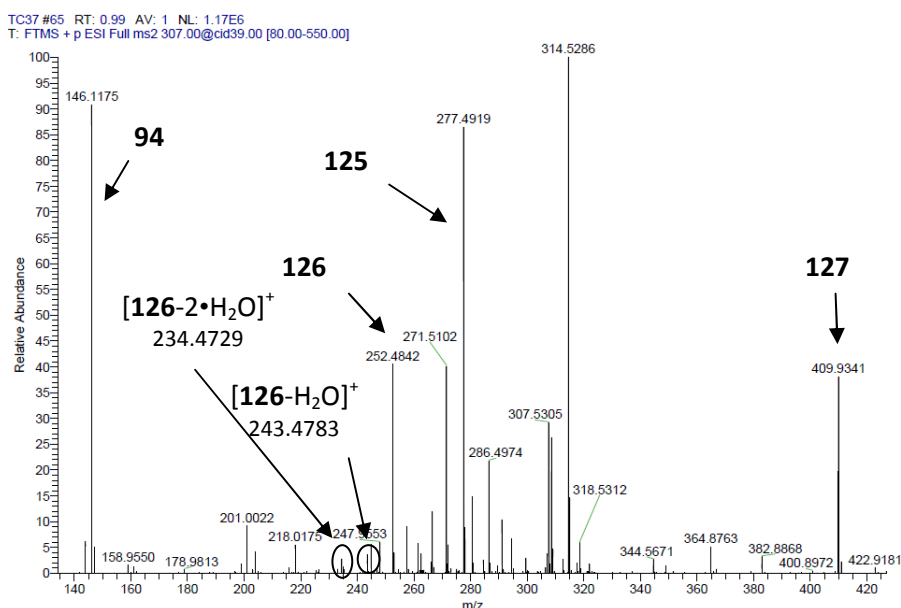


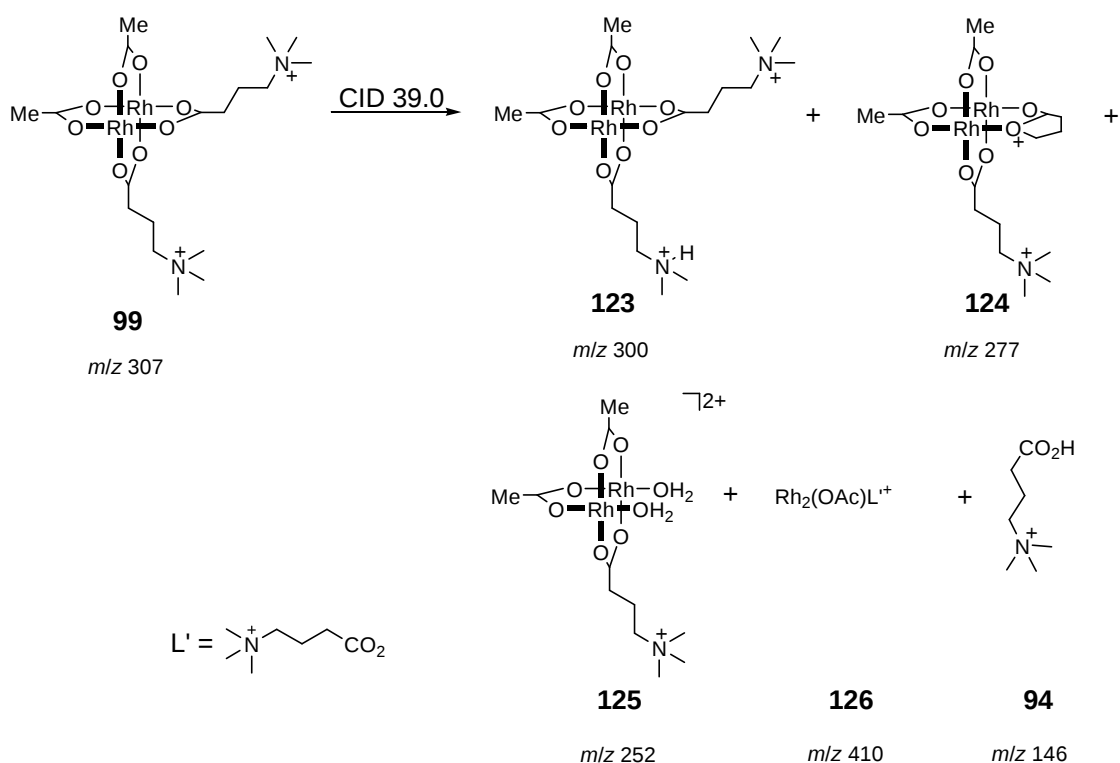
Abbildung 57: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexions **96** zur Bildung der Fragment-Ionen **123-126** und **94** in der LTQ-Zelle (CID 39.0, Stoßgas He).

Tabelle 20: Übersicht der gebildeten Fragmente aus Verbindung **99**.

Eintrag		Fragment	m/z (gef.)	m/z (ber.)
1	99	$[\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	307.029	307.0288
2	123	$[\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	300.021	300.0210
3	124	$[\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_8\text{Rh}_2]^+$	277.492	277.4921
4	125	$[\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{NO}_8\text{Rh}_2]^+$	252.484	252.4842
5		$[\text{125-H}_2\text{O}]^+$	243.478	243.4798
6		$[\text{125-2•H}_2\text{O}]^+$	234.473	234.4736
7	126	$[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{Rh}_2]^+$	409.934	409.9340
8	94	$[\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_2]^+$	146.118	146.1176

Nach Isolierung der Verbindung **99** und Anregung des Kations in der LTQ-Zelle (CID 30.0 SKT, Stoßgas He) zeigten sich auch noch Ionen, die mit den Fragmenten **124** und **125** in Einklang gebracht werden können. Durch Verlust einer Trimethylamineinheit bildete sich Fragment **124**, dessen Summenformel der Ionenmasse m/z 227 entspricht. Ein Fragment mit einem Ionenmassenverlust m/z 59 wurde auch von Verbindung **97** generiert. Das Ion der Masse m/z 252 wird dem Fragment **125** zugeordnet. Durch Verlust eines Trimethylammoni-

umpropancarboxylat-Liganden, dessen protonierte Form **94** deutlich im Spektrum zu sehen ist, können die freien äquatorialen und/oder axialen Positionen durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden. Durch Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Ionenmassen wären dies in diesem Fall Wassermoleküle. In geringer Intensität konnten auch noch die Ionen der Massen m/z 243 und 234 detektiert werden. Diese Ionenmassen entsprechen dem Fragment **125** mit nur einem und keinem Wassermolekül.



Schema 30: Postulierte Tochterfragmente von Verbindung **99**.

3. 4. 2. 1. Ion/Molekül-Reaktion von **99** mit Diazomethan/ Et_2O und 1-Hexin

Zur Untersuchung des zweifach positiv geladenen Komplexes **99** mit Diazomethan wurde auf die gleiche Art und Weise verfahren wie bei dem einfach geladenen Komplex **97**. Der Komplex wurde in Methanol gelöst und dessen Kation in der HCD-Zelle selektiert. Über den Autoklaven wurde kontinuierlich Diazomethan in Diethylether mittels eines Stickstoffdrucks von 2.0 bar in die HCD-Zelle überblasen. Bei vollständiger Sättigung der Zelle mit Diethylether wurden innerhalb von 10 min Methylen-Addukt- und Methylen-Diethylether-Ionen sichtbar. Auch hier konnte die Zunahme der Intensitäten der gebildeten Addukte im

Spektrum verfolgt und untersucht werden, bis das Diazomethan im Autoklaven verbraucht war (etwa 30 min). Die Untersuchung der Addukt-Ionen erfolgte hierbei ohne Anregungsenergie. Eine Isolierung der gebildeten Addukte scheiterte. Abbildungen 58-60 zeigen die ESI-MS-Spektren der erhaltenen Addukt-Ionen und Tabelle 21 fasst die gebildeten Addukt-Ionen zusammen.

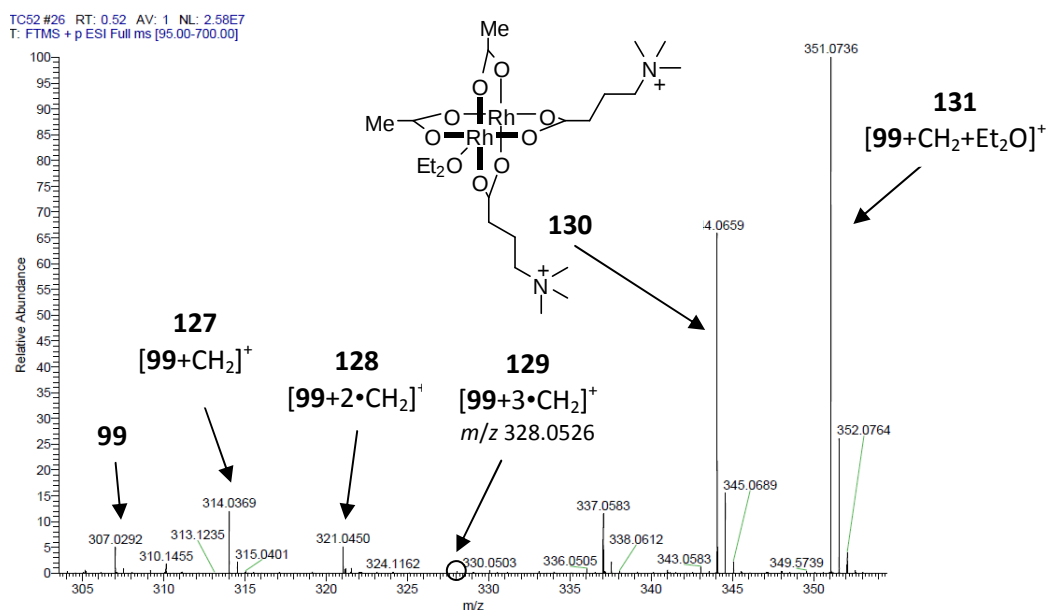


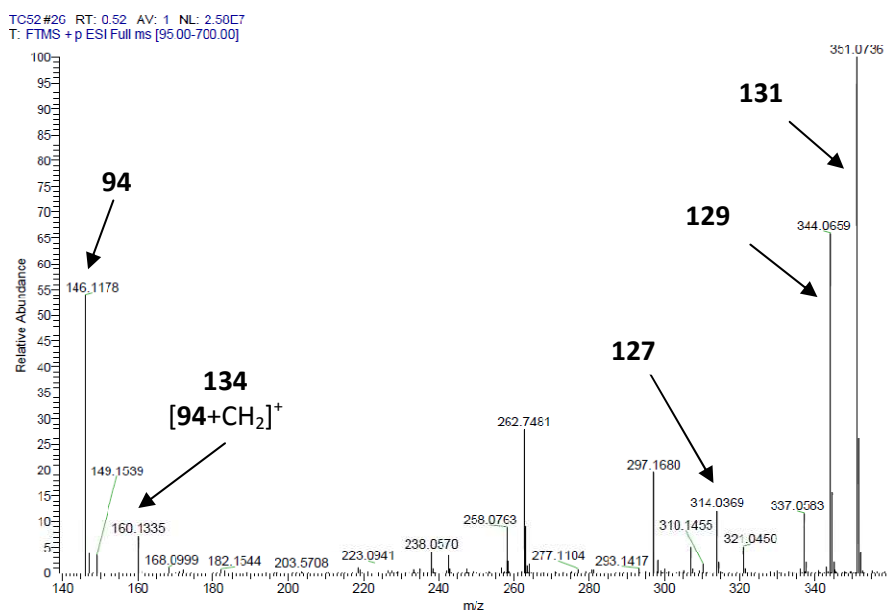
Abbildung 58: Positiv-ESI-MS-Spektrum von ionischen Rhodium(II)-Methylen-Diethylether-Komplexen von Verbindung **99**.

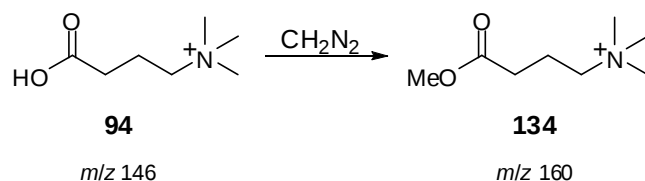
Von Verbindung **99** konnten unter den gewählten Bedingungen die gleichen Addukte beobachtet werden wie sie auch von Verbindung **97** generiert wurden. Es zeigten sich das Ion des Methylen-Adduktes **127**, das di-Methylen-Addukt **128** sowie in geringer Intensität das tri-Methylen-Addukt **129**. Ebenso wurde von Verbindung **99** ein Diethylether-Addukt **130**, ein Methylen-Ether-Addukt **131** sowie ein di-Methylen-Ether-Addukt **132** detektiert. Den Addukten können äquivalente Strukturen zugeordnet werden wie sie auch von Verbindung **97** in den Abbildungen 43-47 dargestellt sind. Zusätzlich wurde von dem Komplex **99** auch das zweifach Diethylether koordinierende Addukt **133** der Ionenmasse m/z 381 sichtbar. Die Addukte **132** und **133** sind in dem Spektrum in Abbildung 62 zu sehen.

Tabelle 21: Übersicht der gebildeten Rh(II)-Methylen-Diethylether-Fragmente aus Komplex **99**.

Eintrag	Addukte		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
1	$[M]^+$	99	307.029	307.0288
2	$[99+CH_2]^+$	127	314.037	314.0366
3	$[99+2\cdot CH_2]^+$	128	321.045	321.0442
4	$[99+3\cdot CH_2]^+$	129	328.053	328.0520
5	$[99+Et_2O]^+$	130	344.066	344.0653
6	$[99+2\cdot Et_2O]^+$	133	381.102	381.1019
7	$[99+CH_2+Et_2O]^+$	131	351.074	351.0732
8	$[99+2\cdot CH_2+Et_2O]^+$	132	358.082	358.0813
9	$[M]^+$	94	146.118	146.1176
10	$[94+CH_2]^+$	134/137	160.133	160.1332

In dem Fullspektrum in Abbildung 59 zeigten sich Ionen der Massen *m/z* 146 und 160. Das Ion der Masse *m/z* 146 stellt die freie Carbonsäure **94** dar, die aus der Synthese der Verbindung **99** stammt. Das Ion der Masse *m/z* 160 entspricht der Carbonsäure **94** plus einer Methyleinheit. Dieses Ion könnte entstanden sein, durch Reaktion der Carbonsäure **94** mit einem Diazomethan-Molekül zu dem Methylester **134** (Schema 31).

**Abbildung 59:** Positiv-ESI-MS-Spektrum von ionischen Rhodium(II)-Methylen-Diethylether-Komplexen von Verbindung **96** und Methylester **134**.



Schema 31: Mechanismus zur Bildung des Ions **134**.

In Abbildung 60 ist das ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Komplexes **99** bei der Umsetzung mit Diazomethan abgebildet. In diesem Spektrum wird wiederum das Ion der Masse *m/z* 146 sichtbar. Bei diesem Ion handelt es sich nun allerdings nicht mehr um die aus der Synthese noch stammende Carbonsäure **94**. Dieses Ion muss nun aus dem Komplex **99** resultieren. Es handelt sich um den abgespaltenen, protonierten Liganden **94**.

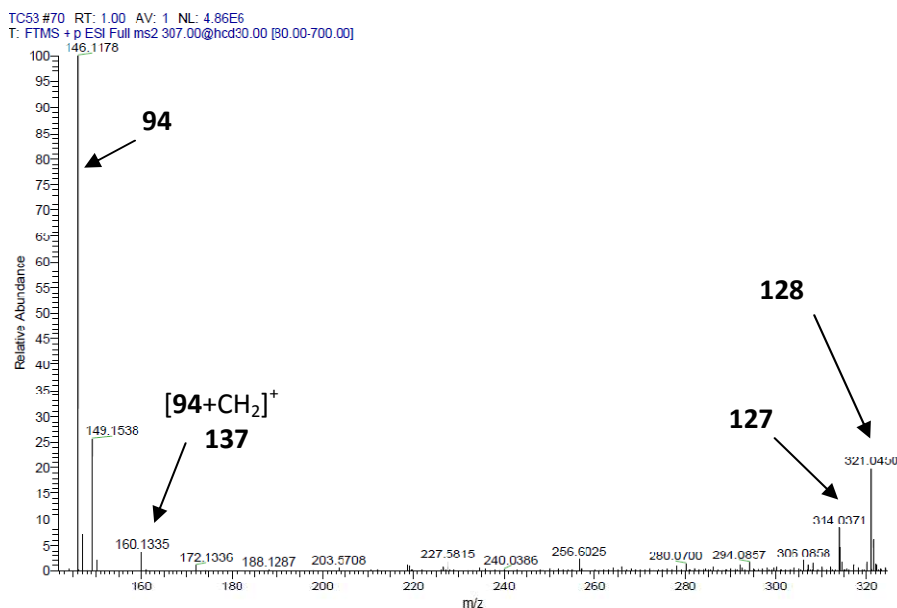
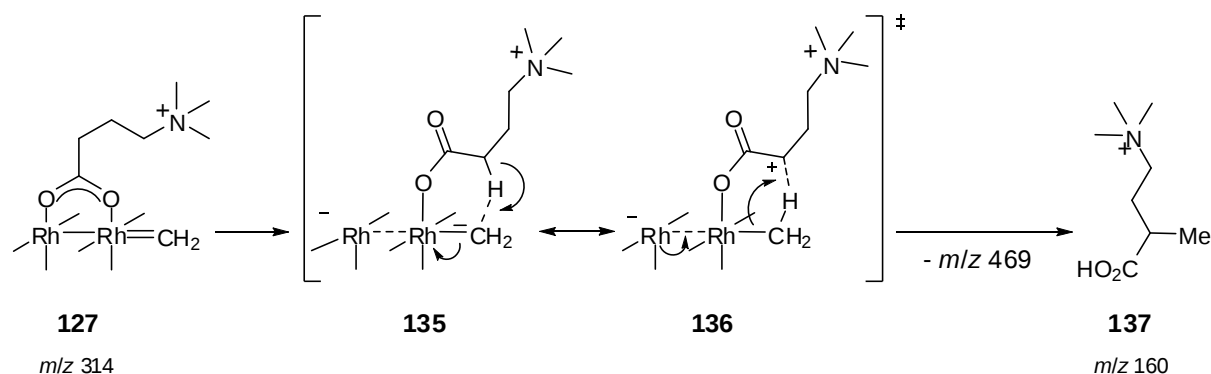


Abbildung 60: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexions **96** zur Bildung der Methylen-Addukte **127** und **128** sowie des abgespaltenen Liganden **94** mit Methylen-Addukt **137** in der HCD-Zelle (HCD 30.0 SKT, Stoßgas N₂).

In Abbildung 60 wird zusätzlich auch das Ion der Masse *m/z* 160 sichtbar. Dabei könnte es sich ebenfalls um den Methylester **134** handeln oder um ein Fragment, bei dem zuvor eine intramolekulare Insertion einer Methylen-Einheit in den Liganden stattfand (Schema 32). Diese intramolekulare C–H Insertion kann nur stattgefunden haben, wenn es sich bei dem Methylen-Addukt **127** um ein Carbenoid handelt. Beim Öffnen einer Carboxylatbrücke kann

das Carben in eine C–H Bindung des Liganden insertieren. Aufgrund der erhöhten Energiezufuhr kann ein Zurückklappen des Liganden in seine ursprüngliche Position nicht stattfinden (Chelat-Effekt), so dass der Ligand sich daraufhin abspaltet. Bei der Insertion können die Übergangszustände **135** und **136** durchlaufen werden, die mehrfach in der Literatur zur Beschreibung des Mechanismus zur Insertion von Carbenen in C–H Bindungen bei DFT-Rechnungen herangezogen werden.^[123, 286, 287, 297] Bei der Diskussion von Ion/Molekül-Reaktionen zu **97**, Abschnitt 3.4.2., wurden den Methyl-Addukten von **104** Strukturen zugeordnet, in der die Methylen-Einheit an den Liganden anlagert. Diese Strukturen basieren auf der Untersuchung von Verbindung **99** mit Diazomethan. Es ist nicht auszuschließen, dass innerhalb eines carbenoiden Komplexes intramolekulare Reaktionen zwischen Carben und Liganden stattfinden. Zusätzlich zu dem Ion **137** müsste allerdings noch ein Ion der dimeren Rhodiumeinheit in dem Spektrum mit der Ionenmasse m/z 469 zu sehen sein. Leider konnte ein solches Ion bzw. Addukte von diesem nicht gefunden werden. Somit bleibt die Frage offen, woher sich das Ion **137** aus dem isolierten Komplex **99** gebildet haben könnte.



Schema 32: Postulierter Mechanismus zur Bildung von Ion **137**.

Zusätzlich zu den gefundenen Addukt-Ionen **127-132** wurden auch von Verbindung **99** Hexin-Addukte detektiert. In Abbildung 61 und 62 sind die ESI-MS-Spektren der Addukte abgebildet. Tabelle 22 fasst die gefundenen Hexin-Addukte zusammen.

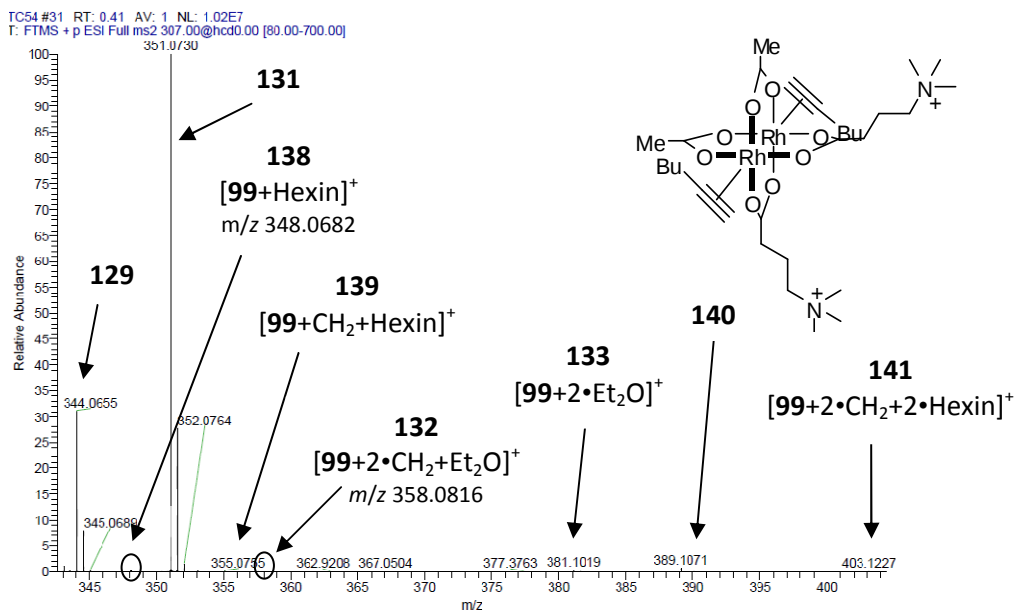


Abbildung 61: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten Rh(II)-Komplexions **99** zur Bildung der Hexin- und Methylen-Hexin-Addukte **139-141**.

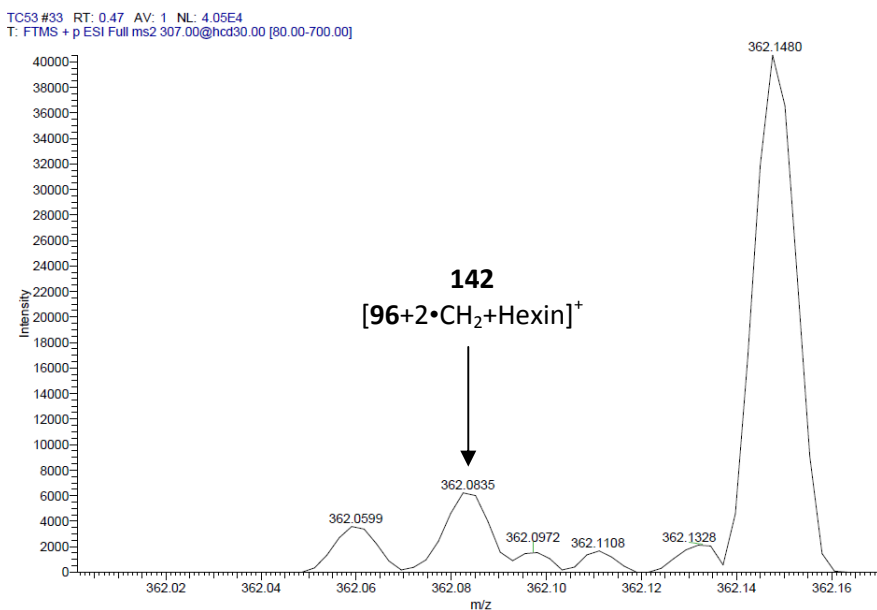


Abbildung 62: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexions **96** zur Bildung des Methylen-Cyclopropen-Adduktes **142** in der HCD-Zelle (HCD 30.0 SKT, Stoßgas N₂).

Mono-Hexin- **138** und Methylen-Hexin-Addukte **139** sind bereits von den Verbindungen **97** und **101** bekannt. Von Verbindung **99** wurde erstmalig ein di-Hexin- **140** sowie ein di-Methylen-Hexin- **142** und ein di-Methylen-di-Hexin-Addukt **141** generiert. Für die Addukte **141** und **142** werden in Abbildung 63 Strukturen vorgeschlagen, deren Summenformel mit den Ionen-

massen übereinstimmen. Im Gegensatz zu Verbindung **97** wurden von den Tochter-Ionen **123-126** der Verbindung **99** keine Methylen-, Diethylether oder Hexin-Addukte gebildet.

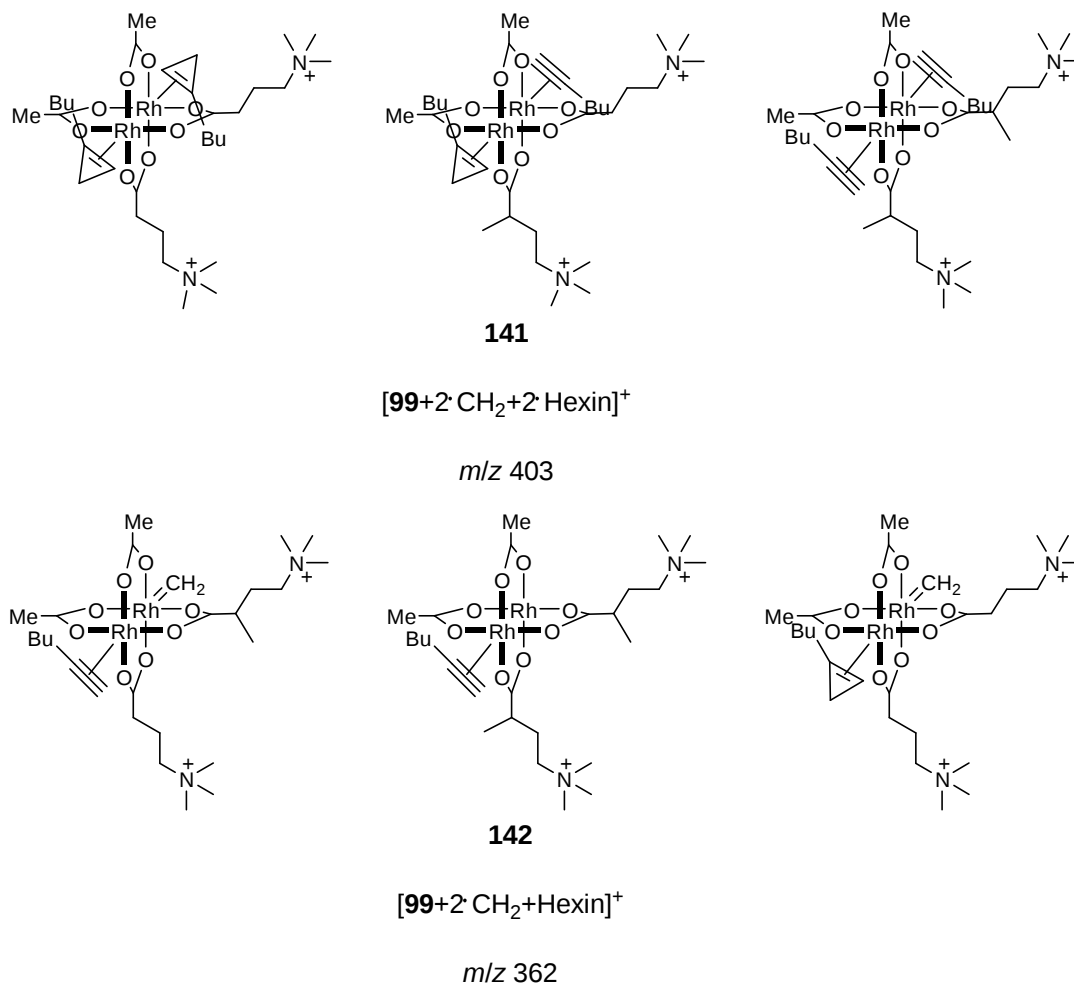


Abbildung 63: Postulierte Strukturen für die Addukt-Ionen **141** und **142**.

Tabelle 22: Übersicht der Rh(II)-Methylen-Hexin-Addukte von Komplex **99**.

Eintrag	Addukte	<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
1	$[99+\text{CH}_2+\text{Hexin}]^+$	139	355.075
2	$[99+2 \cdot \text{CH}_2+\text{Hexin}]^+$	142	362.084
3	$[99+2 \cdot \text{CH}_2+2 \cdot \text{Hexin}]^+$	141	403.123
4	$[99+\text{Hexin}]^+$	138	348.068
5	$[99+2 \cdot \text{Hexin}]^+$	140	389.107

3. 5. Zusammenfassung

Die Ionen der Verbindungen **97** und **99** konnten mittels ESI-MS in die Gasphase transferiert und bei unterschiedlichen Energien in der LTQ-Zelle angeregt werden. Von Verbindung **97** bildeten sich die Zerfallsfragmente **101-103** und von Komplex **99** die Tochter-Ionen **123-126**. Nach Isolation der Kationen von **97** und **99** in der HCD-Zelle konnten diese mit Diazomethan/Diethylether zum Stoßen gebracht werden. Erstmals war es gelungen Rhodium(II)-Methylen-Addukte in der Gasphase zu generieren. Da eine Isolierung der Addukte nicht möglich war, konnte eine genaue Strukturanalyse nicht vorgenommen werden. Festzuhalten ist dennoch, dass es sich bei den Addukten um carbenoide Strukturen handeln könnte, die sowohl in der Lage sind C–H Insertionsreaktionen in Diethylether als auch intramolekulare C–H Insertionsreaktionen mit dem Liganden einzugehen. Durch den Hexin-Memory-Effekt wurden auch Hexin- und Methylen-Hexin-Addukte generiert. Es ist nicht auszuschließen, dass es bei dem Addukt-Ion **109** und **142** um Cyclopropen-Addukte handelt. Durch eine Isolierung der Addukte wäre es möglich, Aussagen über eine genauere Struktur der Addukte zu treffen und somit festzuhalten, welche Reaktionen von den Komplexen eingegangen werden.

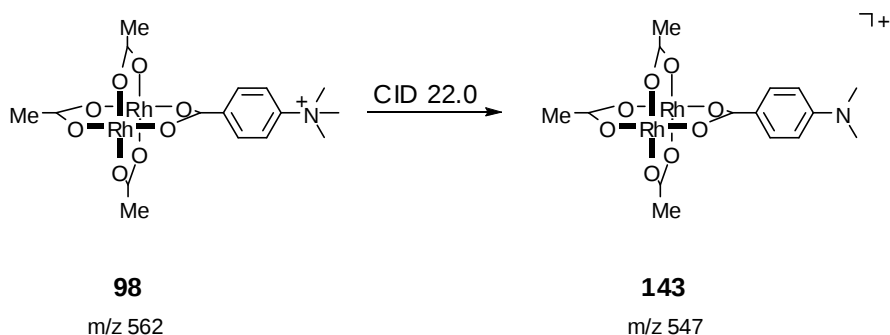
Neben Verbindung **97** wurden auch noch Methylen- sowie Ether- und Hexin-Addukte von dessen Tochterfragment **101** beobachtet. Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Methylen-Addukten um carbenoide Komplexe handelt, in denen das Carben in der Lage ist in C–H Bindungen in Diethylether-Moleküle als auch Additionen an C–C π -Bindungen einzugehen. Von dem Fragment **102** wurden nur Ether-Addukte sichtbar. Es ist zu vermuten, dass durch den Verlust eines überbrückenden Carboxylatliganden der T-förmige Komplex **102** nicht aktiv für die Zersetzung von Diazoverbindungen ist. Dies wiederum wäre ein eindeutiger Beleg dafür, dass die propellerartige Struktur von dimeren Rh(II)-Komplexen sowohl essentiell für die Zersetzung von Diazoverbindungen als auch für die Insertion des gebildeten Carbens in C–H Bindungen ist. Von den Tochter-Ionen **123-126** von Verbindung **99** konnten dagegen keine Addukt-Ionen detektiert werden.

3. 6. Untersuchungen von Ion/Molekül-Reaktionen der kationischen Rhodium(II)-Komplexe **98** und **100**

3. 6. 1. ESI-MS-Untersuchungen der Verbindung **98** und **100**

Zur Charakterisierung der ionischen Verbindungen **98** und **100** wurde analog vorgegangen wie bei den zuvor beschriebenen Verbindungen **97** und **99**. Gelöst in Methanol wurden die Kationen mittels ESI in die Gasphase transferiert und die exakten Ionenmassen bestimmt. Weiterhin wurde der Stoß-induzierte Zerfall der Komplexkationen **98** und **100** untersucht, in dem diese in der LTQ-Zelle selektiert und durch Stoßaktivierung mit Helium angeregt wurde. In Abbildung 65 und 66 sind die ESI-MS-Spektren und in den Schemen 32 und 33 die aus Verbindung **98** und **100** stammenden Fragmentierungsmuster bei den jeweiligen Anregungsenergien (CID 22.0 und 21.0 SKT, Stoßgas He) dargestellt. Tabelle 23 fasst die gebildeten Fragmente aus **98** und **100** mit den berechneten Ionenmassen zusammen.

Von beiden Verbindungen wurde ein Ion generiert, das durch einen Massenverlust von m/z 15 entstand. Dabei könnte es sich um eine Methylgruppe von dem Trimethylamin-substituenten handeln. In den Schemen 33 und 34 werden die Strukturen **143** und **144** vorgeschlagen, deren Summenformeln mit den Ionenmassen m/z 547 und 333.5 übereinstimmen. Wie auch bei dem diionischen Komplex **98** wird von **100** bei der Anregung ein Trimethylamin-Ligand abgespalten. Im Gegensatz zu Verbindung **98** wird jedoch von **100** das dimere Rh(II)-Fragment der Ionenmasse m/z 503 ($[\mathbf{100-96}]^+$) bzw. Addukte von diesem nicht sichtbar.



Schema 33: Postuliertes Zerfallsfragment von Verbindung **98**.

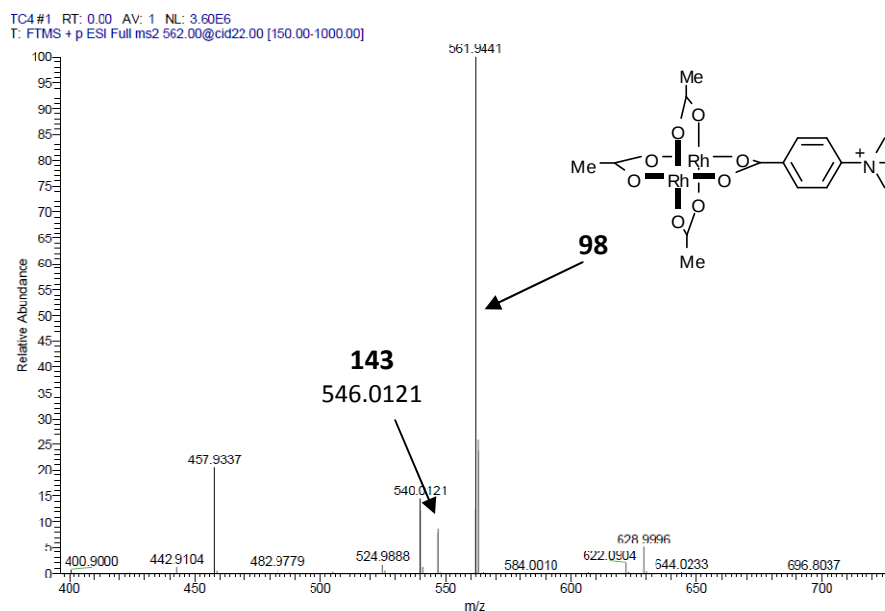
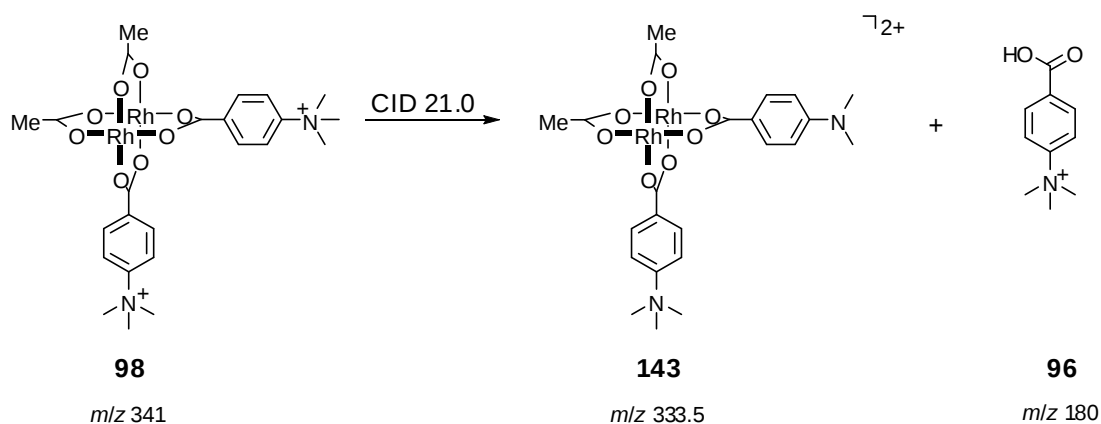


Abbildung 65: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexions **98** zur Bildung des Fragment-Ions **143** in der LTQ-Zelle (CID 22.0 SKT, Stoßgas He).

Tabelle 23: Übersicht der gebildeten Fragmente aus den Verbindungen **98** und **100**.

Eintrag	Fragment	m/z (gef.)	m/z (ber.)
1	98 $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_8\text{Rh}_2]^+$	561.944	561.9450
2	143 $[\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_8\text{Rh}_2]^+$	546.921	546.9221
3	100 $[\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	341.013	341.0132
4	144 $[\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	333.501	333.5011
5	96 $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_2]^+$	180.102	180.1019



Schema 34: Postulierte Zerfallsfragmente von Verbindung **100**.

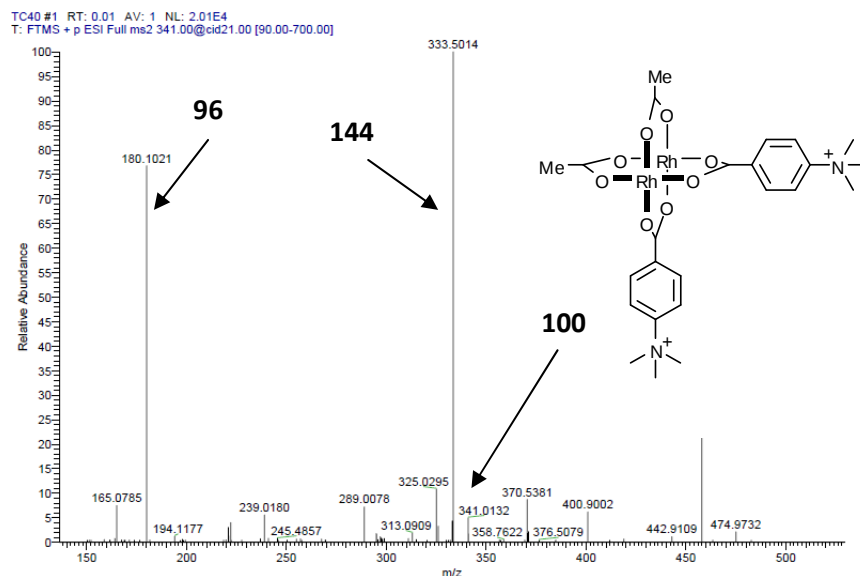


Abbildung 66: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexions **100** zur Bildung der Fragment-Ionen **144** in der LTQ-Zelle (CID 21.0, Stoßgas He).

3. 6. 2. Ion/Molekül-Reaktionen von **100** mit Diazomethan/Et₂O und 1-Hexin

Aus Zeitgründen konnten von Verbindung **98** keine Ion/Molekül-Reaktionen in der Gasphase durchgeführt werden, so dass im Folgenden nur auf die Reaktionen von Verbindung **100** eingegangen wird. Dabei wurde analog zu den bereits besprochenen Verbindungen **97** und **99** verfahren. Das Kation von Verbindung **100** wurde zunächst in der HCD-Zelle selektiert und in dieser mit der aus dem Autoklaven überführten Diazomethan/Diethylether-Lösung (2.0 bar) zum Stoßen gebracht. Auch hier zeigten sich innerhalb kürzester Zeit (etwa 10 min) die Addukt-Ionen, wenn die HCD-Zelle zuvor mit Diethylether gesättigt war. Die Zunahme der Intensitäten der Addukte konnte im Spektrum gut verfolgt und solange beobachtet und untersucht werden bis die Diazomethan/Diethylether-Lösung im Autoklaven verbraucht war (etwa 30 min). Eine Isolierung der Addukt-Ionen wurde nicht erreicht. Abbildung 67 zeigt das ESI-MS-Spektrum der von Verbindung **100** generierten Addukte und Tabelle 24 fasst diese zusammen.

Von Verbindung **100** werden während des Stoßprozesses mit Diazomethan/Diethylether die gleichen Addukte gebildet, wie sie auch von den Verbindungen **97** und **99** generiert wurden. Es zeigten sich die mono-, di- und tri-Methylen-Addukte **145**, **146** und **147**, ein Diethylether-Addukt **149** sowie die Methylen-Ether-Addukte **150** und **151**. Erstmalig wurde

in geringer Intensität von **100** ein tetra-Methylen-Addukt **148** generiert, von dem in Abbildung 68 Strukturen vorgeschlagen werden.

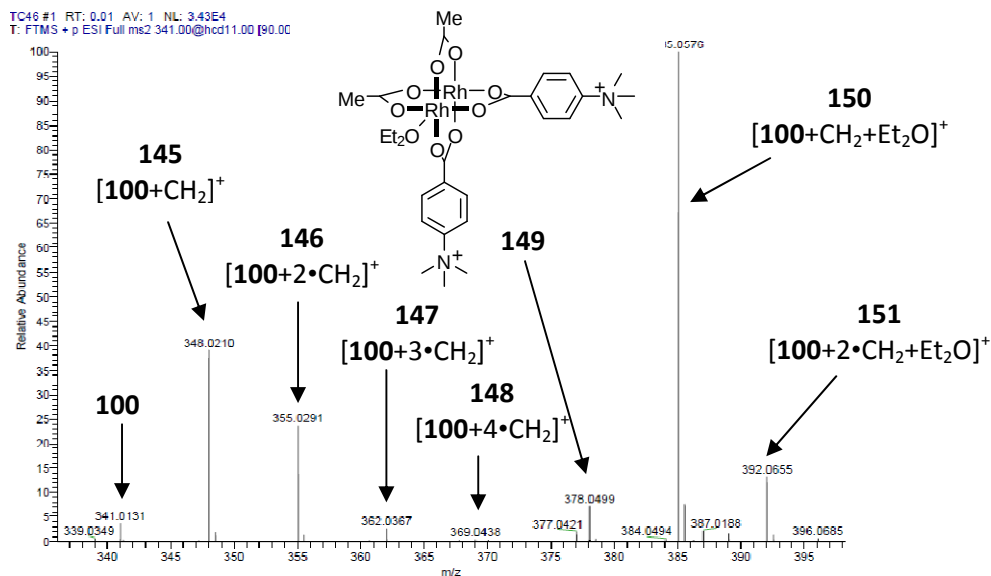


Abbildung 67: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexions **100** zur Bildung der Methylen- und Ether-Addukte in der HCD-Zelle (HCD 11.0, Stoßgas N₂).

Tabelle 24: Übersicht der aus Verbindung **100** gebildeten Addukte-Ionen.

Eintrag	Addukte		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
1	[M] ⁺	100	341.013	341.0129
2	[100 +CH ₂] ⁺	145	348.021	348.0209
3	[100 +2•CH ₂] ⁺	146	355.029	355.0288
4	[100 +3•CH ₂] ⁺	147	362.037	362.0363
	[100 +4•CH ₂] ⁺	148	369.044	369.0442
5	[100 +Et ₂ O] ⁺	149	378.050	378.497
6	[100 +CH ₂ +Et ₂ O] ⁺	150	385.058	385.0576
7	[100 +2•CH ₂ +Et ₂ O] ⁺	151	392.065	392.0651
10	[M] ⁺	96	180.102	180.1019
11	[96 +CH ₂] ⁺	152	194.118	194.1176

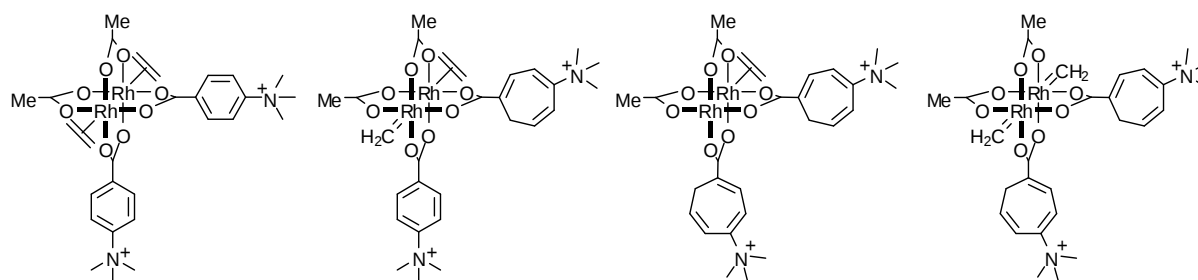


Abbildung 68: Postulierte Strukturen von dem Addukt-Ion **148**.

Zusätzlich zu den Methylen-Diethylether-Addukten **145-151** wurden nach Isolierung und Stoßaktivierung des Kations **100** in der HCD-Zelle die Ionen der Massen m/z 180 und 194 detektiert (Abb. 69). Bedingt durch die Stoßaktivierung (HCD 30.0 SKT, Stoßgas N_2) spaltet sich ein Benzoessäure-Ligand **96** ab, dessen Ion m/z 180 im Spektrum zu sehen ist. Das Ion der Masse m/z 194 entspricht einem Methylen-Addukt von **96**. Durch das in der HCD-Zelle vorhandene Diazomethan kann eine Veresterung der Benzoessäure **96** stattfinden, so dass es sich bei dem Ion der Masse m/z 194 um einen Methylbenzoatester handeln könnte.

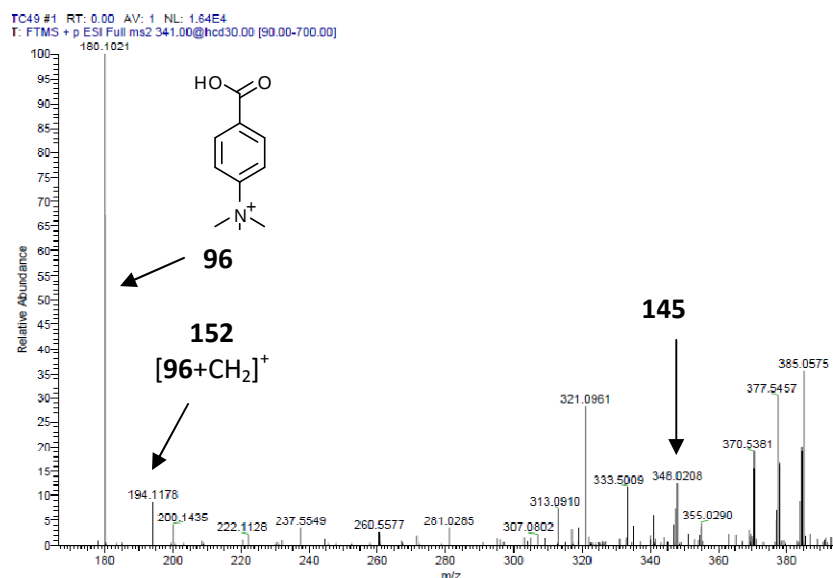
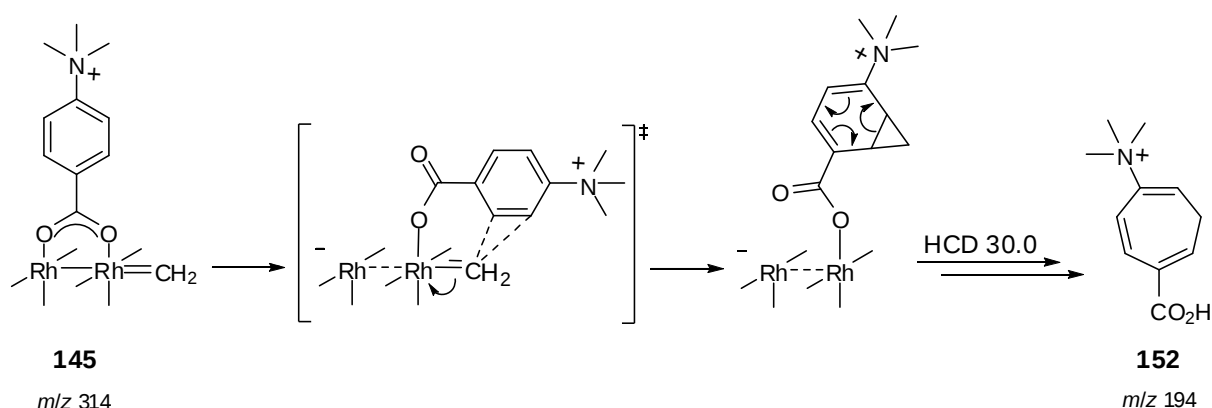


Abbildung 69: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten und Stoß-aktivierten Rh(II)-Komplexions **100** zur Bildung der Methylen- und Ether-Addukte sowie des abgespaltenen Liganden **96** mit Insertionsprodukt **152** in der HCD-Zelle (HCD 30.0, Stoßgas N_2).

Es ist aber auch nicht auszuschließen, dass es sich bei dem Addukt um ein Buchnerreaktionsprodukt von dem Carbenoid **145** handelt. Durch Zufuhr von Energie (HCD 30.0 SKT) könnte sich eine Benzoatbrücke von **145** öffnen, so dass eine intramolekulare Cyclopropanierung

zwischen dem Carben und einer Doppelbindung des Aromaten stattfindet. Durch eine elektrozyklische Ringöffnung bildet sich das Heptatrien **152** (Schema 35). Um diesen Mechanismus zu festigen, muss im Spektrum das restliche Fragment des dimeren Rh(II)-Komplexes bzw. Addukte von diesem zu sehen sein. Leider zeigt sich im Spektrum ein solches Fragment nicht. Solche ein Addukt-Ion wurde auch bei der Stoß-Aktivierung des di-kationischen Komplexes **99** detektiert jedoch nicht bei dem mono-kationischen Komplex **97**.



Schema 35: Postulierter Mechanismus zur Bildung von Ion **152**.

Zusätzlich zu den gefundenen Addukt-Ionen **145-152** wurden von Verbindung **100** auch Ionen der Massen *m/z* 423 und 437 detektiert (Abb. 70). Durch das von vorangegangenen Messungen noch in der HCD-Zelle vorhandene 1-Hexin (Memory-Effekt)^[291] kann es sich bei den Ionen um das di-Hexin- **153** und di-Methylen-di-Hexin-Addukt **154** handeln. Solche Addukte sind bereits von den Verbindungen **97**, **101** und **99** bekannt.

Tabelle 25: Übersicht der Rh(II)-Hexin-Fragmente generiert aus Verbindung **100**.

Eintrag	Addukte		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
1	[M] ⁺	100	341.013	341.0129
8	[100 +2•Hexin] ⁺	153	423.091	423.0914
9	[100 +2•CH ₂ +2•Hexin] ⁺	154	437.107	437.1076

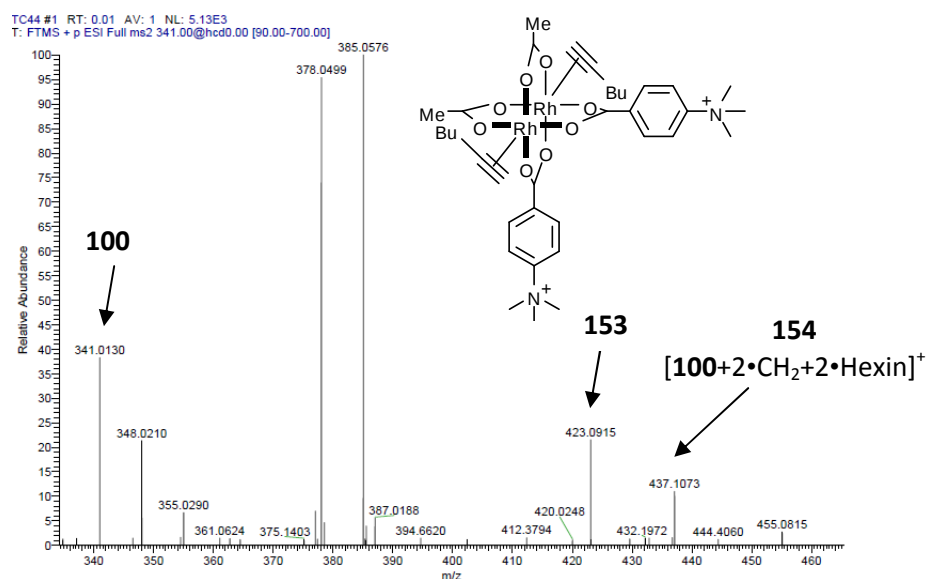


Abbildung 70: Positiv-ESI-MS-Spektrum des isolierten Rh(II)-Komplexions **100** zur Bildung des Hexin- und Methylen-Hexin-Adduktes **153** und **154** in der HCD-Zelle.

3. 7. Zusammenfassung und Ausblick

Erstmalig wurden Untersuchungen von ionischen Rh(II)-Komplexen in der Gasphase durchgeführt. Die ionischen Komplexe **97-100** konnten mittels Elektrospray-Ionisation in die Gasphase transferiert und deren Kationen gut detektiert werden. Die Kationen wurden in der HCD-Zelle selektiert und mit der aus dem Autoklaven überführten Diazomethan/Diethylether-Lösung in dieser zum Stoßen gebracht. Daraufhin bildeten sich Methylen- als auch Diethylether-Addukte. In den einzelnen Kapiteln wurden Strukturen vorgeschlagen, deren Summenformel mit den detektierten Ionenmassen übereinstimmen. Es ist nicht auszuschließen, dass sich carbenoide Komplexe gebildet haben, die in der Gasphase C–H Insertionsreaktionen mit Diethylether aber auch mit den Liganden eingegangen sind. Bedingt durch die Anwesenheit von 1-Hexin aus vorangegangenen Messungen (Memory-Effekt) wurden zusätzlich zu den Diethylether-Addukten auch Hexin-Addukte generiert. Durch die gebildeten Methylen-Hexin-Addukte ist denkbar, dass neben den Insertionsreaktionen auch Cyclopropanierungsreaktionen in der Gasphase stattgefunden haben könnten.

In der Zukunft sollten Bedingungen geschaffen werden, die eine Isolierung der erhaltenen Addukt-Ionen ermöglichen, so dass eine Strukturanalyse dieser Addukte vorgenommen werden kann. Damit ließe sich aufklären, ob intra- oder intermolekulare Reak-

tionen zur Bildung der Addukte geführt haben können. Dadurch kann die Existenz eines Rhodium-Carben-Intermediates belegt werden.

Experimentalteil

4. 1. Allgemeines

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten *DRX 500* (500 MHz) und *AM 400* (400 MHz) der Firma *Bruker*, sofern nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zum internen Lösungsmittelsignal angegeben. In Klammern sind die Signalmultiplizitäten, die Kopplungskonstanten *J* in Hz und die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl vermerkt. Die Multiplizitäten werden wie folgt bezeichnet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), dd (Dublett-Dublett), ddd (Dublett-Dublett-Dublett), dt (Dublett-Triplett), bs (verbreitertes Signal).

¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten *DRX 500* (125 MHz) und *AM 400* (100 MHz) der Firma *Bruker*, sofern nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind den Protonenbreitband entkoppelten Spektren entnommen und in ppm relativ zum internen Lösungsmittelsignal angegeben. Die Zahl der direkt gebundenen Protonen wurde durch HMQC ermittelt und ist in Klammern angeführt.

¹⁹F-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät *DRX 500* (470 MHz) der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind relativ zum externen Standard CF₃Cl 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- wurden mit, HMQC-Spektren ohne Gradienten aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit dem *Infrarot-Spektrometer 881* der Firma *Perkin-Elmer* als ATR (Attenuated Total Reflectance) aufgenommen. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen ν [cm⁻¹] angegeben. Die Intensitäten werden wie folgt bezeichnet: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit).

4. EXPERIMENTALTEIL

UV/Vis-Spektren wurden auf einem *Varian Cary 50 Spektrometer* der Firma *Varian* bei Raumtemperatur aufgenommen. Alle Absorptionsmaxima sind in Wellenlänge [nm] und die Extinktion ϵ [$10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$] in Klammern angegeben.

CV-Spektren wurden mit einem *PAR Model 263A-Potentiostat* mit zwei Platinelektroden als Referenz- und Gegenelektrode bzw. mit Ag/Ag^+ -Elektroden in einer Haber-Luggin-Kapillare aufgenommen. Als Arbeitselektrode diente eine Glas-Kohlenstoffelektrode (Durchmesser 3 mm). Als Leitsalz wurde $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) verwendet. Als interner Standard diente Fc/Fc^+ .^[298]

MS- und **HRMS**-Spektren wurden auf einem *Finnigan MAT 95 SQ* oder *Varian MAT 711* aufgenommen. Die Proben wurden über einen Direkteinlass gemessen und bei einem Ionisierungspotential von 70 eV durch Elektronenstoß (EI) ionisiert. Die Verdampfungstemperaturen sind vermerkt und die relative Signalintensität der Fragmente ist in Prozent relativ zum stärksten Signal angegeben.

ESI-MS-Spektren wurden auf einem *LZQ XL FTMS* von *Thermo Scientific* aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte bei 5 kV durch Elektrospray-Ionisation. Die Proben wurden in der Regel in Acetonitril gelöst. Bei Messungen mit dem Autosampler galten folgende Bedingungen: MeOH + 1 % HCOOH, Flussrate 200 $\mu\text{L}/\text{min}$. Bei Messungen mittels Direkteinspritzung betrug die Flussrate 5 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Elementaranalysen wurden mit einem *Elementar Vario El* der Firma *Analytik Jena* durchgeführt.

GC/MS-Messungen wurden mit einer Anlage vom Typ *HP6980 Series GC System* von *Hewlett Packard* durchgeführt. Als Detektor diente ein *HP5973 Mass Selective Detector*. Als Säule wurde eine *Supelco 28482-U* 30 m $\times$ 30 mm und Helium als Trägergas der Firma *Linde* ($\geq 99,99\%$) verwendet.

Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem *SMART CCD Diffraktometer* der Firma *Siemens* durchgeführt.

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

Säulenchromatographie wurde mit Flash-Kieselgel der Firma *Merck* (0.03-0.06 mm) bei 5.0 bar Stickstoffüberdruck durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch gegebenenfalls destilliert, getrocknet und unmittelbar eingesetzt: THF und Diethylether wurden über Natrium, Toluol über einer Natrium-Kalium-Legierung (Na/K 3:1), Methanol über Magnesium, DCM, *n*Hexan, DMF und DMSO wurden über Calciumhydrid destilliert.

Methoden: Alle Reaktionen mit feuchtigkeits- und luftempfindlichen Reagenzien wurden unter Standard-*Schlenk*-Bedingungen mit Stickstoff als Inertgas, welcher durch Calciumchlorid getrocknet und ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde, durchgeführt.

Quantenchemische Rechenmethoden: Alle in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian09^[299] auf B3LYP-Niveau^[300, 301] durchgeführt. Es wurden Basissätze mit annähernder triple- ζ -Qualität verwendet. Für Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff wurde der triple- ζ -Basissatz mit Polarisationsfunktion (TZVP) von *Ahlrichs et al.* verwendet.^[302] Zur Beschreibung von Rhodium wurde ein ECP (*Effective Core Potential*) der Stuttgart-Dresden-Gruppen und der entsprechende Basissatz verwendet.^[303-305] Die Charakterisierung aller Strukturen als Minimum oder Übergangszustände erfolgte mittels einer Frequenzrechnung aus dem gleichen Theorieniveau, wobei Minima keine und Übergangszustände durch genau eine negative Frequenz gekennzeichnet sind. Alle Energien sind um die Nullpunktschwingungsenergie (unskaliert) korrigiert. Zur Feststellung, ob die angegebenen Übergangszustände tatsächlich die angegebenen Minima verbinden, wurden entsprechende IRC-Rechnungen (*Intrinsic Reaction Coordinate*) durchgeführt.^[306-308]

Gasphasenexperimente: Alle massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem *LTQ Orbitrap XL Hybrid FTMS* der Firma *Thermo Scientific* am Institut für Chemie an der

4. EXPERIMENTALTEIL

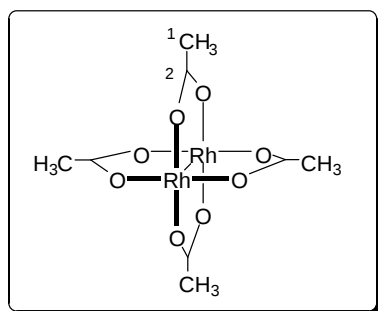
Universität zu Köln im Arbeitskreis von *Prof. Dr. H. G. Schmalz* unter Anleitung von *Dr. Mathias Schäfer* durchgeführt. Die Ionisierung erfolgte mittels Elektrospray-Ionisation (ESI). Der in der ESI-Quelle benötigte Stickstoff wurde von einem *Neslab Thermoflex 900* der Firma *Thermo Scientific* generiert. Die Stoßexperimente in der linearen Ionenfalle wurden mit *Linde Helium 5.0* (99.996 % He) durchgeführt, welches hier als Stoßgas fungierte. Die im Autoklaven vorgelegten Substrate wurden mit Stickstoff der Firma *Airproducts* (mind. 99.995 % N₂) in die HCD-Zelle bei einem Druck von 2.0 bar eingeleitet. Mit dem Orbitrap-Analysator wurden Ionenmassen mit einer Auflösung von $R = 60.000$ und einem relativen Fehler von < 4 ppm aufgezeichnet. Zur Kontrolle der Massengenauigkeit wurde die exakte Ionenmasse einer Kalibriersubstanz (MRFA (524.2650 u) bzw. Coffein (195.0877 u)) zweimal pro Monat bestimmt und auf eine Abweichung zur theoretischen Ionenmasse überprüft (externe Kalibrierung). Eine Kalibrierung des Spektrometers mit einer Lösung, die als Kalibriersubstanz Ultramark 1621^[309] (1022.1 u, 1122.1 u und 1822.1 u) enthält und den gesamten Massenbereich abdeckt, fand alle zwei Wochen statt. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit der Software *Tune Plus 2.4* (*Thermo Electron* 1998), die Auswertung der Spektren wurde mit dem Programm *Qual Browser 2.0.7* (*Thermo Electron* 1998-2007) durchgeführt. Es werden stets die gemessenen monoisotopischen Ionenmassen in u angegeben.

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 der Signalzuordnung der NMR-Spektren und stimmt nicht mit der Nummerierung der Namen nach IUPAC überein.

Bei allen angegebenen Stereozentren in den Substraten handelt es sich um die relative Stereochemie.

4. 2. Verbindungen aus Kapitel 1

4. 2. 1. Synthese der Katalysatoren

Tetrakisacetat-dirhodium(II)^[310] (13)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1.01 g RhCl₃ (4.47 mmol) in je 20 ml MeOH und Essigsäure gelöst und 3.61 g NaOAc (44.00 mmol, 5.0 eq) hinzugegeben. Die Suspension wurde 12 h bei 70 °C gerührt, wobei sich die Farbe von orange nach blau änderte. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Feststoff in H₂O aufgenommen und 5mal mit CH₂Cl₂/MeCN

(10:1) extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und anschließend eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (MTBE/Aceton 4:1 → 1:1) wurden 0.87 g (82 %) eines smaragdgrünen Feststoffs erhalten.

R_f (SiO₂, MTBE/Aceton 6:1): 0.25.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 1.93 (s, 12H, H1).

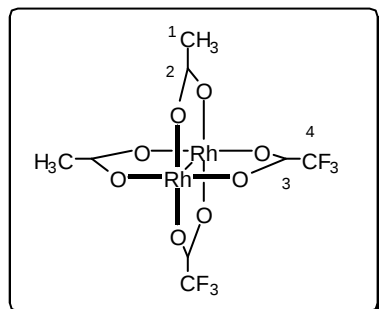
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 192.7 (C2), 23.7 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3389 (br), 2927 (m), 2852 (w), 1735 (w), 1586 (vs), 1433 (s), 1413 (vs), 1352 (m), 1260 (w), 1047 (w), 698 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₈H₁₂O₈Rh₂Na [M+Na]⁺: 464.8534, gef.: 464.853.

UV (MeCN): 462 (10.61), 550 (16.40).

CV (MeCN, E(Fc/Fc⁺) = 0.257 V, ν = 20 mV/s): E_{1/2} = 0.807 V, i_{pa}/i_{pc} = 0.951.

***cis*-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_2 - η^3 -trifluoracetat-dirhodium(II)^[139] (**15**)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 0.33 g Rh₂(OAc)₄ (**13**) (0.74 mmol) in 5 ml Trifluoressigsäure gelöst und bei RT 2 h und für 10 min bei 50 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittel und säulenchromatographischer Aufarbeitung (cHex/EE 6:1 → 1:1) wurden 0.22 g (58 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten. Als Nebenprodukte wurden der mono- und trisubstituierte Rh₂(OAc)₃(tfa) (**14**) und Rh₂(OAc)(tfa)₃ (**16**) Komplex isoliert.

R_f (SiO₂, cHex/EE 3:1): 0.23.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 1.96 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 194.6 (C2), 175.2 (d, *J* = 39.7 Hz, C3), 23.7 (C1), (C4 konnte nicht detektiert werden).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 470 MHz): δ (ppm) = -74.6.

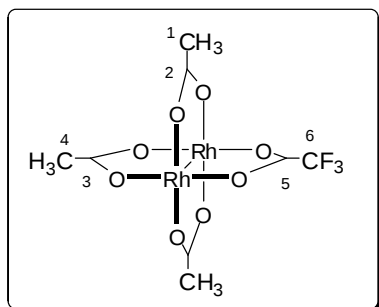
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3394 (br), 3255 (br), 2963 (w), 2935 (w), 1684 (m), 1650 (vs), 1563 (w), 1523 (m), 1438 (m), 1419 (m), 1354 (w), 1260 (w), 1197 (vs), 1092 (w), 1022 (w), 864 (m), 784 (w), 742 (w), 714 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₈H₆F₆O₈Rh₂Na [M+Na]⁺: 572.7969, gef.: 572.797.

UV (MeCN): 449 (8.897), 550 (18.47).

CV (MeCN, *E*(Fc/Fc⁺) = 0.347 V, ν = 300 mV/s): *E*_{1/2} = 1.269 V, *i*_{pa}/*i*_{pc} = 0.442.

Tri- μ_2 - η^3 -acetat-mono- μ_2 - η^3 -trifluoracetat-dirhodium(II) (14)



R_f (SiO₂, cHex/EE 1:1): 0.30.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 1.96 (s, 6H, H1), 1.94 (s, 3H, H4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 194.0 (C3), 193.3 (C2), 23.7 (C1), 20.6 (C4),
(C5 und C6 konnten nicht detektiert werden).

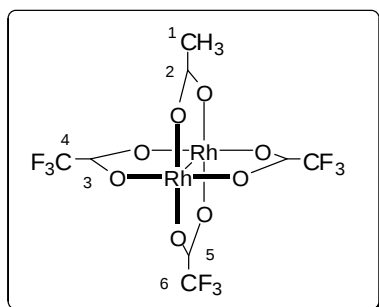
$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃, 470 MHz): δ (ppm) = -73.94 (F6).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3450 (br), 2979 (w), 2937 (w), 1676 (m), 1634 (vs), 1559 (m), 1436 (s), 1415 (s), 1350 (m), 1199 (vs), 1160 (s), 1047 (w), 1026 (w), 906 (w), 864 (m), 784 (m), 744 (m), 712 (m), 701 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₈H₉F₃O₈Rh₂Na [M+Na]⁺: 518.8252, gef.: 518.825.

UV (MeCN): 445 (11.80), 552 (21.33).

Mono- μ_2 - η^3 -acetat-tri- μ_2 - η^3 -trifluoracetat-dirhodium(II) (16)



R_f (SiO₂, cHex/EE 3:1): 0.44.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 1.98 (s, 3H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 194.3 (C1), 175.2 (C3),

4. EXPERIMENTALTEIL

(C3-C6 konnten nicht detektiert werden).

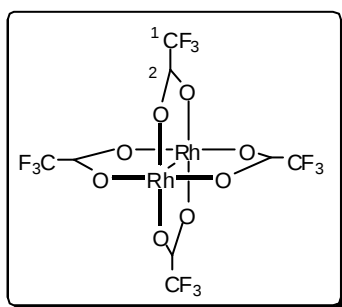
^{19}F -NMR (CDCl_3 , 470 MHz): δ (ppm) = -74.21 (6F, F4), -74.42 (3F, F6).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3435 (br), 2963 (w), 2928 (br), 1658 (vs), 1510 (w), 1440 (m), 1420 (m), 1372 (w), 1357 (w), 1261 (m), 1192 (vs), 1162 (m), 1093 (m), 1022 (m), 859 (m), 799 (m), 786 (m), 738 (m), 716 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_9\text{O}_8\text{Rh}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 626.7686, gef.: 626.769.

UV (MeCN): 457 (9.50), 549 (14.29).

Tetrakistrifluoracetat-dirhodium(II)^[310] (**17**)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 0.85 g $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (**13**) (1.92 mmol) in 5 ml Trifluoressigsäureanhydrid und 20 ml Trifluoressigsäure gelöst und bei 80 °C für 3 h erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Feststoff erneut in 5 ml Trifluoressigsäureanhydrid und 20 ml Trifluoressigsäure gelöst und bei 80 °C 3 Stunden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung (cHex/EE 10:1) wurden 1.08 g (74 %) eines hellgrünen Pulvers erhalten.

R_f (SiO_2 , cHex/EE 10:1): 0.30.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 176.2 (q, J = 40.2 Hz, C2), 110.0 (q, J = 284.9 Hz, C1).

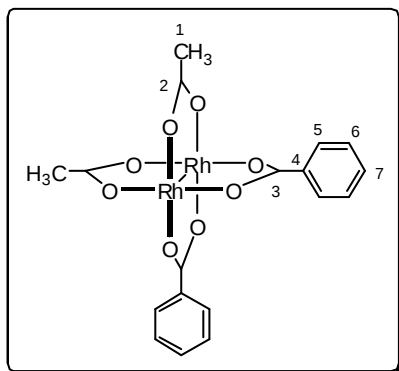
^{19}F -NMR (CDCl_3 , 470 MHz): δ (ppm) = -74.6.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3431 (br), 2987 (w), 1721 (m), 1667 (s), 1460 (w), 1400 (w), 1382 (w), 1342 (w), 1226 (s), 1190 (vs), 1162 (s), 906 (w), 859 (m), 786 (m), 738 (s).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_{12}\text{NO}_8\text{Rh}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{MeCN}+\text{Na}]^+$: 721.7669, gef.: 721.766.

UV (MeCN): 460 (8.51), 548 (19.13).

cis-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_2 - η^3 -benzoat-dirhodium(II) (**18**)



Unter N₂-Atmosphäre wurden 50 mg *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (0.09 mmol) in 1 ml MeOH gelöst und 32 mg Kaliumbenzoat (0.20 mmol, 2.2 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei 50 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Aufarbeitung (cHex/EE 2:1) wurden 27 mg (53 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 2:1): 0.13.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.98 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, H5), 7.33 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, H7), 7.21 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H, H4), 1.95 (s, 6H, H1).

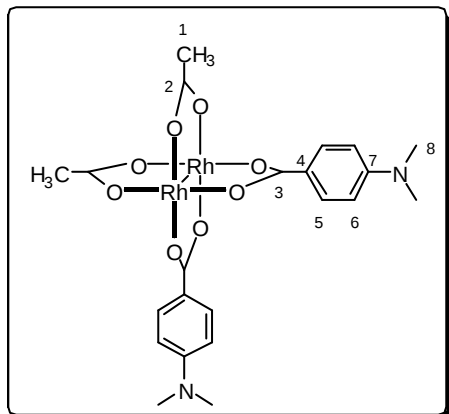
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 192.2 (C2), 185.6 (C3), 131.9 (C7), 131.4 (C4), 129.2 (C5), 127.4 (C6), 23.7 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3422 (br), 2973 (w), 2930 (w), 1701 (m), 1598 (s), 1573 (s), 1494 (w), 1399 (vs), 1178 (m), 1145 (w), 1026 (m), 853 (w), 717 (s), 695 (s).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₈H₁₇O₈Rh₂ [M+H]⁺: 566.9028, gef.: 566.902.

UV (MeCN): 459 (8.01), 546 (15.97).

CV (MeCN, E(Fc/Fc⁺) = 0.273 V, ν = 100 mV/s): E_{1/2} = 0.693 V, *i*_{pa}/*i*_{pc} = 0.993.

***cis*-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_2 - η^3 -(4-*N,N*-dimethylamino)benzoat-dirhodium(II) (19)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 50 mg *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (0.09 mmol) in 1 ml MeOH gelöst und 36 mg Natrium-4-*N,N*-dimethylaminobenzoat (0.19 mmol, 2.1 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei RT gerührt, wobei ein blauer Feststoff ausfiel. Nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung (cHex/EE 1:1 → 1:3) wurden 38 mg (65 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 1:3): 0.30.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.85 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H5), 6.42 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, H6), 2.92 (s, 6H, H8), 1.92 (s, 6H, H1).

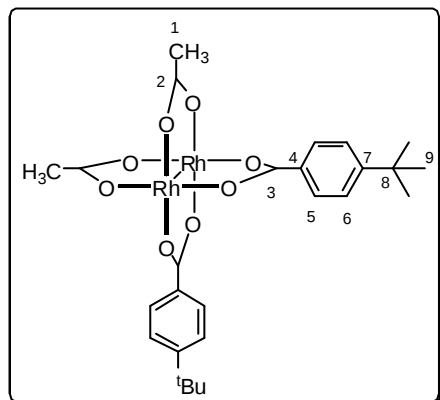
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 192.2 (C2), 186.4 (C3), 152.4 (C4), 131.0 (C5), 119.7 (C7), 109.6 (C6), 40.0 (C8), 23.8 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3451 (br), 2924 (w), 1704 (w), 1595 (s), 1394 (vs), 1364 (m), 1196 (m), 1157 (m), 1139 (m), 946 (w), 925 (w), 860 (w), 775 (m), 707 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₂₂H₃₁N₂O₄Rh₂ [M+H]⁺: 652.9872, gef.: 652.991.

UV (MeCN): 440 (16.07), 554 (23.30).

CV (MeCN, *E*(Fc/Fc⁺) = 0.304 V, ν = 25 mV/s): *E*_{1/2} = 0.778 V, *i*_{pa}/*i*_{pc} = 0.311.

***cis*-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_2 - η^3 -(4-*tert*-butyl)benzoat-dirhodium(II) (20)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 50 mg *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (0.09 mmol) in 1 ml MeOH gelöst und 38 mg Natrium-4-*tert*-butylbenzoat (0.19 mmol, 2.1 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung (cHex/EE 2:1) wurden 42 mg (68 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 2:1): 0.14.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.85 (d, *J* = 2.0 Hz, 8.7 Hz, 4H, H5), 7.20 (d, *J* = 2.0 Hz, 8.7 Hz, 4H, H6), 1.93 (s, 6H, H1), 1.22 (s, 18H, H9).

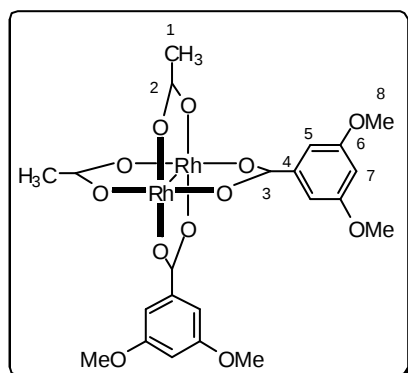
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 192.5 (C2), 186.1 (C3), 155.0 (C7), 129.0 (C4), 124.1 (C6), 34.8 (C9), 23.8 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3442 (brw), 2964 (w), 2906 (w), 1681 (w), 1593 (s), 1564 (m), 1403 (vs), 1270 (w), 1191 (m), 1017 (w), 862 (w), 779 (m), 711 (s).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₂₆H₃₂O₄Rh₂ [M]⁺: 678.0202, gef.: 678.023.

UV (MeCN): 434 (16.61), 552 (20.25).

CV (MeCN, E(Fc/Fc⁺) = 0.043 V, ν = 100 mV/s): E_{1/2} = 0.902 V, *i*_{pa}/*i*_{pc} = 0.876.

***cis*-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_2 - η^3 -(3,5-dimethoxy)benzoat-dirhodium(II) (23)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 57 mg *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (0.10 mmol) in 2 ml MeOH gelöst und 46 mg Natrium-(3,5-dimethoxy)benzoat (0.23 mmol, 2.2 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei 50 °C gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (cHex/EE 2:1 → 1:1) wurden 46 mg (71 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten.

4. EXPERIMENTALTEIL

R_f (SiO₂, cHex/EE 1:1): 0.31.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.10 (d, *J* = 2.4 Hz, 4H, H5), 6.45 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H, H7), 3.74 (s, 12H, H8), 1.96 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 192.7 (C2), 185.8 (C3), 159.7 (C6), 133.6 (C4), 107.0 (C5), 105.0 (C7), 55.6 (C8), 23.7 (C1).

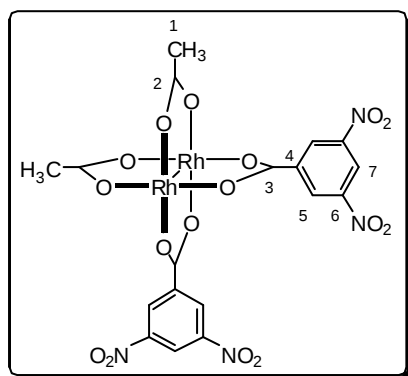
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3439 (br), 2969 (w), 2937 (w), 1701 (w), 1677 (w), 1579 (vs), 1447 (m), 1425 (m), 1387 (vs), 1290 (w), 1205 (m), 1156 (m), 1062 (m), 860 (w), 785 (m), 773 (m), 709 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₂₂H₂₅O₁₂Rh₂ [M+H]⁺: 686.9451, gef.: 686.945.

UV (MeCN): 440 (17.48), 551 (27.67).

CV (MeCN, *E*(Fc/Fc⁺) = 0.285 V, ν = 100 mV/s): *E*_{1/2} = 0.740 V, *i*_{pa}/*i*_{pc} = 0.767.

cis-Di-μ₂-η³-acetat-di-μ₂-η³-(3,5-dinitro)benzoat-dirhodium(II) (**24**)



Unter N₂-Atmosphäre wurden 80 mg *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (0.14 mmol) in 2 ml MeOH gelöst und 68 mg Natrium-3,5-dinitrobenzoat (0.31 mmol, 2.1 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (cHex/EE 2:1 → 1:2) wurden 74 mg (68 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 2:1): 0.15.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 9.12 (d, *J* = 1.8 Hz, 4H, H5), 9.04 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H, H7), 1.97 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 194.0 (C2), 181.2 (C3), 147.8 (C6), 133.6 (C4), 129.2 (C5), 121.6 (C7), 23.8 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3442 (br), 3105 (w), 2975 (w), 1703 (w), 1682 (w), 1615 (w), 1585 (m), 1544 (s), 1465 (m), 1433 (m), 1394 (m), 1343 (vs), 1194 (m), 1094 (w), 1074 (w), 919 (w), 745 (w), 730 (m), 722 (m), 710 (m).

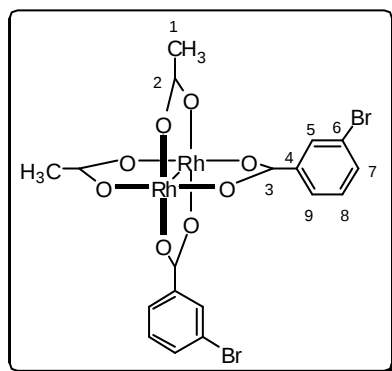
4. EXPERIMENTALTEIL

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $C_{18}H_{13}N_4O_{16}Rh_2$ $[M+H]^+$: 745.8353, gef.: 745.836.

UV (MeCN): 549 (17.33).

CV (MeCN, $E(Fc/Fc^+) = 0.667$ V, $v = 200$ mV/s): $E_{1/2} = 1.012$ V, $i_{pa}/i_{pc} = 0.923$.

cis-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_2 - η^3 -3-brombenzoat-dirhodium(II) (**25**)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 80 mg *cis*- $Rh_2(OAc)_2(tfa)_2$ (**15**) (0.14 mmol) in 2 ml MeOH gelöst und 68.4 mg Natrium-3-brombenzoat (0.31 mmol, 2.1 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (cHex/EE 3:1) wurden 53 mg (51 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 2:1): 0.25.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.13 (dd, $J = 1.1$ Hz, 1.6 Hz, 2H, H5), 7.90 (ddd, $J = 1.1$ Hz, 1.6 Hz, 7.9 Hz, 2H, H9), 7.46 (ddd, $J = 1.1$ Hz, 1.6 Hz, 7.9 Hz, 2H, H7), 7.09 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, H8), 1.93 (s, 6H, H1).

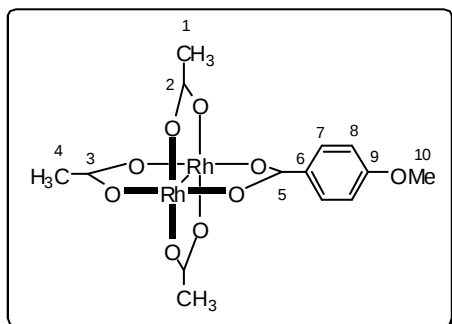
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 193.1 (C2), 184.6 (C3), 134.7 (C7), 132.9 (C4), 132.3 (C5), 128.9 (C8), 127.8 (C9), 121.4 (C6), 23.8 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3442 (br), 2976 (w), 1703 (w), 1680 (w), 1597 (s), 1564 (s), 1420 (s), 1389 (vs), 1269 (w), 1146 (w), 1069 (w), 902 (w), 754 (m), 740 (m), 709 (m), 673 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $C_{18}H_{14}Br_2O_8Rh_2Na$ $[M+Na]^+$: 746.7037, gef.: 746.705.

UV (MeCN): 443 (16.07), 554 (23.30).

CV (MeCN, $E(Fc/Fc^+) = 0.337$ V, $v = 200$ mV/s): $E_{1/2} = 0.849$ V, $i_{pa}/i_{pc} = 0.553$.

Tri- μ_2 - η^3 -acetat-mono- μ_2 - η^3 -4-methoxybenzoat-dirhodium(II) (26)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 27 mg Rh₂(OAc)₃(tfa) (**14**) (0.05 mmol) in 2 ml MeOH gelöst und 13 mg Natrium-4-methoxybenzoat (0.05 mmol) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (cHex/EE 1:1) wurden 25 mg (86 %) eines grünen Feststoffs erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 1:1): 0.18.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H8), 6.73 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, H7), 3.78 (s, 3H, H10), 1.97 (s, 3H, H4), 1.87 (s, 6H, H1).

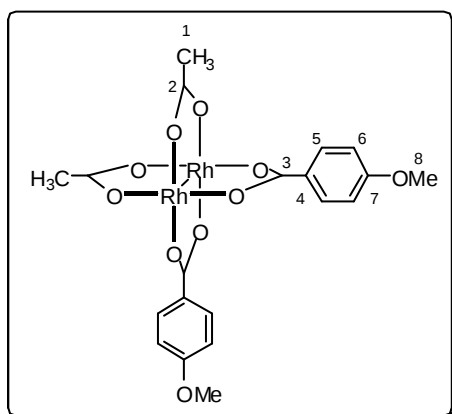
¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ (ppm) = 192.8 (C2, C3), 186.0 (C5), 162.9 (C9), 131.7 (C8), 124.1 (C6), 112.1 (C7), 55.3 (C10), 23.4 (C1, C4).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3499 (br), 2973 (w), 2931 (w), 1703 (w), 1595 (vs), 1577 (s), 1513 (w), 1482 (w), 1447 (m), 1395 (s), 1346 (w), 1254 (m), 1172 (w), 1035 (w), 861 (w), 776 (w), 698 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₄H₁₇O₉Rh₂ [M+H]⁺: 534.8977, gef.: 534.897.

UV (MeCN): 445 (9.36), 537 (19.17).

CV (MeCN, E(Fc/Fc⁺) = 0.043 V, ν = 100 mV/s): E_{1/2} = 0.769 V, *i*_{pa}/*i*_{pc} = 0.941.

cis-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_2 - η^3 -4-methoxybenzoat-dirhodium(II) (21)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 84 mg *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (0.15 mmol) in 2 ml MeOH gelöst und 56 mg Natrium-4-methoxybenzoat (0.32 mmol, 2.1 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (cHex/EE 1:1) wurden 56 mg (59 %) eines sma-

4. EXPERIMENTALTEIL

ragdgrünen Pulvers erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 1:1): 0.20.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.93 (d, J = 8.8 Hz, 4H, H6), 6.68 (d, J = 8.8 Hz, 4H, H5), 3.75 (s, 6H, H8), 1.93 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 192.6 (C2), 185.8 (C3), 162.3 (C7), 131.3 (C6), 124.4 (C4), 112.3 (C5), 55.2 (C8), 23.8 (C1).

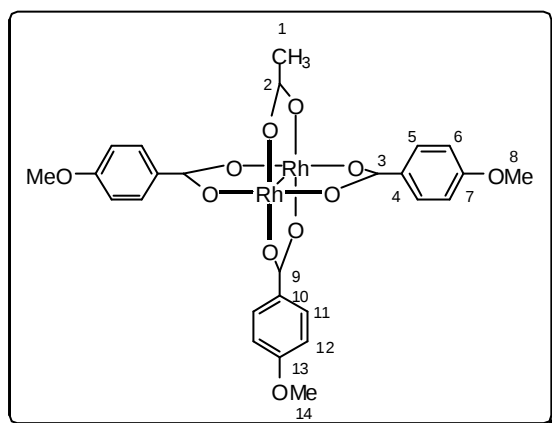
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3432 (br), 2973 (w), 2934 (w), 1702 (w), 1679 (w), 1605 (m), 1595 (s), 1570 (m), 1514 (w), 1394 (vs), 1255 (s), 1172 (m), 1027 (w), 849 (w), 775 (m), 711 (w), 653 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₂₀H₂₁O₁₀Rh₂ [M+H]⁺: 626.9238, gef.: 626.924.

UV (MeCN): 442 (12.17), 553 (23.26).

CV (MeCN, $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.297$ V, $\nu = 200$ mV/s): $E_{1/2} = 0.791$ V, $i_{pa}/i_{pc} = 0.812$.

Mono- μ_2 - η^3 -acetat-tri- μ_2 - η^3 -4-methoxybenzoat-dirhodium(II) (27)



Unter N₂-Atmosphäre wurden 119 mg Rh₂(OAc)(tfa)₃ (**16**) (0.20 mmol) in 3 ml MeOH gelöst und 107 mg Natrium-4-methoxybenzoat (0.61 mmol, 3.1 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Nach säulen-chromatographischer Reinigung (cHex/EE 1:1) wurden 64 mg (45 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 1:1): 0.26.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.95 (d, J = 8.8 Hz, 4H, H5), 7.89 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H11), 6.70 (d, J = 8.8 Hz, 4H, H6), 6.64 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H12), 3.75 (s, 6H, H8), 3.71 (s, 3H, H14), 1.88 (s, 3H, H1).

4. EXPERIMENTALTEIL

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 192.1 (C2), 185.7 (C3), 162.3 (C7), 162.2 (C13), 131.3 (C5), 131.1 (C11), 124.8 (C4), 124.7 (C10), 112.3 (C6, C12), 55.2 (C8, C14), 23.7 (C1).

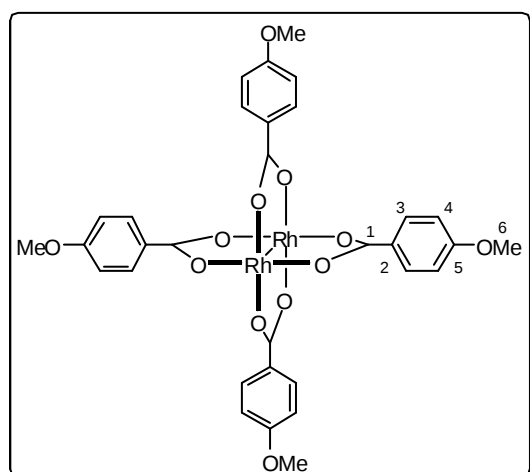
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3452 (br), 2971 (w), 2839 (w), 1701 (w), 1677 (w), 1605 (m), 1597 (m), 1564 (m), 1514 (w), 1392 (vs), 1312 (w), 1259 (m), 1171 (m), 1143 (w), 1029 (w), 849 (w), 776 (m), 701 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{11}\text{Rh}_2$ $[\text{M}]^+$: 717.9423, gef.: 717.942.

UV (MeCN): 444 (13.96), 553 (27.08).

CV (MeCN, $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.047$ V, $\nu = 100$ mV/s): $E_{1/2} = 0.780$ V, $i_{pa}/i_{pc} = 0.929$.

Tetra- μ_2 - η^3 -4-methoxybenzoat-dirhodium(II) (**28**)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 70 mg $\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$ (**17**) (0.11 mmol) in 4 ml MeOH gelöst und 112 mg Natrium-4-methoxybenzoat (0.64 mmol, 6.0 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei 50 °C gerührt, wobei ein blauer Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 54 mg (63 %) eines hellgrünen Pulvers erhalten.

^1H -NMR (d_4 -DMSO, 400 MHz): δ (ppm) = 7.71 (d, $J = 8.8$ Hz, 8H, H3), 6.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 8H, H4), 3.70 (s, 12H, H6).

^{13}C -NMR (d_4 -DMSO, 100 MHz): δ (ppm) = 183.8 (C1), 162.5 (C5), 130.5 (C3), 123.7 (C2), 113.5 (C4), 55.5 (C6).

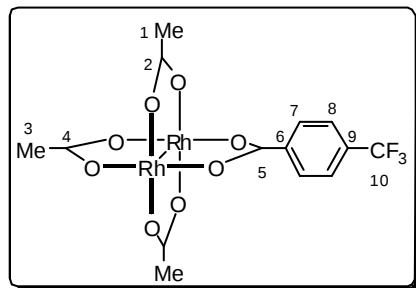
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3445 (br), 2933 (w), 2839 (w), 1678 (w), 1605 (m), 1555 (m), 1513 (w), 1391 (vs), 1311 (w), 1255 (m), 1171 (m), 1029 (w), 848 (w), 776 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{Rh}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 832.9583, gef.: 832.956.

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{Rh}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$: C 46.42, H 3.65, gef.: C 46.83, H 3.63.

UV (Aceton): 447 (17.52), 602 (38.00).

CV (Aceton, $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.081$ V, $\nu = 100$ mV/s): $E_{1/2} = 0.632$ V, $i_{pa}/i_{pc} = 0.766$.

Tri- μ_2 - η^3 -acetat-mono- μ_2 - η^3 -4-trifluormethylbenzoat-dirhodium(II) (29)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 51 mg Rh₂(OAc)₃(tfa) (**14**) (0.11 mmol) in 2 ml MeOH gelöst und 24 mg Natrium-4-trifluormethylbenzoat (0.11 mmol, 1.1 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (cHex/MTBE 1:1) wurden 17 mg (30 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 1:1): 0.28.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.07 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H8), 7.50 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H7), 1.98 (s, 3H, H3), 1.91 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 193.1 (C2), 192.9 (C3), 184.6 (C5), 133.9 (C9), 133.1 (C6), 129.8 (C7), 124.2 (C8), 122.7 (C10), 23.9 (C2), 23.7 (C3).

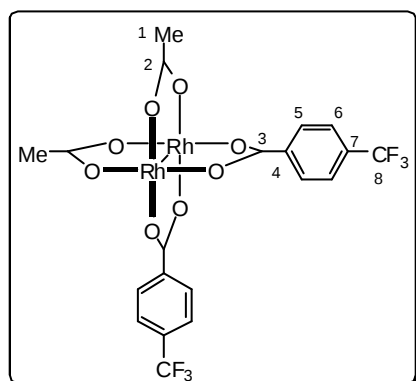
¹⁹F-NMR (CDCl₃, 470 MHz): δ (ppm) = -62.7.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3408 (br), 2978 (w), 2937 (w), 1679 (w), 1599 (s), 1577 (vs), 1514 (w), 1405 (s), 1349 (w), 1321 (vs), 1169 (m), 1129 (m), 1104 (w), 1066 (m), 1018 (m), 865 (w), 781 (w), 700 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₄H₁₄F₃O₈Rh₂ [M+H]⁺: 572.8745, gef.: 572.874.

UV (MeCN): 441 (12.79), 553 (25.77).

CV (MeCN, E(Fc/Fc⁺) = 0.047 V, ν = 100 mV/s): E_{1/2} = 0.877 V, *i*_{pa}/*i*_{pc} = 0.852.

cis-Di- μ_2 - η^3 -acetat- μ_2 - η^3 -di-4-trifluormethylbenzoat-dirhodium(II) (22)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 100 mg *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (0.18 mmol) in 3 ml MeOH gelöst und 81 mg Natrium-4-trifluormethylbenzoat (0.38 mmol, 2.1 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (cHex/EE 2:1) wurden 17 mg (30 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten.

4. EXPERIMENTALTEIL

R_f (SiO₂, cHex/EE 2:1): 0.14.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.07 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, H5), 7.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, H6), 1.94 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 193.1 (C2), 184.8 (C3), 134.1 (C7), 133.0 (C4), 129.6 (C5), 125.2 (C8), 124.4 (C6), 23.8 (C1).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 470 MHz): δ (ppm) = -62.8.

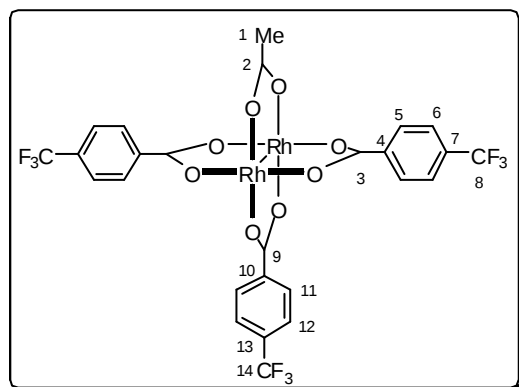
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3453 (br), 2976 (w), 2936 (w), 1675 (w), 1639 (w), 1603 (w), 1574 (m), 1514 (w), 1404 (s), 1320 (vs), 1168 (m), 1129 (m), 1103 (m), 1066 (m), 1018 (m), 864 (m), 780 (m), 709 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₂₀H₁₄F₆O₈Rh₂Na [M+Na]⁺: 724.8595, gef.: 724.859.

UV (MeCN): 444 (10.34), 553 (22.09).

CV (MeCN, *E*(Fc/Fc⁺) = 0.047 V, ν = 100 mV/s): *E*_{1/2} = 0.935 V, *i*_{pa}/*i*_{pc} = 0.827.

Mono-μ₂-η³-acetat-tri-μ₂-η³-4-trifluormethylbenzoat-dirhodium(II) (30)



vers erhalten.

Unter N₂-Atmosphäre wurden 100 mg Rh₂(OAc)(tfa)₃ (**16**) (0.16 mmol) in 4 ml MeOH gelöst und 112 mg Natrium-4-trifluormethylbenzoat (0.53 mmol, 3.2 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (cHex/EE 3:1) wurden 65 mg (49 %) eines smaragdgrünen Pul-

R_f (SiO₂, cHex/EE 3:1): 0.24.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 8.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, H5), 8.03 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H11), 7.50 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, H6), 7.44 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H12), 1.90 (s, 3H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ (ppm) = 193.1 (C2), 184.9 (C3, C9), 133.9 (C7, C13), 133.1 (C4, C10), 129.6 (C5), 129.5 (C11), 124.3 (C6), 124.2 (C11), 23.8 (C1), (C8 und C14 konnten nicht detektiert werden).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 470 MHz): δ (ppm) = -62.8 (6F, F8), -62.7 (3F, F14).

4. EXPERIMENTALTEIL

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3465 (br), 2976 (w), 2933 (w), 1677 (w), 1605 (m), 1571 (m), 1515 (w), 1402 (s), 1319 (vs), 1168 (m), 1129 (s), 1103 (m), 1066 (s), 1018 (m), 864 (m), 850 (w), 781 (m), 772 (w), 710 (w).

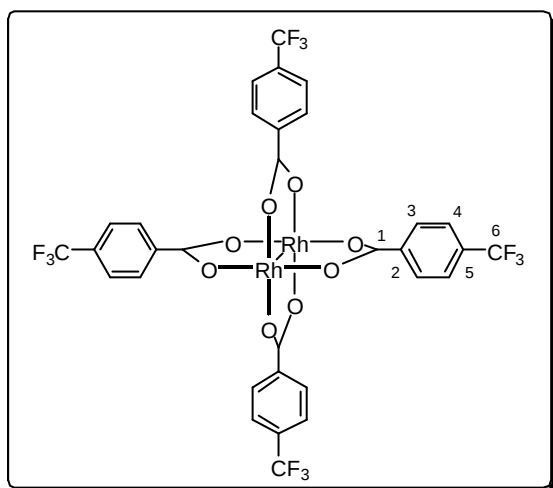
HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_8\text{Rh}_2$ $[\text{M}]^+$: 701.8697, gef.: 701.870.

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{O}_8\text{Rh}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C: 33.34, H: 2.241, gef.: C: 31.82, H: 2.175.

UV (MeCN): 444 (14.27), 553 (27.76).

CV (MeCN, $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.047 \text{ V}$, $\nu = 100 \text{ mV/s}$): $E_{1/2} = 0.947 \text{ V}$, $i_{pa}/i_{pc} = 0.756$.

Tetra- μ_2 - η^3 -4-trifluormethylbenzoat-dirhodium(II) (**31**)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 120 mg $\text{Rh}_2(\text{tfa})_4$ (**17**) (0.18 mmol) in 4 ml MeOH gelöst und 232 mg Natrium-4-trifluormethylbenzoat (1.09 mmol, 6.0 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei 60 °C gerührt, wobei ein blauer Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 132 mg (75 %) eines hellgrünen Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.06 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 8H, H4), 7.45 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 8H, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 185.0 (C1), 134.2 (C5), 133.1 (C2), 129.5 (C3), 124.4 (C4), 122.4 (C6).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 470 MHz): δ (ppm) = -62.8.

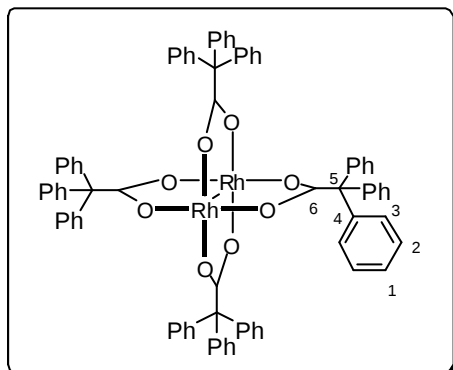
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3076 (w), 1692 (m), 1606 (m), 1568 (m), 1515 (w), 1402 (s), 1320 (vs), 1228 (w), 1172 (m), 1127 (m), 1102 (m), 1064 (s), 1017 (m), 874 (w), 866 (w), 850 (w), 784 (m), 773 (w), 710 (m).

HR-MS (ESI, Et_2O): ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{F}_{12}\text{O}_8\text{Rh}_2$ $[\text{M}]^+$: 961.8758, gef.: 961.876.

Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{F}_{12}\text{O}_8\text{Rh}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C: 39.95, H: 1.676, gef.: C: 39.84, H: 1.766.

UV (MeCN): 443 (22.86), 552 (31.83).

CV (Aceton, $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.081 \text{ V}$, $\nu = 100 \text{ mV/s}$): $E_{1/2} = 0.879 \text{ V}$, $i_{pa}/i_{pc} = 0.796$.

Tetrakistriphenylacetat-dirhodium(II)^[311] (32)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 0.13 g Rh₂(OAc)₄ (**13**) (0.30 mmol) und 0.52 g Triphenylelessigsäure (1.80 mmol, 6.0 eq) in 6 ml Chlorbenzol gelöst und bei 150 °C langsam destilliert. Anschließend wurde der Rückstand in 6 ml Toluol aufgenommen und bei 120 °C destilliert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung (cHex/EE 5:1)

wurden 0.33 mg (81 %) eines grünen Pulvers erhalten.

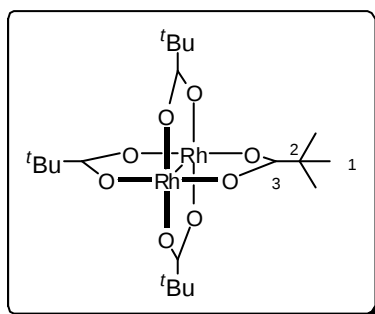
R_f (SiO₂, cHex/EE 5:1): 0.44.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.07 (d, *J* = 7.6 Hz, 12H, H1), 6.86 (t, *J* = 7.6 Hz, 24H, H2), 6.62 (d, *J* = 7.6 Hz, 24H, H3).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 193.4 (C6), 143.0 (C4), 130.5 (C3), 127.3 (C2), 126.7 (C1), 69.2 (C5).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3384 (br), 3057 (w), 3033 (w), 2928 (w), 1955 (w), 1684 (w), 1590 (s), 1579 (s), 1489 (m), 1444 (m), 1363 (vs), 1336 (m), 1191 (w), 1036 (m), 1002 (w), 905 (w), 809 (m), 745 (s), 734 (m), 698 (vs), 675 (s).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₇₈H₆₃NO₈Rh₂Na [M+MeCN+Na]⁺: 1418.2540, gef.: 1418.255.

Tetrakisipivalinat-dirhodium(II) (33)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 0.25 g Rh₂(tfa)₄ (**17**) (0.23 mmol) in 4 ml MeOH gelöst und 0.19 g Kaliumipivalinat (1.37 mmol, 6.0 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei 50 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung (cHex/EE 5:1 → 2:1) wurden 0.11 mg (79 %) eines hellgrünen Pulvers erhalten.

4. EXPERIMENTALTEIL

R_f (SiO₂, cHex/EE 5:1): 0.44.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 0.99 (s, 36H, H1).

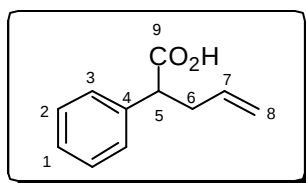
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 198.7 (C3), 40.4 (C2), 27.7 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3470 (br), 2959 (m), 2928 (m), 2873 (m), 1690 (m), 1582 (vs), 1484 (s), 1458 (m), 1414 (vs), 1376 (m), 1363 (m), 1223 (s), 1182 (w), 1146 (w), 1025 (w), 896 (w), 802 (w), 781 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₂₀H₃₇O₈Rh₂ [M+H]⁺: 611.0593, gef.: 611.059.

4. 2. 2. Synthese der Substrate

rac-2-Phenylpent-4-ensäure (34)



Unter N₂-Atmosphäre wurden 1.06 g KO^tBu (9.40 mmol, 1.1 eq) in 15 ml DMF gelöst und unter Eiskühlung 1.28 g Methyl-2-phenylacetat (8.55 mmol) hinzuge tropft. Die Lösung wurde 5 min gerührt und anschließend 0.81 ml Allylbromid (9.40 mmol, 1.1 eq) hinzuge tropft und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 50 ml Wasser hinzugegeben und die wässrige Phase 3mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden jeweils einmal mit ges. NH₄Cl- und NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein oranges Öl erhalten, welches anschließend in 30 ml MeOH aufgenommen und mit 1.50 g NaOH gelöst in 10 ml Wasser versetzt wurde. Die Lösung wurde bei 90 °C 12 h erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit konz. HCl (pH = 1) versetzt, die wässrige Phase 3mal mit MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das orange Öl säulenchromatographisch (cHex/MTBE 9:1, 1 % AcOH) gereinigt. Es wurden 1.31 g (86 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.20.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.33-7.26 (m, 5H, H1, H2, H3), 5.74 (ddd, *J* = 6.8 Hz, 10.2 Hz, 17.1 Hz, 1H, H7), 5.08 (dd, *J* = 1.6 Hz, 17.1 Hz, 1H, H8), 5.02 (dd, *J* = 1.6 Hz, 10.2 Hz, 1H, H8), 3.65 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, H5), 2.87-2.79 (m, 1H, H6), 2.57-2.50 (m, 1H, H6).

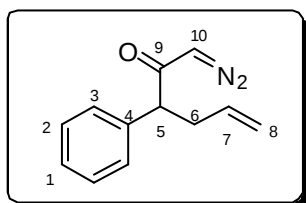
4. EXPERIMENTALTEIL

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 179.0 (C9), 137.8 (C4), 134.9 (C7), 128.7 (C3), 128.1 (C2), 127.6 (C1), 117.3 (C8), 51.3 (C5), 37.1 (C6).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3031 (brm), 1707 (vs), 1642 (m), 1601 (w), 1497 (m), 1417 (m), 1284 (m), 1250 (m), 1207 (m), 1075 (w), 995 (w), 918 (m), 727 (m), 698 (s).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 199.0730, gef.: 199.0725.

***rac*-1-Diazo-3-phenylhex-5-en-2-on^[151] (39)**



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 0.65 g 2-Phenylpent-4-ensäure (**34**) (3.66 mmol) in 20 ml Et_2O gelöst und unter Eiskühlung 0.32 ml Oxalylchlorid (3.84 mmol, 1.05 eq) und 2 Tropfen DMF hinzugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel

entfernt und der Rückstand in 10 ml Et_2O aufgenommen. Anschließend wurden unter Eiskühlung 20 ml Diazomethan (0.5 M in Et_2O , 0.01 mol, 2.7 eq) hinzugegeben. Die Lösung wurde 12 h auf RT erwärmt. Zur Vernichtung von überschüssigem Diazomethan wurde Kieselgel hinzugegeben und anschließend alle Feststoffe abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das gelbe Öl säulenchromatographisch (Pent/MTBE 20:1 $\rightarrow$ 10:1) gereinigt. Es wurden 0.39 g (53 %) einer zitronengelben Flüssigkeit erhalten.

R_f (SiO_2 , cHex/EE 9:1): 0.64.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.35-7.24 (m, 5H, H1, H2, H3), 5.70 (ddd, J = 7.0 Hz, 10.1 Hz, 17.1 Hz, 1H, H7), 5.13 (s, 1H, H10), 5.04 (dd, J = 1.5 Hz, 17.1 Hz, 1H, H8), 4.98 (d, J = 10.1 Hz, 1H, H8), 3.52 (bs, 1H, H5), 2.92-2.87 (m, 1H, H6), 2.53-2.48 (m, 1H, H6).

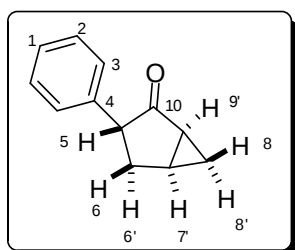
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 194.3 (C9), 138.8 (C4), 135.6 (C7), 128.9 (C3), 128.2 (C2), 127.5 (C1), 116.9 (C8), 56.9 (C5), 54.9 (C10).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3081 (w), 3028 (w), 2915 (w), 2102 (vs) $[\text{CH}=\text{N}_2]$, 1640 (s), 1494 (w), 1453 (w), 1360 (s), 1147 (m), 918 (m), 735 (m), 699 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 201.1022, gef.: 201.102.

1-Allyl-1H-inden-2(3H)-one und 3-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan-2-on (48-50)^[151]

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1.6 mg Rh₂(4-MeOC₆H₄CO₂)₄ (**28**) (2.0 µmol, 2 mol%) in 1 ml DCM gelöst und 20.0 mg 1-Diazo-3-phenylhex-5-en-2-on (**39**) (0.1 mmol) gelöst in 1 ml DCM über eine Stunde hinzuge tropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und das Produktgemisch säulenchromatographisch (Pent/MTBE 20:1) getrennt. Das Insertions- **50** und die Cyclopropanierungsprodukte **48**, **49** wurden als farblose Öle (14.7 mg, 87 %) erhalten.

anti-3-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan-2-on (48)

R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.25.

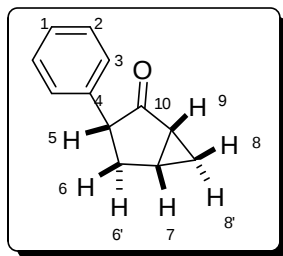
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.32 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₂), 7.26-7.24 (m, 1H, H₁), 7.11 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H, H₃), 3.32 (dd, *J* = 8.4 Hz, 10.5 Hz, 1H, H₅), 2.55 (dd, *J* = 8.4 Hz, 12.9 Hz, 1H, H_{6'}), 2.39-2.31 (m, 1H, H₆), 2.15 (ddd, *J* = 5.1 Hz, 7.7 Hz, 12.9 Hz, 1H, H_{7'}), 1.96 (ddd, *J* = 3.1 Hz, 5.1 Hz, 8.4 Hz, 1H, H_{9'}), 1.32-1.26 (m, 1H, H₈), 1.20 (td, *J* = 3.1 Hz, 4.7 Hz, 1H, H_{8'}).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 213.4 (C₁₀), 138.4 (C₄), 128.9 (C₂), 128.6 (C₃), 127.0 (C₁), 47.5 (C₅), 32.7 (C₆), 27.3 (C₉), 20.1 (C₇), 14.6 (C₈).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3029 (w), 2936 (w), 1720 (vs), 1602 (w), 1496 (w), 1451 (w), 1305 (w), 1188 (w), 1033 (w), 1013 (w), 927 (w), 826 (w), 745 (w), 698 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₂H₁₃O [M+H]⁺: 173.0961, gef.: 173.096.

syn-3-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan-2-on (49)



R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.33.

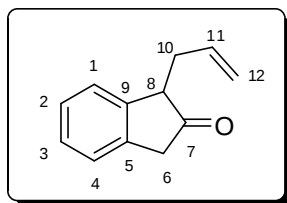
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.30-7.17 (m, 5H, H1, H2, H3), 3.55 (dd, J = 3.3 Hz, 11.7 Hz, 1H, H5), 2.80-2.72 (m, 1H, H6), 2.35 (dd, J = 3.3 Hz, 13.6 Hz, 1H, H6'), 2.10 (ddd, J = 5.1 Hz, 7.4 Hz, 12.5 Hz, 1H, H7), 1.97 (m, 1H, H9), 1.20-1.16 (m, 1H, H8), 0.98 (td, J = 3.3 Hz, 4.7 Hz, 1H, H8').

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 213.5 (C10), 139.5 (C4), 128.6 (C2), 127.1 (C3), 126.5 (C1), 50.1 (C5), 29.9 (C6), 28.2 (C9), 20.1 (C7), 13.0 (C8).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3060 (w), 2951 (w), 1721 (vs), 1689 (m), 1599 (w), 1496 (w), 1448 (w), 1313 (w), 1215 (w), 1158 (w), 1034 (w), 926 (w), 829 (w), 739 (w), 699 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₂H₁₃O [M+H]⁺: 173.0961, gef.: 173.096.

rac-1-Allyl-1H-inden-2(3H)-on (50)



R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.56.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.34-7.27 (m, 4H, H1, H2, H3, H4), 5.69 (ddd, J = 1.7 Hz, 10.1 Hz, 17.0 Hz, 1H, H11), 5.05 (dd, J = 10.1 Hz, 17.0 Hz, 2H, H12), 3.59-3.43 (m, 3H, H8, H6), 2.77-2.68 (m, 1H, H10), 2.63-2.56 (m, 1H, H10).

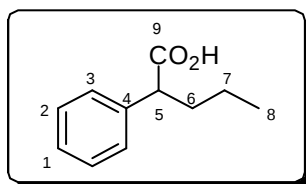
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 216.9 (C7), 141.5 (C9), 136.9 (C5), 134.4 (C11), 127.4 (C1), 124.8 (C4), 117.8 (C12), 52.6 (C8), 43.4 (C6), 35.7 (C10).

4. EXPERIMENTALTEIL

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3075 (m), 2962 (m), 2926 (m), 2855 (m), 1748 (vs), 1711 (m), 1641 (w), 1601 (w), 1479 (w), 1415 (w), 1260 (s), 1076 (s), 1018 (s), 919 (m), 866 (w), 797 (s), 750 (m), 701 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ $[\text{M}]^+$: 172.0883, gef.: 172.088.

rac-2-Phenylpentansäure (35)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 3.01 g KO^tBu (26.00 mmol, 1.1 eq) in 30 ml THF gelöst und unter Eiskühlung 3.66 g Methyl-2-phenylacetat (24.00 mmol) hinzuge tropft. Die Lösung wurde 5 min gerührt und anschließend 2.44 ml Brompropan (26.60 mol, 1.1 eq)

hinzugegeben. Die Suspension wurde 12 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde H_2O hinzugegeben, die organische Phase 3mal mit DCM extrahiert und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbbraune Rückstand in 30 ml MeOH gelöst und 1.95 g NaOH gelöst in 10 ml H_2O hinzugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei 90 °C erhitzt. Anschließend wurde konz. HCl ($\text{pH} = 1$) hinzugegeben, die wässrige Phase 3mal mit MTBE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand säulenchromatographisch (Pent/MTBE 5:1, 1% AcOH) gereinigt. Es wurden 2.65 g (62 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

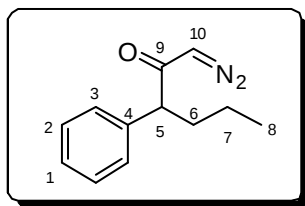
R_f (SiO_2 , cHex/EE 5:1): 0.28.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.33-7.26 (m, 5H, H1, H2, H3), 3.57 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, H5), 1.99-2.11 (m, 1H, H6), 1.82-1.73 (m, 1H, H6), 1.36-1.25 (m, 2H, H7), 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 180.0 (C9), 138.6 (C4), 128.6 (C2), 128.0 (C3), 127.4 (C1), 51.4 (C5), 35.2 (C6), 20.6 (C7), 13.8 (C8).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3031 (w), 2959 (w), 2873 (m), 2669 (brm), 1704 (vs), 1602 (w), 1497 (w), 1455 (w), 1413 (w), 1283 (w), 1212 (m), 1106 (w), 1033 (w), 935 (m), 727 (m), 698 (s).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2$ $[\text{M-H}]^+$: 177.0910, gef.: 177.092.

***rac*-1-Diazo-3-phenylhex-5-en-2-on (40)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1.07 g 2-Phenylpentansäure (**35**) (5.98 mmol) in 30 ml Et₂O gelöst und unter Eiskühlung 0.52 ml Oxalylchlorid (6.28 mmol, 1.05 eq) und 2 Tropfen DMF hinzugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und der Rückstand in 20 ml Et₂O aufgenommen. Anschließend wurde unter Eiskühlung 30 ml Diazomethan (0.5 M in Et₂O, 15.00 mmol, 2.3 eq) hinzugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Zur Vernichtung von überschüssigem Diazomethan wurde Kieselgel hinzugegeben und anschließend abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand säulenchromatographisch (Pent/MTBE 30:1 → 10:1) gereinigt. Es wurden 0.56 g (46 %) einer zitronengelben Flüssigkeit erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 5:1): 0.47.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.33-7.23 (m, 5H, H1, H2, H3), 5.11 (s, 1H, H10), 3.46 (brs, 1H, H5), 2.14-2.05 (m, 1H, H6), 1.79-1.70 (m, 1H, H6), 1.32-1.23 (m, 2H, H7), 0.89 (t, J = 7.4 Hz, 3H, H8).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ (ppm) = 174.1 (C9), 139.0 (C4), 128.9 (C3), 128.2 (C2), 127.3 (C1), 57.4 (C5), 54.9 (C10), 34.7 (C6), 21.1 (C7), 14.2 (C8).

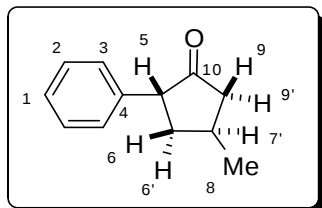
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2958 (m), 2931 (m), 2872 (w), 2100 (vs) [CH=N₂], 1734 (w), 1640 (w), 1494 (w), 1453 (w), 1355 (w), 1145 (w), 1058 (w), 1031 (w), 749 (w), 730 (w), 699 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₂H₁₅N₂O [M+H]⁺: 203.1184, gef.: 203.118.

1-Propyl-1*H*-inden-2(3*H*)-on und 4-Methyl-2-phenylcyclopentanon (51**, **52**)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1.6 mg Rh₂(4-MeOC₆H₄CO₂)₄ (**28**) (2.0 μmol, 2 mol%) in 1 ml DCM gelöst und 20.2 mg 1-Diazo-3-phenylhex-5-en-2-on (**40**) (0.1 mmol) gelöst in 1 ml DCM über eine Stunde hinzuge tropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und das Produktgemisch säulenchromatographisch (Pent/MTBE 20:1) getrennt. Die Insertionsprodukte **51** und **52** wurden als farblose Öle (13.6 mg, 78 %) erhalten.

anti-4-Methyl-2-phenylcyclopentanon (51)



R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.28.

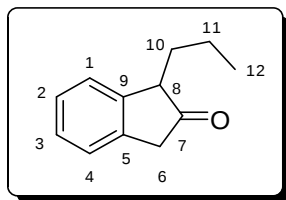
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.33 (t, J = 7.6 Hz, 2H, H₂), 7.26 (m, 1H, H₁), 7.17 (d, J = 7.6 Hz, 2H, H₃), 3.41 (dd, J = 8.0 Hz, 12.6 Hz, 1H, H₅), 2.66-2.54 (m, 2H, H₆, H₉), 2.37-2.25 (m, 1H, H_{7'}), 1.92 (dd, J = 11.7 Hz, 18.4 Hz, 1H, H_{9'}), 1.75 (q, J = 12.6 Hz, 1H, H_{6'}), 1.22 (d, J = 6.4 Hz, 3H, H₈).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 217.6 (C₁₀), 138.2 (C₄), 128.6 (C₂), 127.8 (C₃), 127.0 (C₁), 56.9 (C₅), 47.2 (C₉), 40.4 (C₆), 29.6 (C₇), 20.0 (C₈).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3029 (w), 2958 (s), 2925 (vs), 2872 (m), 2850 (m), 1741 (vs), 1601 (w), 1496 (w), 1455 (m), 1402 (m), 1380 (m), 1261 (m), 1227 (m), 1150 (m), 1072 (m), 1031 (m), 921 (w), 758 (m), 699 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₂H₁₅O [M+H]⁺: 175.1117, gef.: 175.112.

rac-1-Propyl-1*H*-inden-2(3*H*)-on (52)



R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.5.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.30-7.25 (m, 4H, H₁, H₂, H₃, H₄), 3.53 (d, J = 2.8 Hz, 2H, H₆), 2.46 (t, J = 5.7 Hz, 1H, H₈), 1.91-1.81 (m, 2H, H₁₀), 1.41-1.32 (m, 2H, H₁₁), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 3H, H₁₂).

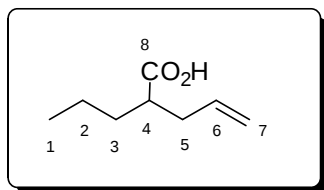
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 218.2 (C₇), 142.3 (C₉), 136.9 (C₅), 127.4 (C₄), 127.3 (C₁), 124.8 (C₂), 124.6 (C₃), 52.9 (C₈), 43.5 (C₆), 33.8 (C₁₀), 19.4 (C₁₁), 14.2 (C₁₂).

4. EXPERIMENTALTEIL

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2959 (m), 2932 (w), 2973 (w), 1749 (vs), 1480 (w), 1463 (w), 1394 (w), 1309 (w), 1186 (w), 1150 (w), 1069 (w), 1025 (w), 747 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 175.1117, gef.: 175.112.

rac-2-Propylpent-4-ensäure (36)



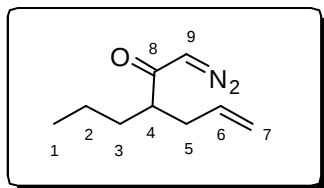
Unter N_2 -Atmosphäre wurden 1.2 g NaH (37.30 mmol, 2.0 eq) in 50 ml THF aufgenommen und unter Eiskühlung wurden 3 ml Dimethylallylmalonat (18.60 mmol) hinzuge tropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt und anschließend unter Eiskühlung 5.1 ml Brompropan (55.90 mmol, 3.0 eq) hinzuge tropft. Die Suspension wurde 12 h bei RT gerührt und anschließend mit H_2O gelöscht. Die wässrige Phase wurde 3mal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbbraune Rückstand in 30 ml MeOH gelöst und 3.1 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.0746 mol, 4.0 eq) gelöst in 10 ml H_2O hinzugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei 90 °C erhitzt. Anschließend wurde mit konz. HCl ($\text{pH} = 1$) angesäuert und die wässrige Phase 3mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbbraune Rückstand bei 130 °C 12 h erhitzt und anschließend per Kugelrohrdestillation (6.0 mbar, 100 °C) gereinigt. Es wurden 1.0 g (40 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 11.39 (bs, 1H, OH), 5.76 (ddd, 1H, $J = 7.0$ Hz, 10.1 Hz, 17.1 Hz, 1H, H6), 5.10-5.02 (m, 2H, H7), 2.49-2.43 (m, 1H, H4), 2.38-2.23 (m, 2H, H5), 1.66-1.44 (m, 2H, H3), 1.40-1.32 (m, 2H, H2), 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 178.8 (C8), 136.3 (C6), 115.7 (C7), 44.9 (C4), 36.1 (C5), 33.7 (C3), 20.4 (C2), 13.9 (C1).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3080 (w), 2959 (s), 2930 (s), 1739 (m), 1707 (vs), 1643 (m), 1445 (m), 1380 (w), 1344 (w), 1280 (m), 1251 (m), 1213 (m), 993 (w), 917 (m), 740 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 143.1067, gef.: 143.106.

***rac*-1-Diazo-3-propylhex-5-en-2-on (41)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 0.35 g 2-Propylpent-4-ensäure (**36**) (2.49 mmol) in 6 ml DCM gelöst und unter Eiskühlung 0.22 ml Oxalylchlorid (2.62 mmol, 1.05 eq) hinzuge tropft. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 10 ml Et₂O aufgenommen. Unter Eiskühlung wurden 20 ml Diazomethan (0.5 M in Et₂O, 10.00 mmol, 3.80 eq) hinzugegeben und 12 h bei RT gerührt. Zur Vernichtung überschüssigem Diazomethan wurde Kieselgel hinzugegeben und anschließend abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Pent/MTBE 20:1 → 10:1) gereinigt. Es wurden 0.17 g (41 %) einer zitronengelben Flüssigkeit erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.46.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 5.73 (ddd, *J* = 7.0 Hz, 13.7 Hz, 17.1 Hz, 1H, H6), 5.22 (s, 1H, H9), 5.07-5.00 (m, 2H, H7), 2.38-2.32 (m, 2H, H5), 2.18-2.17 (m, 1H, H4), 1.60-1.28 (m, 4H, H2, H3), 0.89 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 198.0 (C8), 135.6 (C6), 116.8 (C7), 54.4 (C9), 50.2 (C4), 36.7 (C5), 34.3 (C3), 20.6 (C2), 14.1 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3079 (w), 2958 (w), 2932 (s), 2874 (w), 2098 (vs) [CH=N₂], 1635 (s), 1722 (w), 1635 (s), 1466 (m), 1442 (m), 1380 (s), 1324 (s), 1147 (m), 1062 (m), 995 (m), 916 (m), 761 (w), 728 (m).

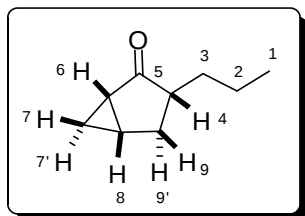
HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₉H₁₅N₂O [M+H]⁺: 167.1179, gef.: 167.118.

2-Propylbicyclo[3.1.0]hexan-3-on und 2-Allyl-4-methylcyclopentanon (53-55)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1.6 mg Rh₂(4-MeOC₆H₄CO₂)₄ (**28**) (2.0 μmol, 2 mol%) in 1 ml DCM gelöst und 16.6 mg 1-Diazo-3-propylhex-5-en-2-on (**41**) (0.1 mmol) gelöst in 1 ml DCM über eine Stunde hinzuge tropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und das Produktgemisch säulenchromatographisch (Pent/MTBE

20:1 → 15:1) getrennt. Die Cyclopropanierungs- **53** und **52** und das Insertionsprodukt **55** wurden als farblose Öle (11.3 mg, 82 %) erhalten.

***syn*-2-Propylbicyclo[3.1.0]hexan-3-on (53)**



R_f (SiO₂, cHex/EE 15:1): 0.23.

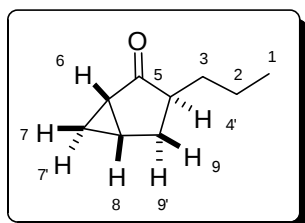
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 2.40 (ddd, J = 1.6 Hz, 6.1 Hz, 13.3 Hz, 1H, H4), 2.23-2.19 (m, 1H, H6), 1.99-1.95 (m, 1H, H8), 1.85-1.81 (m, 1H, H9'), 1.68 (dd, J = 3.4 Hz, 13.3 Hz, 1H, H9), 1.64-1.60 (m, 1H, H3), 1.36-1.24 (m, 2H, H2), 1.23-1.15 (m, 2H, H3, H7'), 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H1), 0.78 (dt, J = 3.4 Hz, 4.6 Hz, 1H, H7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 217.6 (C5), 46.2 (C6), 36.4 (C3), 29.1 (C4), 28.6 (C9), 21.6 (C2), 20.0 (C8), 13.9 (C1), 13.8 (C7).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2957 (m), 2932 (m), 2872 (m), 1719 (vs), 1582 (w), 1465 (w), 1378 (w), 1314 (w), 1185 (m), 1163 (w), 1030 (w), 964 (m), 925 (m), 829 (m), 793 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₉H₁₅O [M+H]⁺: 139.1117, gef.: 139.112.

***anti*-2-Propylbicyclo[3.1.0]hexan-3-on (54)**



R_f (SiO₂, cHex/EE 15:1): 0.31.

4. EXPERIMENTALTEIL

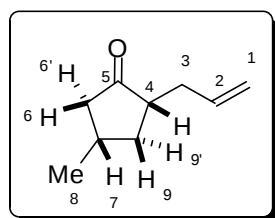
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 2.24 (dd, J = 8.0 Hz, 12.5 Hz, 1H, H4'), 2.00-1.96 (m, 2H, H6, H9'), 1.82-1.69 (m, 3H, H9, H3), 1.35-1.22 (m, 2H, H2), 1.18-1.13 (m, 1H, H7), 1.17-1.06 (m, 2H, H8), 0.95 (dt, J = 3.1 Hz, 4.7 Hz, 1H, H7'), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 3H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 216.2 (C5), 40.2 (C6), 31.8 (C8), 30.3 (C4), 27.6 (C3), 20.5 (C2), 19.9 (C9), 14.5 (C7), 14.0 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2957 (m), 2932 (m), 2870 (m), 1721 (vs), 1457 (w), 1305 (m), 1192 (m), 1124 (w), 1033 (w), 996 (w), 957 (w), 929 (m), 877 (w), 824 (m), 777 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₉H₁₅O [M+H]⁺: 139.1117, gef.: 139.112.

***syn*-2-Allyl-4-methylcyclopentanon (55)**



R_f (SiO₂, cHex/EE 15:1): 0.50.

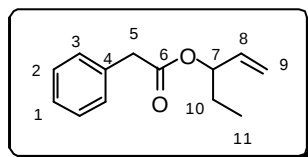
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 5.75 (ddd, J = 7.0 Hz, 10.1 Hz, 17.0 Hz, 1H, H2), 5.02 (dd, J = 10.1 Hz, 17.0 Hz, 2H, H1), 2.55-2.50 (m, 1H, H9), 2.48-2.45 (m, 1H, H6), 2.29-2.23 (m, 3H, H3, H4), 2.16-2.11 (m, 1H, H7), 2.09-2.05 (m, 1H, H9), 1.72 (dd, J = 11.6 Hz, 18.5 Hz, 1H, H6), 1.13 (d, J = 6.5 Hz, 3H, H8).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 220.2 (C5), 136.1 (C2), 116.6 (C1), 50.5 (C4), 46.9 (C6), 38.1 (C3), 34.1 (C9), 29.7 (C7), 20.3 (C8).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2957 (m), 2932 (m), 2872 (m), 1719 (vs), 1582 (w), 1465 (w), 1378 (w), 1314 (w), 1185 (m), 1163 (w), 1030 (w), 964 (m), 925 (m), 829 (m), 793 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₉H₁₅O [M+H]⁺: 139.1117, gef.: 139.112.

rac-Pent-1-en-3-yl-2-phenylacetat (45)



Es wurden 2.03 ml (0.02 mmol) 3-Pent-1-enol in 20 ml Dichlormethan gelöst und 1.77 ml Pyridin (0.02 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben.

Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise 2.92 ml Phenylacetylchlorid (0.02 mol, 1.0 eq) hinzugegeben, wobei ein weißer, kristalliner Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde langsam 12 h auf RT erwärmt. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben, mit 1 M HCl auf pH = 4 angesäuert und 3mal mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der organische Phase über MgSO₄, Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand säulenchromatographisch (cHex/EE 15:1) gereinigt. Es wurden 3.67 g (81 %) einer schwach gelben Flüssigkeit erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 15:1): 0.20.

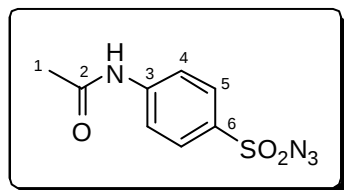
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.32-7.25 (m, 5H, H1, H2, H3), 5.75 (ddd, *J* = 6.3 Hz, 10.5 Hz, 17.3 Hz, 1H, H8), 5.21-5.19 (m, 2H, H9), 5.13 (dt, *J* = 1.2 Hz, 10.5 Hz, 1H, H7), 3.63 (s, 2H, H5), 1.67-1.59 (m, 2H, H10), 0.85 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, H11).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 170.9 (C6), 136.2 (C8), 134.2 (C4), 129.6 (C2), 129.2 (C3), 127.0 (C1), 116.7 (C9), 76.3 (C7), 41.7 (C5), 27.4 (C10), 9.2 (C11).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3031 (w), 2971 (m), 2937 (w), 2879 (w), 1734 (vs), 1646 (w), 1603 (w), 1496 (m), 1455 (m), 1426 (w), 1351 (w), 1255 (m), 1160 (m), 1076 (w), 976 (m), 930 (m), 724 (m), 696 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₃H₁₆O₂Na [M+Na]⁺: 227.1043, gef.: 227.104.

para-Acetamidobenzoessäureazid^[312] (46) (*p*-ABSA)



20.00 g Acetaminobenzylsulfonylchlorid (85.65 mmol) wurden in 160 ml DCM aufgenommen. Zu der Suspension wurden 0.38 g Tetrabutylammoniumiodid (1.02 mmol, 12 mol%) hinzugegeben. 8.30 g Natriumnitrit (0.13 mmol, 1.5 eq) wurden in 40 ml H₂O gelöst und langsam zu der Suspension getropft. Das Zweiphasensystem wurde 3 Tage bei RT gerührt. Die organische Phase wurde anschließend 2mal mit Wasser gewa-

4. EXPERIMENTALTEIL

schen, über MgSO_4 getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 19.90 g (96 %) eines weißen Pulvers erhalten. Eine weitere Reinigung war nicht notwendig.

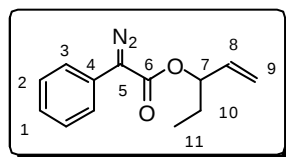
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.85 (d, J = 7.2 Hz, 2H, H5), 7.79 (d, J = 7.2 Hz, 2H, H4), 2.24 (s, 3H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 169.4 (C2), 144.2 (C3), 132.4 (C6), 128.9 (C5), 119.7 (C4), 24.8 (C1).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3266 (m), 3112 (w), 2130 (s), 2120 (s), 1617 (m), 1585 (s), 1534 (s), 1497 (m), 1405 (m), 1367 (m), 1265 (m), 1168 (vs), 1086 (m), 1011 (w), 839 (m), 754 (m), 708 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 263.0209, gef.: 263.021.

rac-2-Diazo-pent-1-en-3-yl-2-phenylacetat (**47**)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 0.91 g (4.45 mmol) Pent-1-en-3-yl-2-phenylacetat (**45**) in 10 ml MeCN aufgenommen und 1.61 g (6.67 mmol, 1.5 eq) *p*-ABSA (**46**) hinzugegeben. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und tropfenweise 0.99 ml DBU (6.67 mmol, 1.5 eq) hinzugegeben, worauf sich die Lösung von gelb nach dunkelrot färbte. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde Wasser hinzugegeben und die wässrige Lösung 6mal mit EtOAc extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und anschließend eingeeengt. Der orange Rückstand wurde säulenchromatographisch (cHex/EE 100:1) gereinigt und es wurden 0.50 g (49 %) einer orangenen Flüssigkeit erhalten.

R_f (SiO_2 , cHex/EE 100:1): 0.20.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.5 (d, J = 7.4 Hz, 2H, H3), 7.36 (t, J = 7.4 Hz, 2H, H2), 7.18 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H1), 5.84 (ddd, J = 6.4 Hz, 10.6 Hz, 17.2 Hz, H8), 5.38 (q, J = 6.4 Hz, H7), 5.30 (dt, J = 1.3 Hz, 17.2 Hz, 1H, H9_{trans}), 5.22 (dt, J = 1.3 Hz, 10.6 Hz, 1H, H9_{cis}) 1.76-1.72 (m, 2H, H10), 0.95 (t, J = 7.4 Hz, 3H, H11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 164.6 (C6), 136.2 (C8), 128.9 (C2), 125.8 (C1), 125.6 (C4), 124.0 (C3), 117.1 (C9), 77.2 (C7), 27.4 (C10), 9.3 (C11).

C5 konnte nicht detektiert werden.

4. EXPERIMENTALTEIL

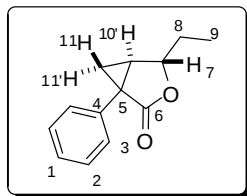
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2971 (w), 2937 (w), 2084 (vs) [$\text{CH}=\text{N}_2$], 1705 (s), 1499 (m), 1359 (m), 1243 (s), 1156 (m), 1009 (m), 929 (w), 755 (m), 691 (m).

MS (EI, 25 °C): m/z = 230 [M]⁺ (7), 202 [$\text{M}-\text{N}_2$]⁺ (2), 117 [$\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$]⁺ (6), 105 [$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$]⁺ (100), 89 [$\text{M}-\text{C}_7\text{H}_5$]⁺ (20), 77 [C_6H_5]⁺ (32), 69 (26).

4-Ethyl-1-phenyl-3-oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-2-on und 4-Methyl-3-phenyl-5-vinyldihydrofuran-2(3H)-on (56-58)

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 1.6 mg $\text{Rh}_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$ (**28**) (2.0 μmol , 2 mol%) in 1 ml DCM gelöst und 23.0 mg Diazo-pent-1-en-3-yl-2-phenylacetat (**47**) (0.1 mmol) gelöst in 1 ml DCM über eine Stunde hinzugetropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produktgemisch säulenchromatographisch (cHex/EE 25:1) getrennt. Die Cyclopropanierungs- **56** und **57** und Insertionsprodukt **58** wurden als farblose Öle (17.8 mg, 88 %) erhalten.

anti-4-Ethyl-1-phenyl-3-oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (56)



R_f (SiO_2 , cHex/EE 9:1): 0.25.

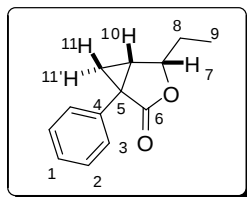
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.31-7.29 (m, 5H, H1, H2, H3), 4.35 (t, J = 6.0 Hz, 1H, H7), 2.33 (ddd, J = 0.4 Hz, 4.7 Hz, 7.8 Hz, 1H, H10'), 1.86-1.79 (m, 2H, H8), 1.63 (ddd, J = 0.4 Hz, 4.7 Hz, 7.8 Hz, 1H, H11), 1.36 (t, J = 4.8 Hz, 1H, H11'), 1.07 (t, J = 7.8 Hz, 3H, H9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 175.6 (C6), 134.3 (C4), 128.6 (C2), 128.3 (C3), 127.7 (C1), 80.7 (C7), 32.2 (C5), 29.6 (C10), 29.4 (C8), 20.0 (C11), 8.6 (C9).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2970 (w), 2936 (w), 1762 (vs), 1604 (w), 1502 (w), 1447 (w), 1346 (m), 1306 (w), 1133 (w), 1086 (m), 1038 (w), 959 (m), 931 (w), 755 (w), 698 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2$ [$\text{M}+\text{H}$]⁺: 203.1067, gef.: 203.106.

syn-4-Ethyl-1-phenyl-3-oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (57)



R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.12.

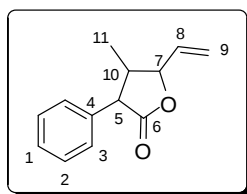
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.43-7.26 (m, 5H, H1, H2, H3), 4.63 (dt, J = 4.4 Hz, 7.0 Hz, 1H, H7), 2.52 (dt, J = 4.4 Hz, 7.6 Hz, 1H, H10), 1.86-1.79 (m, 2H, H8), 1.47 (dt, J = 5.0 Hz, 7.7 Hz, 1H, H11), 1.41 (t, J = 4.9 Hz, 1H, H11'), 1.07 (t, J = 7.5 Hz, 3H, H9).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 175.7 (C6), 134.4 (C4), 128.6 (C2), 128.2 (C3), 127.6 (C1), 79.5 (C7), 32.7 (C5), 28.5 (C10), 25.4 (C8), 16.8 (C11), 9.82 (C9).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3061 (w), 2969 (w), 2937 (w), 2879 (w), 1758 (vs), 1604 (w), 1502 (m), 1447 (m), 1346 (m), 1306 (m), 1247 (m), 1132 (m), 1085 (m), 1027 (m), 957 (s), 931 (m), 772 (m), 754 (m), 697 (s).

GC/MS (t = 9.64 min, EI): m/z = 202 (35) [M]⁺, 159 (16), 144 (54), 128 (24), 115 (100), 103 (36), 91 (23), 77 (19) [C₆H₅]⁺, 63 (13), 57 (15), 51 (19).

4-Methyl-3-phenyl-5-vinyldihydrofuran-2(3H)-on (58)



R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.43.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.99 (d, J = 7.6 Hz, 2H, H3), 7.66 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H1), 7.52 (t, J = 7.6 Hz, 2H, H2), 5.87 (ddd, J = 6.8 Hz, 10.5 Hz, 17.3 Hz, 1H, H8), 5.47 (q, J = 6.8 Hz, 1H, H7), 5.40 (d, J = 17.2 Hz, 1H, H9_{trans}), 5.31 (d, J = 10.5 Hz, 1H, H9_{cis}), 1.81 (m, 2H, H10, H5), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 3H, H11).

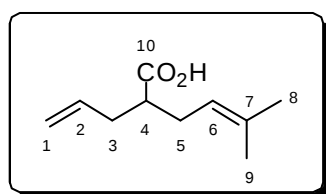
4. EXPERIMENTALTEIL

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 186.5 (C6), 135.1 (C8), 134.8 (C1), 132.6 (C4), 130.0 (C3), 128.9 (C2), 118.5 (C9), 78.6 (C7), 27.2 (C5, C10), 9.4 (C11).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2960 (m), 2924 (s), 2853 (m), 1739 (m), 1688 (m), 1608 (m), 1583 (w), 1458 (w), 1377 (w), 1260 (s), 1093 (s), 1021 (s), 864 (w), 798 (vs), 699 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 225.0886, gef.: 225.087.

rac-2-Allyl-5-methylhex-4-ensäure^[313-315] (37)



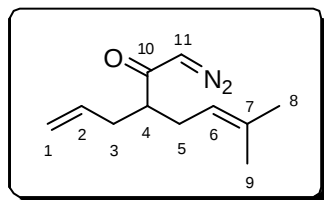
Unter N_2 -Atmosphäre wurden 1.19 g NaH (37.32 mmol, 2.0 eq) in 40 ml THF aufgenommen und unter Eiskühlung 3 ml Dimethylallylmalonat (18.66 mmol) hinzuge tropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt und anschließend unter Eiskühlung 6.5 ml 2-Methyl-1-brombut-2-en (55.97 mmol, 3.0 eq) hinzuge tropft. Die Suspension wurde 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde unter Eiskühlung mit 1 M HCl neutralisiert und die wässrige Phase 3mal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und abfiltriert. Der Rückstand wurde anschließend in 20 ml MeOH gelöst, 3.13 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (65 mmol, 4.0 eq) gelöst in 10 ml Wasser hinzugegeben und bei 80 °C 12 h erhitzt. Anschließend wurde konz. HCl (pH = 1) hinzugegeben und die wässrige Phase 3mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand bei 130 °C 12 h erhitzt. Das gelbe Öl wurde per Kugelrohrdestillation (0.3 mbar, 130 °C) gereinigt. Es wurden 2.01 g (51 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 5.81-5.72 (m, 1H, H2), 5.11-5.03 (m, 3H, H1, H6), 2.48-2.25 (m, 5H, H3, H4, H5), 1.70 (s, 3H, H8), 1.61 (s, 3H, H9).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ (ppm) = 180.6 (C10), 135.2 (C2), 134.4 (C7), 120.6 (C6), 117.0 (C1), 45.3 (C4), 35.5 (C3), 30.0 (C5), 25.8 (C8), 17.8 (C9).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3082 (m), 2979 (m), 2931 (m), 1707 (vs), 1642 (w), 1442 (m), 1377 (w), 1283 (m), 1259 (m), 1163 (w), 992 (w), 918 (m), 844 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 169.1223, gef.: 169.123.

***rac*-3-Allyl-1-diazo-6-methylhept-5-en-2-on^[151] (42)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 0.52 g 2-Allyl-5-methylhex-4-ensäure (**37**) (3.09 mmol) in 7 ml DCM gelöst und unter Eiskühlung 0.27 ml Oxalylchlorid (3.24 mmol, 1.05 eq) hinzuge tropft. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das

Lösungsmittel entfernt und der gelbe Rückstand in 10 ml Et₂O gelöst. Unter Eiskühlung wurden 18 ml Diazomethan (0.5 M in Et₂O, 9.00 mmol, 2.90 eq) hinzugegeben und die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Zur Vernichtung von überschüssigem Diazomethan wurde Kieselgel hinzugegeben und anschließend abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der gelbe Rückstand säulenchromatographisch (Pent/MTBE 20:1 → 10:1) gereinigt. Es wurden 0.42 g (70 %) einer zitronengelben Flüssigkeit erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 5:1): 0.48.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 5.79-5.69 (ddd, *J* = 6.7 Hz, 10.2 Hz, 17.1 Hz, 1H, H1), 5.20 (brs, 1H, H11), 5.08-5.00 (m, 3H, H1, H6), 2.38-2.17 (m, 5H, H3, H4, H5), 1.68 (s, 3H, H8), 1.60 (s, 3H, H9).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 197.5 (C10), 135.6 (C2), 134.0 (C7), 121.0 (C6), 116.6 (C1), 54.3 (C11), 50.8 (C4), 36.0 (C3), 30.6 (C5), 25.7 (C8), 17.8 (C9).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3080 (w), 2975 (w), 2913 (w), 2102 (vs) [CH=N₂], 1720 (w), 1641 (m), 1440 (w), 1379 (m), 1324 (m), 1147 (w), 993 (w), 916 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₂H₁₇N₂O [M+H]⁺: 193.1335, gef.: 193.134.

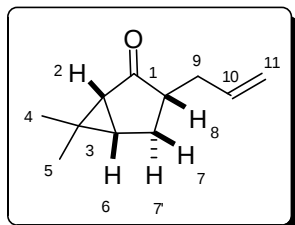
3-Allyl-6,6-dimethylbicyclo[3.1.0]hexan-2-on und 3-(3-Methylbut-2-enyl)bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (59-61)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1.6 mg Rh₂(4-MeOC₆H₄CO₂)₄ (**28**) (2.0 μmol, 2 mol%) in 1 ml DCM gelöst und 20.2 mg 3-Allyl-1-diazo-6-methylhept-5-en-2-on (**42**) (0.1 mmol) gelöst in 1 ml DCM über eine Stunde hinzuge tropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und das Produktgemisch säulenchromatographisch

4. EXPERIMENTALTEIL

(Pent/MTBE 30:1 → 20:1) getrennt. Die Cyclopropanierungsprodukte **59-61** wurden als farblose Öle (10.0 mg, 61 %) erhalten.

***syn*-3-Allyl-6,6-dimethylbicyclo[3.1.0]hexan-2-on (59)**



R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.33.

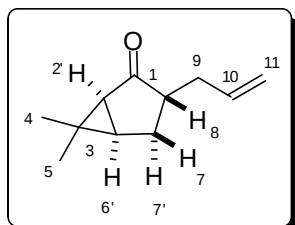
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 5.72 (ddd, J = 7.4 Hz, 10.2 Hz, 17.2 Hz, 1H, H10), 5.03 (d, J = 17.2 Hz, 1H, H11_{trans}), 4.97 (d, J = 10.2 Hz, 1H, H11_{cis}), 2.55-2.50 (m, 1H, H9), 2.48-2.43 (m, 2H, H7, H8), 1.93-1.85 (m, 1H, H9), 1.78 (t, J = 5.6 Hz, 1H, H6), 1.73 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H2), 1.47 (dd, J = 4.4 Hz, 10.8 Hz, 1H, H7'), 1.10 (s, 3H, H4), 1.02 (s, 3H, H5).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ (ppm) = 215.7 (C1), 136.8 (C10), 116.0 (C11), 52.1 (C8), 40.9 (C2), 33.3 (C9), 31.7 (C6), 27.4 (C4), 26.6 (C3), 25.6 (C7), 17.4 (C5).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3078 (w), 3026 (w), 2952 (m), 2928 (m), 1718 (vs), 1641 (m), 1452 (m), 1377 (m), 1329 (w), 1276 (m), 1221 (m), 1152 (m), 1117 (m), 996 (m), 914 (m), 860 (m), 780 (w), 689 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₁H₁₆ONa [M+Na]⁺: 187.1093, gef.: 187.109.

***anti*-3-Allyl-6,6-dimethylbicyclo[3.1.0]hexan-2-on (60)**



R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.40.

4. EXPERIMENTALTEIL

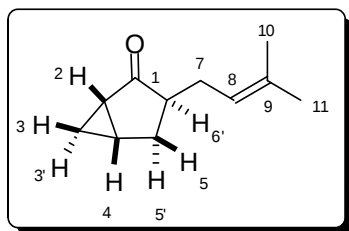
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 5.68 (ddd, J = 6.9 Hz, 10.1 Hz, 17.1 Hz, 1H, H10), 5.07-5.00 (m, 2H, H11), 2.49-2.44 (m, 1H, H9), 2.08-2.00 (m, 3H, H7', H8, H9), 1.90 (t, J = 6.9 Hz, 1H, H7), 1.83 (t, J = 5.2 Hz, 1H, H6'), 1.67 (d, J = 5.2 Hz, 1H, H2'), 1.15 (s, 3H, H5), 1.12 (s, 3H, H4).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 215.8 (C1), 135.6 (C10), 116.8 (C11), 47.2 (C8), 41.4 (C2), 37.0 (C9), 34.1 (C6), 27.4 (C4), 26.7 (C3, C7), 16.4 (C5).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2958 (m), 2927 (s), 2856 (m), 1722 (vs), 1641 (w), 1456 (w), 1378 (w), 1277 (m), 1261 (m), 1195 (w), 1119 (m), 1074 (m), 1027 (m), 915 (w), 801 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₁H₁₆ONa [M+Na]⁺: 187.1093, gef.: 187.110.

anti-3-(3-Methylbut-2-enyl)bicyclo[3.1.0]-hexan-2-on (61)



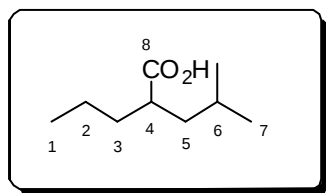
R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.29.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 5.00 (t, J = 6.5 Hz, 1H, H8), 2.37-2.26 (m, 3H, H5, H6', H7), 2.01-1.92 (m, 2H, H4, H7), 1.83 (q, J = 4.9 Hz, 1H, H2), 1.70-1.67 (m, 4H, H5', H10), 1.58 (s, 3H, H11), 1.20-1.16 (m, 1H, H3), 0.82 (dd, J = 4.5 Hz, 7.9 Hz, 1H, H3').

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 217.0 (C1), 133.3 (C9), 121.7 (C8), 46.8 (C6), 31.6 (C7), 28.7 (C2), 28.3 (C5), 25.8 (C10), 19.9 (C4), 17.9 (C11), 13.7 (C3).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2965 (w), 2925 (m), 2876 (w), 1720 (vs), 1448 (w), 1377 (w), 1315 (w), 1187 (w), 1057 (w), 972 (w), 921 (w), 850 (w), 823 (m), 791 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₁H₁₇O [M+H]⁺: 165.1274, gef.: 165.127.

***rac*-4-Methyl-2-propylpentansäure^[316] (38)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 0.80 g NaH (0.02 mol, 2.0 eq) in 20 ml THF aufgenommen. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und nacheinander tropfenweise 2.34 g Dimethyl-2-*isobutyl*malonat (0.01 mol) und 1.7 ml Brompropan (0.02 mol, 1.5 eq) hinzugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde unter Eiskühlung Wasser hinzugefügt. Die wässrige Phase wurde mit konz. HCl neutralisiert und 3mal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedunstet. Der gelbbraune Rückstand wurde in 10 ml MeOH gelöst und 0.77 g NaOH (0.02 mol, 4.0 eq) gelöst in 10 ml Wasser hinzugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde mit konz. HCl angesäuert und die wässrige Phase 3mal mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der kristalline Feststoff wurde nicht weiter gereinigt und anschließend bei 130 °C 12 h erhitzt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung (cHex/MTBE 10:1, 1% AcOH) wurden 0.57 g (75 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

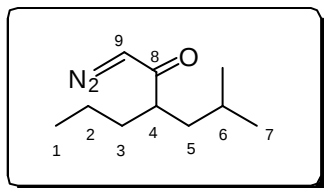
R_f (SiO₂, cHex/EE 4:1): 0.43.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 2.48-2.43 (m, 1H, H4), 1.63-1.56 (m, 3H, H3, H5, H6), 1.48-1.31 (m, 3H, H2, H3), 1.29-1.24 (m, 1H, H5), 0.92-0.87 (m, 9H, H1, H7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 182.6 (C8), 43.3 (C5), 34.9 (C3), 26.1 (C6), 22.1 (C7), 20.5 (C2), 14.0 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2958 (s), 2935 (m), 2872 (m), 2675 (w), 1706 (vs), 1467 (m), 1417 (w), 1386 (w), 1368 (w), 1333 (w), 1284 (w), 1253 (m), 1215 (m), 1171 (w), 1111 (w), 942 (m), 810 (w), 737 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₉H₁₉O₂ [M+H]⁺: 175.1117, gef.: 175.112.

***rac*-1-Diazo-5-methyl-3-propylhexan-2-on (43)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 0.51 g 4-Methyl-2-propylpentansäure (**38**) (3.24 mmol) in 7 ml DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 0.28 ml Oxalylchlorid (3.40 mmol, 1.05 eq) und 2 Tropfen DMF hinzugefügt. Die Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in 10 ml Et₂O gelöst. Unter Eiskühlung wurden 20 ml Diazomethan (0.5 M in Et₂O, 10.00 mmol, 3.10 eq) hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Zur Vernichtung von überschüssigem Diazomethan wurde Kieselgel hinzugegeben und anschließend abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel wurde der Rückstand säulenchromatographisch (Pent:MTBE 20:1 → 10:1) gereinigt. Es wurden 0.24 g (42 %) einer zitronengelben Flüssigkeit erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.46.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 5.22 (brs, 1H, H₉), 1.60-1.53 (m, 4 H, H₃, H₄, H₅), 1.36-1.18 (m, 4H, H₂, H₅, H₆), 0.88 (m, 9H, H₁, H₇).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 199.1 (C₈), 49.0 (C₉), 41.9 (C₄), 35.4 (C₅), 26.0 (C₃), 23.2 (C₆), 22.3 (C₇), 20.7 (C₂), 14.1 (C₁).

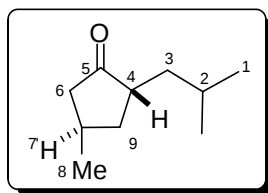
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3076 (w), 2957 (s), 2931 (m), 2871 (m), 2097 (vs) [CH=N₂], 1728 (w), 1634 (s), 1466 (m), 1367 (s), 1348 (s), 1320 (s), 1146 (m), 1069 (m), 870 (w), 729 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₀H₁₉N₂O [M+H]⁺: 175.1117, gef.: 175.112.

2-Isobutyl-4-methylcyclopentanon und 4,4-Dimethyl-2-propylcyclopentanon (62, 63)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1.6 mg Rh₂(4-MeOC₆H₄CO₂)₄ (**28**) (2.0 μmol, 2 mol%) in 1 ml DCM gelöst und 18.2 mg 1-Diazo-5-methyl-3-propylhexan-2-on (**43**) (0.1 mmol) gelöst in 1 ml DCM über eine Stunde hinzutropft. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt, anschließend das Lösungsmittel entfernt und das Produktgemisch säulenchromatographisch (Pent/MTBE 50:1) getrennt. Die Insertionsprodukte **62** und **63** wurden als farblose Öle (8.3 mg, 54 %) erhalten.

***anti*-2-Isobutyl-4-methylcyclopentanon (62)**



R_f (SiO₂, cHex/EE 50:1): 0.14.

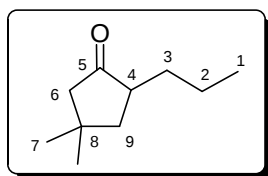
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 2.45 (dd, J = 7.3 Hz, 18.4 Hz, 1H, H4), 2.35-2.30 (m, 1H, H9), 2.15-2.13 (m, 1H, H6), 2.04-1.99 (m, 1H, H6), 1.76 (dd, J = 11.6 Hz, 18.4 Hz, 1H, H7'), 1.67-1.63 (m, 2H, H2, H9), 1.34-1.32 (m, 2H, H3), 1.13 (d, J = 6.5 Hz, 3H, H8), 0.91 (d, J = 6.6 Hz, 6H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 221.6 (C5), 49.4 (C6), 46.7 (C4), 39.2 (C9), 37.2 (C7), 32.9 (C3), 26.26 (C2), 23.5 (C8), 20.3 (C1).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2956 (s), 2932 (m), 2870 (m), 1739 (vs), 1466 (m), 1406 (w), 1369 (m), 1261 (m), 1185 (w), 1140 (m), 1096 (m), 1018 (m), 956 (w), 804 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₀H₁₈ONa [M+Na]⁺: 177.1250, gef.: 177.125.

***rac*-4,4-Dimethyl-2-propylcyclopentanon (63)**



R_f (SiO₂, cHex/EE 50:1): 0.31.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 2.36-2.31 (m, 1H, H4), 2.14 (dd, J = 1.5 Hz, 18.0 Hz, 1H, H6), 2.05-1.97 (m, 2H, H6, H9), 1.77-1.75 (m, 1H, H3), 1.65-1.63 (m, 1H, H3), 1.44-1.39 (m, 1H, H9), 1.36-1.32 (m, 2H, H2), 1.17 (s, 3H, H7), 1.05 (s, 3H, H7), 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 221.8 (C5), 53.3 (C6), 48.1 (C4), 44.0 (C9), 34.2 (C8), 32.8 (C3), 29.8 (C7), 27.9 (C7), 20.8 (C2), 14.0 (C1).

4. EXPERIMENTALTEIL

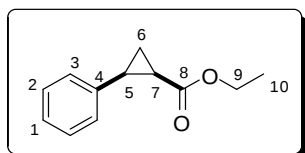
IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2958 (vs), 2930 (s), 2872 (m), 1702 (s), 1679 (m), 1570 (w), 1466 (m), 1368 (m), 1260 (m), 1170 (m), 1150 (m), 1078 (m), 1015 (m), 869 (w), 800 (w), 767 (w).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 155.1430, gef.: 155.1423.

Ethyl-2-phenylcyclopropanecarboxylat^[58, 172] (**65**, **66**)

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 17.2 μl Styrol (0.15 mmol, 1.50 eq) und 1.6 mg $\text{Rh}_2(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4$ (**28**) (2.00 μmol , 0.02 eq) in 1 ml Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 11.4 mg EDA (**64**) (0.10 mmol) gelöst in 1 ml Dichlormethan über eine Stunde hinzugegossen. Nach einer Stunden Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produktgemisch säulenchromatographisch (Pent/ Et_2O 50:1) gereinigt. Die Cyclopropanierungsprodukte **65** und **66** wurden als farblose Öle (11.4 mg, 60%) erhalten.

syn-Ethyl-2-phenylcyclopropanecarboxylat (**65**)

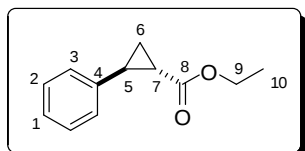


R_f (SiO_2 , Pent/ Et_2O 50:1): 0.21.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.28-7.10 (m, 5H, H1, H2, H3), 3.87 (q, J = 7.1 Hz, 2H, H9), 2.61-2.55 (m, 1H, H5), 2.08 (ddd, J = 5.6 Hz, 7.3 Hz, 9.3 Hz, 1H, H7), 1.72 (ddd, J = 5.6 Hz, 7.4 Hz, 9.3 Hz, 1H, H6), 1.34-1.30 (m, 1H, H6), 0.97 (t, J = 7.1 Hz, H10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ (ppm) = 171.0 (C8), 136.6 (C4), 129.3 (C2), 126.6 (C1), 60.2 (C9), 25.5 (C5), 21.8 (C7), 14.0 (C10), 11.1 (C6).

anti-Ethyl-2-phenylcyclopropanecarboxylat (**66**)



4. EXPERIMENTALTEIL

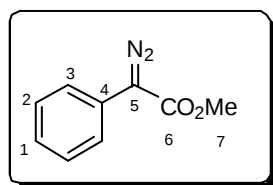
R_f (SiO₂, Pent/Et₂O 50:1): 0.21.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.28-7.10 (m, 5H, H1, H2, H3), 4.18 (q, J = 7.1 Hz, 2H, H9), 2.52 (ddd, J = 1.0 Hz, 6.5 Hz, 9.2 Hz, 1H, H5), 1.90 (ddd, J = 1.0 Hz, 4.2 Hz, 8.4 Hz, 1H, H7), 1.60 (ddd, J = 1.0 Hz, 4.2 Hz, 9.2 Hz, 1H, H6), 1.32-1.30 (m, 1H, H6), 1.28 (t, J = 7.1 Hz, 3H, H10).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 173.4 (C8), 140.1 (C4), 128.5 (C2), 126.5 (C1), 126.2 (C3), 60.7 (C9), 26.2 (C5), 24.2 (C7), 17.1 (C6), 14.3 (C10).

Alle spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

Methyl-2-diazo-2-phenylacetat^[186] (67)



Unter N₂-Atmosphäre wurden 4.5 g Methylphenylacetat (30.2 mmol) in 30 ml MeCN gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden nacheinander 8.7 g *p*-ABSA (**46**) (36.3 mmol, 1.2 eq) und 4.9 ml DBU (33.2 mmol, 1.1 eq) hinzugefügt. Die orange Lösung wurde 12 h bei RT gerührt. Danach wurde die rote-orange Lösung eingeeengt, der Rückstand in Et₂O aufgenommen, jeweils einmal mit ges. NH₄Cl- und NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der orange Rückstand in Pentan aufgenommen und der erhaltene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und der orange Rückstand säulenchromatographisch (cHex/EE 50:1 → 30:1) gereinigt. Es wurden 3.5 g (65 %) einer orangenen Flüssigkeit erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 50:1): 0.24.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.49 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H3), 7.37 (dt, J = 7.4 Hz, 8.4 Hz, 1H, H1), 7.19 (t, J = 7.4 Hz, 2H, H2), 3.87 (s, 3H, H7).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 165.6 (C6), 129.0 (C3), 125.9 (C1), 125.5 (C4), 124.0 (C2), 52.0 (C7),

C5 konnte nicht detektiert werden.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 2953 (w), 2082 (vs) [CH=N₂], 1700 (vs), 1598 (s), 1576 (m), 1499 (s), 1434 (s), 1352 (s), 1286 (m), 1247 (vs), 1192 (s), 1152 (vs), 1051 (s), 1025 (m), 910 (m), 754 (s), 690 (s), 668 (m).

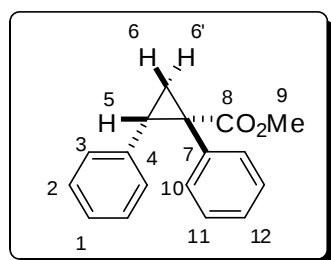
4. EXPERIMENTALTEIL

MS (EI, 100 °C): m/z = 176 $[M]^+$ (28), 148 $[M-N_2]^+$ (19), 105 $[C_7H_5O]^+$ (100), 89 $[C_7H_5]^+$ (16), 77 $[C_6H_5]^+$ (81), 63 (15), 51 (21).

Methyl-1,2-diphenylcyclopropanacetat^[179, 180] (68, 69)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 17.2 µl Styrol (0.15 mmol, 1.5 eq) und 1.6 mg Rh₂(4-MeO-C₆H₄CO₂)₄ (**28**) (2.0 µmol, 2 mol%) in 1 ml Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 17.6 mg Methyl-2-diazophenylacetat (**67**) (0.10 mmol) gelöst in 1 ml Dichlormethan über eine Stunde hinzutropft. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produktgemisch säulenchromatographisch (Pent/Et₂O 30:1) gereinigt. Die Cyclopropanierungsprodukte wurden als farblose Öle (15.8 mg, 62 %) erhalten.

anti-Methyl-1,2-diphenylcyclopropanacetat (68)

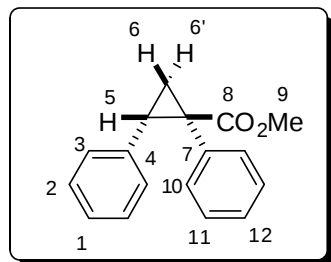


R_f (SiO₂, Pent/Et₂O 9:1): 0.30.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.12-7.10 (m, 3H, H_{Ph}), 7.07-7.00 (m, 5H, H_{Ph}), 6.77-6.75 (m, 2H, H_{Ph}), 3.69 (s, 3H, H₉), 2.87 (dd, J = 7.5 Hz, 9.4 Hz, 1H, H₅), 2.34 (dd, J = 5.1 Hz, 7.5 Hz, 1H, H₆), 1.62 (dd, J = 5.1 Hz, 9.4 Hz, 1H, H_{6'}).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 174.4 (C₈), 136.4 (C_{q,Ph}), 134.7 (C_{q,Ph}), 131.9 (CH_{Ph}), 128.0 (CH_{Ph}), 127.7 (CH_{Ph}), 127.6 (CH_{Ph}), 127.0 (CH_{Ph}), 126.3 (CH_{Ph}), 52.6 (C₉), 33.1 (C₅), 20.5 (C₆).

***syn*-Methyl-1,2-diphenylcyclopropanacetat (69)**



R_f (SiO₂, Pent/Et₂O 9:1): 0.34.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.12-7.10 (m, 3H, H_{Ph}), 7.07-7.00 (m, 5H, H_{Ph}), 6.77-6.75 (m, 2H, H_{Ph}), 3.66 (s, 3H, H₉), 3.11 (dd, *J* = 7.3 Hz, 9.3 Hz, 1H, H₅), 2.13 (dd, *J* = 4.9 Hz, 9.3 Hz, 1H, H₆), 1.88 (dd, *J* = 4.9 Hz, 7.3 Hz, 1H, H_{6'}).

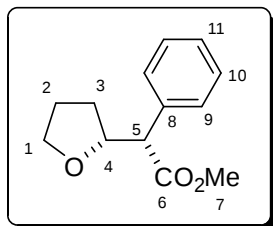
¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 174.5 (C₈), 136.6 (C_{q,Ph}), 134.5 (C_{q,Ph}), 132.0 (CH_{Ph}), 128.1 (CH_{Ph}), 127.5 (CH_{Ph}), 127.4 (CH_{Ph}), 126.8 (CH_{Ph}), 126.1 (CH_{Ph}), 52.2 (C₉), 32.8 (C₅), 20.1 (C₆).

Alle spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

Methyl-2-(tetrahydrofuran-2-yl)-2-phenylacetat^[186] (70, 71)

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1.6 mg Rh₂(4-MeOC₆H₄CO₂)₄ (**28**) (2.0 μmol, 2 mol%) in 1 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Zu der Lösung wurden 17.6 mg 1-Diazo-methyl-2-phenyldiazoacetat (**67**) (0.1 mmol) gelöst in 1 ml Tetrahydrofuran über eine Stunde getropft. Nach dem die Diazoverbindung vollständig umgesetzt war (Kontrolle per DC), wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (cHex/EE 9:1) gereinigt. Die Insertionsprodukte **70** und **71** wurden als farblose Öle (13.6 mg, 62%) erhalten.

***syn*-Methyl-2-(tetrahydrofuran-2-yl)-2-phenylacetat (70)**

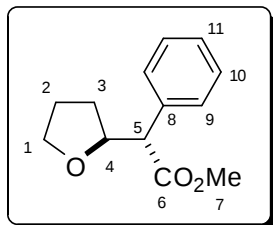


R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.31.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.37-7.30 (m, 5H, H₉, H₁₀, H₁₁), 4.46 (td, *J* = 7.1 Hz, 8.3 Hz, 1H, H₄), 3.84-3.82 (m, 1H, H₁), 3.73-3.71 (m, 1H, H₁), 3.67 (s, 3H, H₇), 3.64-3.62 (m, 1H, H₅), 2.15-2.10 (m, 1H, H₃), 1.89-1.86 (m, 2H, H₂), 1.70-1.67 (m, 1H, H₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 172.6 (C₆), 136.6 (C₈), 128.6 (C₁₀), 128.5 (C₉), 127.5 (C₁₁), 80.6 (C₄), 68.33 (C₁), 56.8 (C₅), 52.0 (C₇), 30.2 (C₃), 25.6 (C₂).

***anti*-Methyl-2-(tetrahydrofuran-2-yl)-2-phenylacetat (71)**



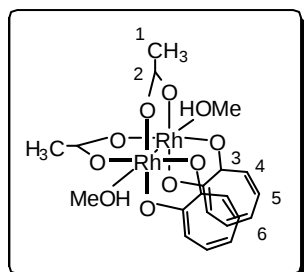
R_f (SiO₂, cHex/EE 9:1): 0.20.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.37-7.30 (m, 5H, H₉, H₁₀, H₁₁), 4.56-4.52 (m, 1H, H₄), 3.92-3.90 (m, 1H, H₁), 3.87-3.85 (m, 1H, H₁), 3.72 (s, 3H, H₇), 3.55-3.53 (m, 1H, H₅), 1.70-1.68 (m, 3H, H₂, H₃), 1.46-1.41 (m, 1H, H₃).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 173.0 (C₆), 135.9 (C₈), 128.9 (C₁₀), 128.5 (C₉), 127.8 (C₁₁), 80.6 (C₄), 68.5 (C₁), 57.6 (C₅), 52.1 (C₇), 29.5 (C₃), 25.5 (C₂).

Alle spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

4. 3. Verbindungen aus Kapitel 2

***cis*-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_1 - η^4 -tropolonat-dirhodium(II)•2 MeOH (79)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 60 mg *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (0.11 mmol) in 3 ml MeOH gelöst. Zu der Lösung wurden 35 mg Kaliumtropolonat (**78**) (0.22 mmol, 2.0 eq) hinzugegeben. Die Lösung wurde 5 h bei RT gerührt, wobei ein roter Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit MeOH und DCM gewaschen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum wurden 61 mg (89 %) eines bordeaux-roten Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 6.89-6.80 (m, 8H, H4, H5), 6.51-6.46 (m, 2H, H6), 3.46 (s, 6H, H7), 2.18 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 191.3 (C2), 188.2 (C3), 134.9 (C4), 127.1 (C5), 126.1 (C6), 50.8 (C7), 23.1 (C1).

¹H-NMR (CD₃CN, 500 MHz): δ (ppm) = 7.44 (d, *J* = 11.2, 1H), 7.34 (t, *J* = 11.2, 1H), 7.10 (t, *J* = 11.0, 1H), 6.99 (d, *J* = 11.0, 1H), 6.87 (t, *J* = 10.6, 2H), 6.60-6.66 (m, 3H), 6.46 (t, *J* = 10.0, 1H).

¹³C-NMR (CD₃CN, 125 MHz): δ (ppm) = 192.0, 191.0, 189.5, 189.0, 188.6, 187.2, 137.1, 136.0, 135.7, 128.0, 127.0, 126.5, 125.7, 124.0.

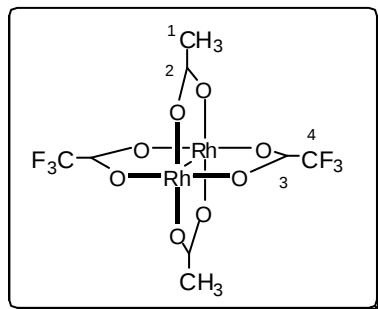
IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3440 (br), 2927 (w), 1700 (w), 1591 (m), 1560 (m), 1509 (m), 1435 (vs), 1413 (s), 1348 (m), 1222 (m), 880 (w), 732 (m), 710 (m).

MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₈H₁₆O₈Rh₂Na [M+Na-2MeOH]⁺: 588.8847, gef.: 588.885.

Elementaranalyse: ber. für C₂₀H₂₆O₁₀Rh₂•H₂O: C 37.17, H 3.74; gef.: C 37.39, H 3.89.

UV (MeCN): 253 (109.29), 273 (73.34), 341 (12.34).

CV (MeCN, *E*(Fc/Fc⁺) = 0.207 V, ν = 10 mV/s): *E*_{1/2} = 0.471 V, *i*_{pa}/*i*_{pc} = 0.983.

***trans*-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_2 - η^3 -trifluoracetat-dirhodium(II)^[139] (**80**)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 0.33 g Rh₂(tfa)₄ (**17**) (0.50 mmol) in 10 ml MeCN gelöst und auf 0 °C gekühlt. 0.30 mg *n*Bu₄NOAc (1.00 mmol, 2.0 eq) wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt und 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung (cHex/EE 4:1 → 2:1) wurden

0.12 g (51 %) eines smaragdgrünen Pulvers erhalten. Als Nebenprodukt konnte der Rh₂(OAc)₃(tfa) Komplex (**14**) isoliert werden.

R_f (SiO₂, cHex/EE 4:1): 0.17.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 1.98 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 192.3 (C2), 175.9 (d, *J* = 40.3 Hz, C3), 129.0 (C4), 23.6 (C1).

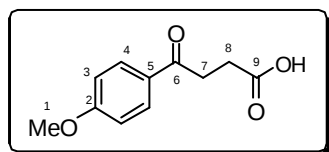
¹⁹F-NMR (CDCl₃, 470 MHz): δ (ppm) = -74.4.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3379 (br), 2963 (w), 2928 (w), 2856 (w), 1704 (m), 1647 (vs), 1544 (m), 1417 (s), 1370 (m), 1261 (w), 1225 (s), 1186 (vs), 1150 (vs), 1094 (m), 1049 (w), 1028 (w), 954 (w), 895 (w), 857 (m), 799 (m), 783 (m), 736 (s), 703 (s).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für C₁₀H₉F₆NO₈Rh₂ [M+MeCN]⁺: 590.8337, gef.: 590.834.

UV (MeCN): 463 (9.27), 549 (14.30).

CV (MeCN, *E*(Fc/Fc⁺) = 0.267 V, ν = 30 mV/s): *E*_{1/2} = 1.173 V, *i*_{pa}/*i*_{pc} = 0.733.

4-(4-Methoxyphenyl)-4-oxobutansäure^[317, 318] (78**)**

4.65 g Bernsteinsäureanhydrid (46.24 mmol) wurden in 30 ml DCM gelöst und 5 ml Anisol (46.24 mmol, 1.0 eq) und 6.78 g AlCl₃ (46.24 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben. Die Lösung wurde 2 h er-

hitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 50 ml Eiswasser und konz. HCl versetzt, wobei ein Feststoff ausfiel. Die wässrige Phase wurde 3mal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und anschließend

4. EXPERIMENTALTEIL

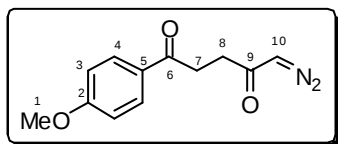
eingengt. Es wurde ein kristalliner Feststoff erhalten, der anschließend aus DCM und cHexan umkristallisiert wurde. Es wurden 7.70 g (80 %) eines weißen, kristallinen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.96 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H₂), 6.93 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H₃), 3.86 (s, 3H, H₁), 3.26 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H₈), 2.78 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H₇).

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 196.5 (C₆), 163.7 (C₉), 130.3 (C₄), 129.5 (C₂), 116.4 (C₅), 113.8 (C₃), 55.5 (C₁), 32.8 (C₇), 28.1 (C₈).

Alle spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

5-Diazo-1-(4-methoxyphenyl)pentane-1,4-dione (90)



Unter N₂-Atmosphäre wurden 0.50 g (2.40 mmol) 4-(4-Methoxyphenyl)-4-oxobutansäure (**78**) in je 10 ml Tetrahydrofuran und Diethylether gelöst und mit 0.34 ml NEt₃ (2.40 mmol, 1.0 eq) und 0.32 ml Isobutylchloroformiat (2.40 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Zu der Suspension wurden 20 ml Diazomethan (0.5 M in Et₂O, 10.00 mmol, 4.2 eq) gegeben und 12 h bei RT gerührt. Zur Vernichtung von überschüssigem Diazomethan wurde Kieselgel hinzugegeben. Der Feststoff wurde abfiltriert, das Filtrat eingengt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch (cHex/EE 2:1) gereinigt. Es wurden 0.31 g (56 %) eines orangenen Feststoffs erhalten.

R_f (SiO₂, cHex/EE 1:1): 0.19.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.96 (dt, J = 2.1 Hz, 6.9 Hz, 2H, H₄), 6.94 (dt, J = 2.1 Hz, 6.9 Hz, 2H, H₃), 5.38 (m, 1H, H₁₀), 3.87 (s, 3H, H₁), 3.32 (t, J = 6.6 Hz, 2H, H₇), 2.76 (bs, 2H, H₈).

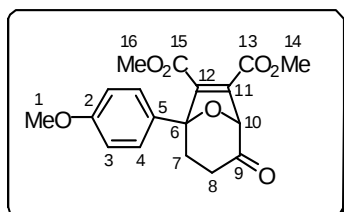
¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 196.9 (C₆), 193.8 (C₉), 130.4 (C₄), 129.6 (C₅), 113.8 (C₃), 55.5 (C₁), 34.4 (C₈), 32.9 (C₇).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3092 (w), 2915 (w), 2104 (vs) [CH=N₂], 1676 (s), 1635 (s), 1601 (vs), 1512 (m), 1384 (m), 1358 (m), 1246 (s), 1170 (s), 1028 (m), 968 (w), 831 (m).

4. EXPERIMENTALTEIL

MS (EI, 90 °C) m/z = 204 $[M-N_2]^+$ (34), 162 $[C_{10}H_{11}O_2]^+$ (43), 135 $[C_8H_7O_2]^+$ (100), 133 (27), 107 $[C_7H_7O]^+$ (8), 92 (18), 77 $[C_6H_5]^+$ (25).

***rac*-Dimethyl-1-(4-methoxyphenyl)-4-oxo-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-6,7-dicarboxylat^[218]** **(89)**



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 58 mg $Rh_2(OAc)_2(trop)_2 \cdot 2MeOH$ (**79**) (7.50 μ mol, 3 mol%) und 62 μ l Dimethylbut-2-indicarboxylat (**88**) (0.50 mmol, 2.0 eq) in 2 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurde über 10 min 58 mg Diazo-1-(4-methoxyphenyl)-pentan-1,4-dion (**87**) (0.25 mmol) gelöst in 5 ml Toluol hinzugetropft. Nach dem die Diazo-verbindung vollständig umgesetzt wurde (Kontrolle per DC), wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (cHex/EE 5:1) gereinigt. Es wurden 26 mg (30 %) eines farblosen Öls erhalten.

R_f (SiO_2 , cHex/EE 5:1): 0.18.

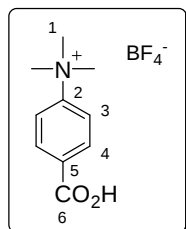
1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 7.38 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H4), 6.90 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H3), 5.04 (s, 1H, H10), 3.81 (s, 3H, H1), 3.80 (s, 3H, H14), 3.67 (s, 3H, H16), 2.88 (m, 2H, H8), 2.61 (m, 2H, H7).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ (ppm) = 199.3 (C9), 163.9 (C12), 161.0 (C15), 159.9 (C2), 148.3 (C14), 134.1 (C11), 130.0 (C5), 127.4 (C4), 113.9 (C3), 90.5 (C6), 85.9 (C10), 55.3 (C1), 52.7 (C16), 52.6 (C14), 32.8 (C7), 30.8 (C8).

Alle spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

4. 4. Verbindungen aus Kapitel 3

4-Trimethylaminobenzoessäure Tetrafluoroborat (96)



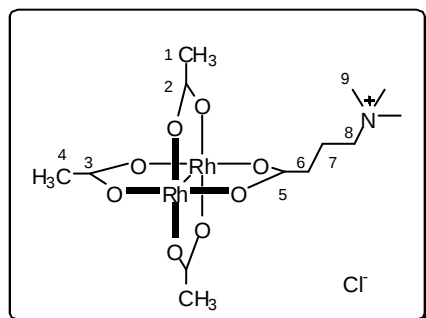
Zu einer Lösung aus 0.62 g 4-Dimethylaminobenzoessäure (**95**) (3.78 mmol) in 8 ml THF wurden 0.63 g $\text{Me}_3\text{O} \cdot \text{BF}_4$ (4.16 mmol, 1.1 eq) hinzugegeben und 12 h bei 75 °C erhitzt. Dabei bildete sich ein weißer Feststoff, der abfiltriert und mit THF gewaschen wurde. Es wurden 0.57 mg (57 %) eines weißen Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (d_4 -MeOH, 400 MHz): δ (ppm) = 8.24 (dt, J = 2.2 Hz, 9.2 Hz, 2H, H4), 8.03 (dt, J = 2.2 Hz, 9.2 Hz, 2H, H3), 3.70 (s, 9H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_4 -MeOH, 100 MHz): δ (ppm) = 167.6 (C6), 151.6 (C2), 134.3 (C5), 132.8 (C4), 121.6 (C3), 57.8 (C1).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3332 (m), 1737 (vs), 1611 (w), 1494 (m), 1419 (w), 1228 (m), 1056 (vs), 1015 (vs), 940 (m), 847 (m), 777 (m), 693 (m).

HR-MS (ESI, MeCN): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{BF}_4$ $[\text{M-H}]^+$: 266.0970, gef.: 266.097.

Tri- μ_2 - η^3 -acetat-mono- μ_2 - η^3 -(4-trimethylammonium)butanoat-dirhodium(II) Chlorid (97)

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 13 mg $\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$ (**14**) (0.03 mmol) in 1 ml MeOH gelöst und 5 mg Trimethylammoniumbutansäure Chlorid (0.03 mmol, 1.1 eq) und 2 mg Natriummethanolat (0.03 mmol, 1.2 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei 60 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand

in wenig MeCN gelöst und EtOAc hinzugegeben, woraufhin ein blauer Feststoff sich bildete, der abfiltriert und mit MeCN/EtOAc (1:5) gewaschen wurde. Es wurden 10 mg (68 %) eines blauen Feststoffs erhalten.

4. EXPERIMENTALTEIL

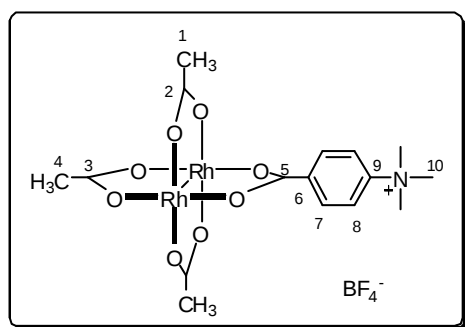
$^1\text{H-NMR}$ (d_4 -MeOD, 500 MHz): δ (ppm) = 3.15-3.12 (m, 2H, H8), 3.10 (s, 9H, H9), 2.26 (t, J = 6.7 Hz, 2H, H6), 1.95-1.86 (m, 2H, H7), 1.81 (s, 9H, H1, H4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_4 -MeOD, 125 MHz): δ (ppm) = 192.3 (C2, C3), 191.9 (C5), 66.7 (C8), 53.5 (C9), 33.3 (C6), 23.4 (C1, C4), 20.2 (C7).

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3354 (br), 2929 (w), 2113 (w), 1688 (m), 1591 (vs), 1416 (m), 1348 (w), 1320 (w), 1201 (m), 1129 (m), 1049 (w), 829 (w), 799 (w), 720 (w), 699 (w).

HR-MS (ESI, MeOH): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{Rh}_2$ $[\text{M-Cl}]^+$: 527.9604, gef.: 527.960.^[319]

Tri- μ_2 - η^3 -acetat-mono- μ_2 - η^3 -(4-trimethylammonium)benzoat-dirhodium(II) Tetrafluoroborat (**98**)



Unter N_2 -Atmosphäre wurden 55 mg $\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{tfa})$ (**14**) (0.11 mmol) in 2 ml MeOH gelöst und 31 mg Trimethylammoniumbenzoesäure Tetrafluoroborat (**96**) (0.12 mmol, 1.05 eq) und 12 mg KOH (0.22 mmol, 2.00 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei 50 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels

wurde der Rückstand in wenig MeCN gelöst und über Celite 503 filtriert und mit DCM gewaschen. Es wurden 60 mg (83 %) eines violetten Feststoffs erhalten.

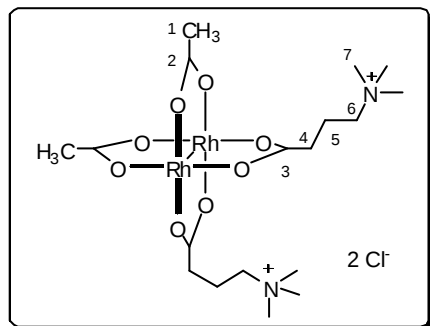
$^1\text{H-NMR}$ (d_4 -MeOD, 400 MHz): δ (ppm) = 8.09 (d, J = 9.2 Hz, 2H, H7), 7.87 (d, J = 9.2 Hz, 2H, H8), 3.64 (s, 9H, H10), 1.84 (s, 3H, H4), 1.78 (s, 6H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_4 -MeOD, 100 MHz): δ (ppm) = 190.9 (C2, C3), 182.0 (C5), 149.1 (C9), 130.4 (C7), 119.7 (C8), 119.5 (C6), 56.7 (C10), 21.5 (C1, C4).

$^{19}\text{F-NMR}$ (d_4 -MeOD, 470 MHz): δ (ppm) = -76.8.

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3424 (br), 2973 (w), 1680 (w), 1605 (m), 1591 (s), 1410 (vs), 1201 (m), 1059 (m), 864 (w), 701 (m).

HR-MS (ESI, MeOH): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NO}_8\text{Rh}_2$ $[\text{M-BF}_4]^+$: 561.9445, gef.: 561.944.^[319]

***cis*-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_2 - η^3 -(4-trimethylammonium)butanoat-dirhodium(II)-Dichlorid (**99**)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 65 mg *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (0.11 mmol) in 1.5 ml MeOH gelöst und 43 mg Trimethylammoniumbutansäure Chlorid (0.24 mmol, 2.0 eq) und 14 mg Natriummethanolat (0.25 mmol, 2.1 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei 60 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde

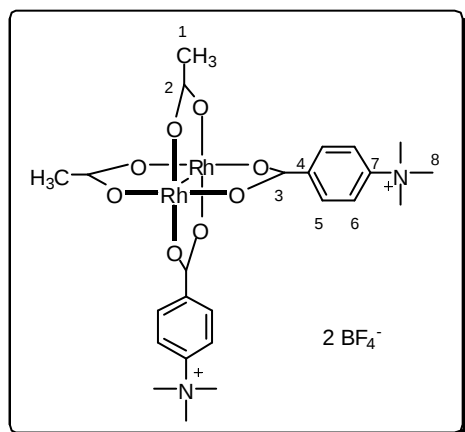
der Rückstand in wenig MeCN/MeOH (10:1) gelöst, über Celite filtriert und mit EtOAc gewaschen. Es wurden 90 mg (63 %) eines blauen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (*d*₄-MeOD, 500 MHz): δ (ppm) = 3.15-3.12 (m, 4H, H₆), 3.10 (s, 18H, H₇), 2.28-2.24 (m, 4H, H₄), 1.95-1.86 (m, 4H, H₅), 1.82 (s, 6H, H₁).

¹³C-NMR (*d*₄-MeOD, 125 MHz): δ (ppm) = 190.9 (C₃), 173.8 (C₂), 65.5 (C₆), 52.2 (C₇), 31.9 (C₄), 21.6 (C₅), 18.4 (C₁).

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3424 (w), 2926 (w), 2855 (w), 1683 (vs), 1587 (s), 1416 (s), 1338 (w), 1205 (s), 1182 (s), 1132 (s), 957 (w), 936 (w), 839 (m), 801 (m), 723 (m), 700 (m).

HR-MS (ESI, MeOH): ber. für C₉H₁₈NO₄Rh [M/2-2Cl]⁺: 307.0288, gef.: 307.029.^[319]

***cis*-Di- μ_2 - η^3 -acetat-di- μ_2 - η^3 -(4-trimethylammonium)benzoat-dirhodium(II) di-Tetrafluoroborat (**100**)**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 84 mg *cis*-Rh₂(OAc)₂(tfa)₂ (**15**) (0.15 mmol) in 2 ml MeOH gelöst und 58 mg Trimethylammoniumbenzoesäure (**96**) (0.11 mmol, 2.0 eq) und 12 mg Natriummethanolat (0.23 mmol, 2.1 eq) hinzugegeben. Die blaue Lösung wurde 12 h bei 50 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in wenig MeCN gelöst und EtOAc hinzugegeben. Der Feststoff wurde

4. EXPERIMENTALTEIL

abfiltriert und mit EtOAc gewaschen. Es wurden 55 mg (57 %) eines violetten Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (*d*₄-MeOD, 400 MHz): δ (ppm) = 8.08 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H, H5), 7.85 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H, H6), 3.61 (s, 18H, H8), 1.82 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (*d*₄-MeOD, 100 MHz): δ (ppm) = 192.8 (C2), 183.9 (C3), 131.6 (C5), 120.9 (C7), 134.3 (C6), 57.7 (C8), 23.3 (C1).

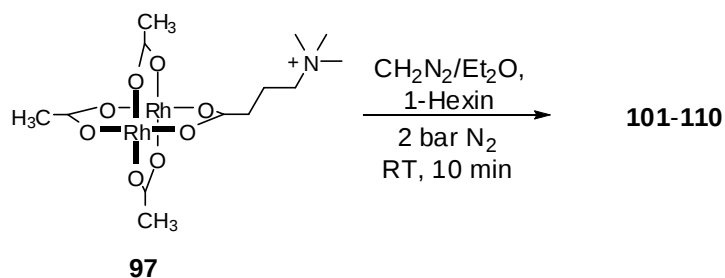
¹⁹F-NMR (*d*₄-MeOD, 470 MHz): δ (ppm) = -76.8.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3535 (br), 2976 (w), 1698 (m), 1674 (m), 1608 (s), 1578 (s), 1474 (m), 1409 (vs), 1307 (w), 1200 (m), 1058 (s), 943 (w), 863 (m), 776 (m), 711 (m).

HR-MS (ESI, MeOH): ber. für C₁₂H₁₉NO₄Rh [M/2-2BF₄]⁺: 341.0132, gef.: 341.013.^[319]

4. 4. 1. Ion/Molekül-Reaktion von **97** mit Diazomethan/Diethylether und 1-Hexin

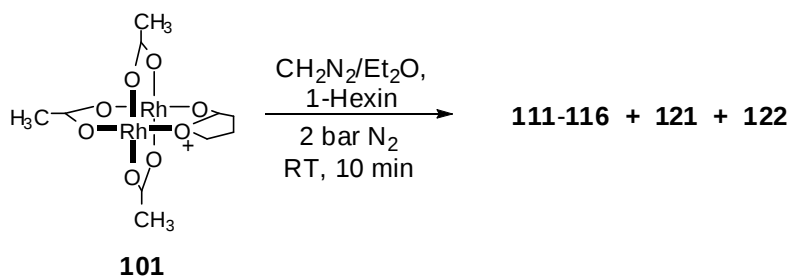
Über eine Spritzenpumpe wurde Rh₂(OAc)₃(O₂C(CH₂)₃NMe₃)⁺Cl⁻ (**97**) gelöst in Methanol (0.9 μM) kontinuierlich in die ESI-Quelle eingeleitet und die in der Gasphase generierten Rh(II)-Ionen in der HCD-Zelle selektiert. Im Autoklaven wurden 2 ml einer 0.3 M Diazomethan/Diethylether-Lösung vorgelegt und mittels eines Stickstoffdrucks (*p* = 2.0 bar) in die HCD-Zelle überführt. Nach etwa 10 min konnten die Addukt-Ionen in der Gasphase detektiert werden. Neben den Addukten von Verbindung **97** wurden auch noch Addukte der Zerfallsfragmente Rh₂(OAc)₃(O₂C(CH₂)₃)⁺ (**101**) und Rh₂(OAc)₃⁺ (**102**) detektiert. Desweiteren wurden 1-Hexin-Addukte der Verbindungen **97** und **101** detektiert.



4. EXPERIMENTALTEIL

HR-ESI-MS:

		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
$[\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NO}_8\text{Rh}_2]^+$	97	527.960	527.9607
$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	101	468.887	468.8872
$[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	102	382.849	382.8504
$[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Rh}_2]^+$	103	323.837	323.8371
$[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NO}_8\text{Rh}_2]^+$	104	541.976	541.9604
$[\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{NO}_8\text{Rh}_2]^+$	105	555.992	555.9920
$[\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{NO}_8\text{Rh}_2]^+$	106	570.008	570.0076
$[\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{NO}_9\text{Rh}_2]^+$	107	602.034	602.0338
$[\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{NO}_9\text{Rh}_2]^+$	108	616.050	616.0495
$[\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{NO}_9\text{Rh}_2]^+$	110	630.065	630.0651
$[\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{NO}_8\text{Rh}_2]^+$	109	624.055	624.0551



HR-ESI-MS:

		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
$[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	101	468.8870	468.8872
$[\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	111	482.9030	482.9028
$[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_9\text{Rh}_2]^+$	112	542.9603	542.9604
$[\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_9\text{Rh}_2]^+$	113	556.9763	556.9765
$[\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_9\text{Rh}_2]^+$	114	570.9924	570.9916
$[\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_{10}\text{Rh}_2]^+$	115	617.0335	617.0335
$[\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{O}_{10}\text{Rh}_2]^+$	116	631.0496	631.0491
$[\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	118	550.9650	550.9654

$[\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{Rh}_2]^+$	119	564.9809	564.9810
---	------------	----------	----------



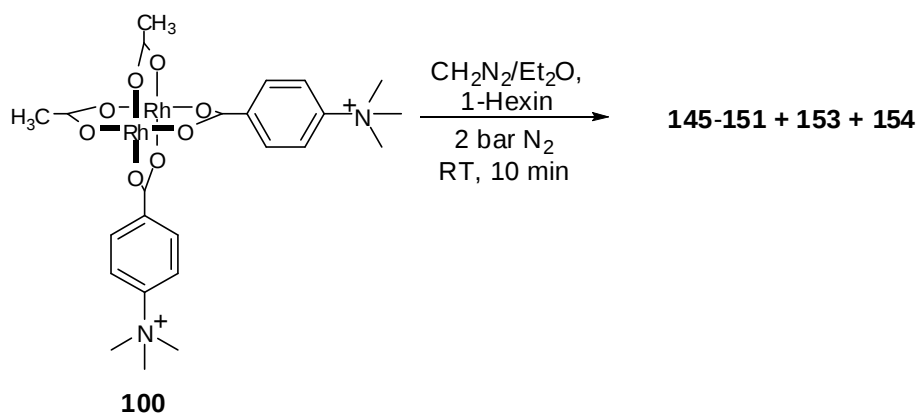
HR-ESI-MS:

		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
$[\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	99	307.0286	307.0288
$[\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	127	314.0370	314.0366
$[\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	138	321.0451	321.0442
$[\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	129	328.0526	328.0520
$[\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_9\text{Rh}_2]^{2+}$	130	344.0653	344.0653
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Rh}_2]^{2+}$	133	381.1019	381.1019
$[\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_9\text{Rh}_2]^{2+}$	131	351.0733	351.0732
$[\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_9\text{Rh}_2]^{2+}$	132	358.0816	358.0813
$[\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	139	355.0754	355.0757
$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	142	362.0837	362.0833
$[\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	141	403.1232	403.1227
$[\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	138	348.0682	348.0679
$[\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	140	389.1073	389.1070
$[\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}_2]^+$	134	160.1335	160.1332

4. 4. 3. Ion/Molekül-Reaktion von **100** mit Diazomethan/Diethylether und 1-Hexin

Über eine Spritzenpumpe wurde *cis*-Rh₂(OAc)₂(O₂CC₆H₄NMe₃)₂²⁺2BF₄⁻ (**100**) gelöst in Methanol (1.5 µM) kontinuierlich in die ESI-Quelle eingeleitet und die in der Gasphase generierten Rh(II)-Ionen in der HCD-Zelle selektiert. Im Autoklaven wurden 2 ml einer 0.3 M Diazomethan/Diethylether-Lösung vorgelegt und mittels eines Stickstoffdrucks (p = 2.0 bar) in die HCD-Zelle überführt. Nach etwa 10 min konnten die Zielkomplexe in der Gasphase detektiert werden. Desweiteren wurden 1-Hexin-Addukte der Verbindung **100** detektiert.

4. EXPERIMENTALTEIL



HR-ESI-MS:

		<i>m/z</i> (gef.)	<i>m/z</i> (ber.)
$[\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	100	341.013	341.0129
$[\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	145	348.021	348.0209
$[\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	146	355.029	355.0288
$[\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	147	362.037	362.0363
$[\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_9\text{Rh}_2]^{2+}$	148	369.044	369.0442
$[\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Rh}_2]^{2+}$	149	378.050	378.0499
$[\text{C}_{29}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Rh}_2]^{2+}$	150	385.057	385.0576
$[\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Rh}_2]^{2+}$	151	392.065	392.0651
$[\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	153	423.091	423.0914
$[\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2]^{2+}$	154	437.107	437.1076
$[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_2]^+$	96	180.102	180.1019
$[\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2]^+$	152	194.118	194.1176

Anhang

5. 1. Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
AcOH	Essigsäure
Ar, Aryl	Aromat
ATR	Attenuated Total Reflectance
ber.	berechnet
BNP	Binaptholphosphat
br	breites Signal
Bu	Butyl
c	cyclo, Konzentration
CI	chemische Ionisation
CID	Collision Induced Dissociation (stoßinduzierte Dissoziation)
cm	Zentimeter
COSY	Correlation Spectroscopy
CV	Cyclovoltammographie
d	Dublett, Tage
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfonamid
DOSP	<i>N</i> -(<i>p</i> -Dodecylphenylsulfonyl)prolinat
DPTI	Diphenyltriflylimidazolidinon
EDA	Ethyldiazoacetat
EDG	Electron Donating Group (elektronenschiebende Gruppe)
EE, EtOAc	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalente
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EWG	Electron Withdrawing Group (elektronenziehende Gruppe)
eV	Elektronenvolt
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
Fc	Ferrocen
FTMS	<i>Fourier</i> -Transform-Massenspektrometrie
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
HCD	Oktapol zur Untersuchung von stoßinduzierte Zerfällen
Hex	Hexan

HMBC	High Performance Liquid Chromatography
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HOMO	High Occupied Molecular Orbital (höchst besetztes Molekülorbital)
HR	High Resolution (Hochauflösung)
Hz	Hertz
<i>i</i>	iso
<i>i_{pa}</i>	anodischer Peakstrom
<i>i_{pc}</i>	kathodischer Peakstrom
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
kat.	katalytisch
konz.	konzentriert
L	Ligand
Lsg.	Lösung
LTQ	Linear Trap Quadrupol (lineare Ionenfalle)
LUMO	Low Unoccupied Molecular Orbital (niedrigst unbesetztes Molekülorbital)
M	Metall, Molmasse, Molarität
m	Multiplett, mittel
max	maximal
mbar	Millibar
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MEPY	Methyl-2-pyrrolidoncarboxylat
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minuten
mL	Milliliter
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
MRFA	Quadro-Peptid zur Kalibrierung (Methionyl–Arginyl–Phenylalanyl–Alaninylacetat·H ₂ O)
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
<i>m/z</i>	Masse-Ladungs-Verhältnis
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
OAc	Acetat
org.	organisch
Ox.	Oxidation
<i>p</i>	para
<i>p</i> -ABSA	<i>para</i> -Acetamidobenzoesulfonsäureazid
Pent	<i>n</i> -Pentan
Ph	Phenyl
pH	pondus Hydrogenii
piv	Pivalonat

ppm	parts per million
Pr	Propyl
PTPA	<i>N</i> -Phthaloyl-(<i>S</i>)-phenylalaninat
py	Pyridin
q	Quartett
QIT	Quadrupol Ion Trap (Quadrupol-Ionenfalle)
R	funktionelle Gruppe, Auflösung
<i>rac</i>	racemisch
R _f	Retentionswert
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, stark
SKT	Skalenteile, Massenspektrometer spezifische Einheit
δ	chemische Verschiebung
<i>t, tert</i>	tertiär
t	Triplett, Zeit
T	Temperatur
tfa	Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
tpa	Triphenylacetat
trop	Tropolonat
TS	Transition State (Übergangszustand)
UV	Ultraviolett
V	Volt
<i>v</i>	Geschwindigkeit
Vis	visuell
vs	sehr stark
w	schwach
z.B.	zum Beispiel

5. 2. Kristallographische Daten

Die Messungen der Verbindung **79** wurden am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin mit einem Siemens *SMART CCD Diffraktometer* (Strahlungsart Mo-K α , Wellenlänge: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Kristalle wurden vor der Messung mit Mineralöl ummantelt und mit einer Glaskapillare auf dem Goniometerkopf montiert. Die Strukturlösung erfolgte in den Fällen durch die direkte Methode (SHELXL-97)^[320], die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F^2 (SHELXS-97). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden in geometrisch optimierte Positionen berechnet und mit einem isotropen Auslenkungsparameter versehen, der dem 1.2- des äquivalenten isotropen Auslenkungsparameters des Wasserstoffatoms tragenden C-Atoms entspricht. Die geometrischen Parameter der Strukturen wurden mit dem Programm DIAMOND bestimmt.^[321]

5. 2. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung **79** (Kristall I)

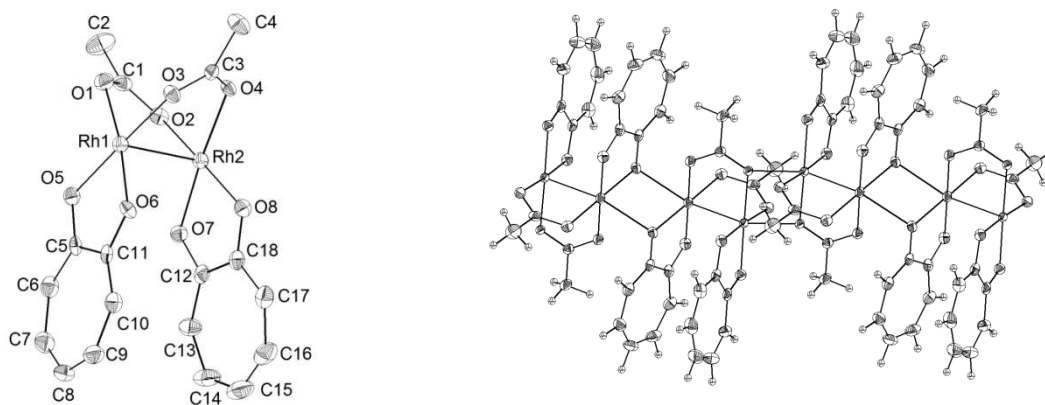


Abbildung 71: Kristallstrukturen von Verbindung **79** (Kristall I).

Table 25: Crystal data and structure refinement for thrun14 (Kristall I)

Identification code	thrun14
Empirical formula	C19 H18 Cl2 O8 Rh2
Formula weight	651.05
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 $\text{\AA}$

5. ANHANG

Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.3718(4) Å α = 112.346(4)° b = 10.5831(5) Å β = 94.175(3)° c = 12.2446(5) Å γ = 113.106(4)°
Volume	1103.76(8) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.959 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.780 mm ⁻¹
F(000)	640
Crystal size	0.16 x 0.09 x 0.03 mm ³
Theta range for data collection	3.24 to 25.00°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	9603
Independent reflections	3886 [R(int) = 0.0265]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9485 and 0.7638
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3886 / 0 / 282
Goodness-of-fit on F ²	0.978
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0530
R indices (all data)	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0554
Largest diff. peak and hole	0.760 and -0.600 e.Å ⁻³

Table 26: Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for thrun14. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	6140(1)	9293(1)	-407(1)	15(1)
Rh(2)	8377(1)	9156(1)	249(1)	13(1)
O(1)	6292(2)	8237(3)	-2131(2)	21(1)
O(2)	7816(2)	7493(2)	-1477(2)	19(1)
O(3)	7528(2)	11338(3)	-335(2)	18(1)
O(4)	9338(2)	10704(2)	-424(2)	15(1)
O(5)	4795(2)	7328(2)	-412(2)	18(1)
O(6)	5751(2)	10157(2)	1234(2)	17(1)
O(7)	7569(2)	7744(2)	1009(2)	18(1)

O(8)	8964(2)	10723(2)	1994(2)	18(1)
C(1)	6978(4)	7447(4)	-2318(3)	20(1)
C(2)	6815(5)	6406(5)	-3601(4)	37(1)
C(3)	8778(3)	11561(4)	-483(3)	16(1)
C(4)	9610(4)	12854(4)	-773(4)	26(1)
C(5)	4543(3)	7497(4)	639(3)	17(1)
C(6)	3802(4)	6176(4)	795(3)	23(1)
C(7)	3325(4)	6009(4)	1787(4)	28(1)
C(8)	3458(4)	7128(4)	2917(4)	28(1)
C(9)	4115(4)	8683(4)	3314(3)	26(1)
C(10)	4848(4)	9553(4)	2742(3)	21(1)
C(11)	5063(3)	9082(4)	1576(3)	15(1)
C(12)	7816(3)	8449(4)	2187(3)	18(1)
C(13)	7328(4)	7542(4)	2806(3)	25(1)
C(14)	7394(4)	7972(5)	4041(4)	36(1)
C(15)	7974(5)	9418(5)	5012(4)	38(1)
C(16)	8654(4)	10810(5)	4978(4)	33(1)
C(17)	8932(4)	11118(4)	3991(3)	26(1)
C(18)	8581(3)	10125(4)	2744(3)	19(1)
Cl(1)	9649(2)	4919(2)	2495(1)	77(1)
Cl(2)	7732(2)	4188(2)	3995(1)	64(1)
C(19)	8041(4)	3558(4)	2532(4)	29(1)

Table 27: Bond lengths [Å] and angles [°] for thrun14.

Rh(1)-O(5)	1.995(2)
Rh(1)-O(6)	2.011(2)
Rh(1)-O(1)	2.030(2)
Rh(1)-O(3)	2.039(2)

5. ANHANG

Rh(1)-Rh(2)	2.4751(3)
Rh(1)-O(6)#1	2.504(2)
Rh(2)-O(7)	1.997(2)
Rh(2)-O(8)	2.002(2)
Rh(2)-O(2)	2.022(2)
Rh(2)-O(4)	2.055(2)
Rh(2)-O(4)#2	2.305(2)
O(1)-C(1)	1.267(4)
O(2)-C(1)	1.271(4)
O(3)-C(3)	1.263(4)
O(4)-C(3)	1.273(4)
O(4)-Rh(2)#2	2.305(2)
O(5)-C(5)	1.292(4)
O(6)-C(11)	1.322(4)
O(6)-Rh(1)#1	2.504(2)
O(7)-C(12)	1.296(4)
O(8)-C(18)	1.304(4)
C(1)-C(2)	1.486(5)
C(3)-C(4)	1.494(4)
C(5)-C(6)	1.401(4)
C(5)-C(11)	1.469(5)
C(6)-C(7)	1.390(5)
C(7)-C(8)	1.391(5)
C(8)-C(9)	1.368(5)
C(9)-C(10)	1.391(5)
C(10)-C(11)	1.389(5)
C(12)-C(13)	1.407(5)
C(12)-C(18)	1.462(5)
C(13)-C(14)	1.391(5)
C(14)-C(15)	1.381(6)

5. ANHANG

C(15)-C(16)	1.381(5)
C(16)-C(17)	1.389(5)
C(17)-C(18)	1.402(5)
Cl(1)-C(19)	1.742(4)
Cl(2)-C(19)	1.760(4)
O(5)-Rh(1)-O(6)	81.20(9)
O(5)-Rh(1)-O(1)	93.57(9)
O(6)-Rh(1)-O(1)	173.45(9)
O(5)-Rh(1)-O(3)	177.97(9)
O(6)-Rh(1)-O(3)	96.88(9)
O(1)-Rh(1)-O(3)	88.40(9)
O(5)-Rh(1)-Rh(2)	94.79(6)
O(6)-Rh(1)-Rh(2)	99.19(6)
O(1)-Rh(1)-Rh(2)	85.11(6)
O(3)-Rh(1)-Rh(2)	84.85(6)
O(5)-Rh(1)-O(6)#1	97.49(8)
O(6)-Rh(1)-O(6)#1	87.15(9)
O(1)-Rh(1)-O(6)#1	89.65(8)
O(3)-Rh(1)-O(6)#1	83.03(8)
Rh(2)-Rh(1)-O(6)#1	166.93(5)
O(7)-Rh(2)-O(8)	81.10(9)
O(7)-Rh(2)-O(2)	96.19(9)
O(8)-Rh(2)-O(2)	176.49(9)
O(7)-Rh(2)-O(4)	175.81(9)
O(8)-Rh(2)-O(4)	95.68(9)
O(2)-Rh(2)-O(4)	86.91(9)
O(7)-Rh(2)-O(4)#2	98.07(8)
O(8)-Rh(2)-O(4)#2	90.79(8)
O(2)-Rh(2)-O(4)#2	87.36(9)

5. ANHANG

O(4)-Rh(2)-O(4)#2	79.22(8)
O(7)-Rh(2)-Rh(1)	98.50(6)
O(8)-Rh(2)-Rh(1)	97.29(6)
O(2)-Rh(2)-Rh(1)	85.30(6)
O(4)-Rh(2)-Rh(1)	84.53(6)
O(4)#2-Rh(2)-Rh(1)	162.50(5)
C(1)-O(1)-Rh(1)	118.8(2)
C(1)-O(2)-Rh(2)	119.1(2)
C(3)-O(3)-Rh(1)	119.7(2)
C(3)-O(4)-Rh(2)	119.38(19)
C(3)-O(4)-Rh(2)#2	136.2(2)
Rh(2)-O(4)-Rh(2)#2	100.78(8)
C(5)-O(5)-Rh(1)	113.3(2)
C(11)-O(6)-Rh(1)	112.22(19)
C(11)-O(6)-Rh(1)#1	106.19(17)
Rh(1)-O(6)-Rh(1)#1	92.85(9)
C(12)-O(7)-Rh(2)	113.6(2)
C(18)-O(8)-Rh(2)	113.4(2)
O(1)-C(1)-O(2)	124.2(3)
O(1)-C(1)-C(2)	118.4(3)
O(2)-C(1)-C(2)	117.3(3)
O(3)-C(3)-O(4)	122.6(3)
O(3)-C(3)-C(4)	118.5(3)
O(4)-C(3)-C(4)	118.9(3)
O(5)-C(5)-C(6)	118.2(3)
O(5)-C(5)-C(11)	116.4(3)
C(6)-C(5)-C(11)	125.5(3)
C(7)-C(6)-C(5)	130.6(4)
C(6)-C(7)-C(8)	129.4(3)
C(9)-C(8)-C(7)	127.2(3)

C(8)-C(9)-C(10)	130.3(4)
C(11)-C(10)-C(9)	129.8(3)
O(6)-C(11)-C(10)	117.6(3)
O(6)-C(11)-C(5)	115.3(3)
C(10)-C(11)-C(5)	127.1(3)
O(7)-C(12)-C(13)	117.5(3)
O(7)-C(12)-C(18)	116.2(3)
C(13)-C(12)-C(18)	126.2(3)
C(14)-C(13)-C(12)	130.2(4)
C(15)-C(14)-C(13)	129.8(4)
C(16)-C(15)-C(14)	127.3(4)
C(15)-C(16)-C(17)	129.6(4)
C(16)-C(17)-C(18)	130.7(4)
O(8)-C(18)-C(17)	118.3(3)
O(8)-C(18)-C(12)	115.7(3)
C(17)-C(18)-C(12)	126.1(3)
Cl(1)-C(19)-Cl(2)	111.0(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z; #2 -x+2,-y+2,-z.

Table 28: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for thrun14. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \dots + 2hka^*b^*U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Rh(1)	12(1)	14(1)	19(1)	7(1)	4(1)	6(1)
Rh(2)	13(1)	13(1)	17(1)	8(1)	5(1)	7(1)
O(1)	23(1)	25(1)	21(1)	12(1)	7(1)	13(1)
O(2)	22(1)	15(1)	20(1)	8(1)	8(1)	10(1)
O(3)	15(1)	18(1)	24(1)	11(1)	7(1)	8(1)
O(4)	12(1)	17(1)	23(1)	13(1)	7(1)	7(1)

5. ANHANG

O(5)	18(1)	15(1)	19(1)	6(1)	4(1)	7(1)
O(6)	15(1)	12(1)	22(1)	7(1)	8(1)	6(1)
O(7)	18(1)	17(1)	18(1)	8(1)	5(1)	8(1)
O(8)	18(1)	16(1)	20(1)	7(1)	5(1)	7(1)
C(1)	24(2)	15(2)	20(2)	10(2)	8(2)	6(2)
C(2)	58(3)	36(2)	21(2)	9(2)	11(2)	29(2)
C(3)	14(2)	18(2)	16(2)	8(2)	1(1)	6(2)
C(4)	25(2)	23(2)	44(3)	24(2)	15(2)	14(2)
C(5)	9(2)	18(2)	21(2)	7(2)	2(2)	5(1)
C(6)	22(2)	17(2)	27(2)	9(2)	1(2)	7(2)
C(7)	25(2)	24(2)	36(3)	19(2)	4(2)	7(2)
C(8)	25(2)	35(2)	28(2)	22(2)	10(2)	10(2)
C(9)	26(2)	34(2)	22(2)	14(2)	9(2)	16(2)
C(10)	20(2)	16(2)	23(2)	6(2)	3(2)	8(2)
C(11)	10(2)	13(2)	18(2)	4(2)	0(1)	5(1)
C(12)	13(2)	25(2)	20(2)	10(2)	3(2)	12(2)
C(13)	31(2)	25(2)	27(2)	16(2)	11(2)	15(2)
C(14)	46(3)	47(3)	31(3)	28(2)	17(2)	26(2)
C(15)	46(3)	59(3)	24(2)	23(2)	15(2)	31(2)
C(16)	36(2)	42(3)	17(2)	6(2)	7(2)	23(2)
C(17)	23(2)	25(2)	25(2)	7(2)	3(2)	10(2)
C(18)	14(2)	21(2)	23(2)	9(2)	3(2)	10(2)
CI(1)	74(1)	40(1)	68(1)	14(1)	30(1)	-11(1)
CI(2)	81(1)	52(1)	45(1)	8(1)	34(1)	28(1)
C(19)	32(2)	20(2)	26(2)	6(2)	2(2)	7(2)

5. 2. 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von Verbindung 79 (Kristall II)

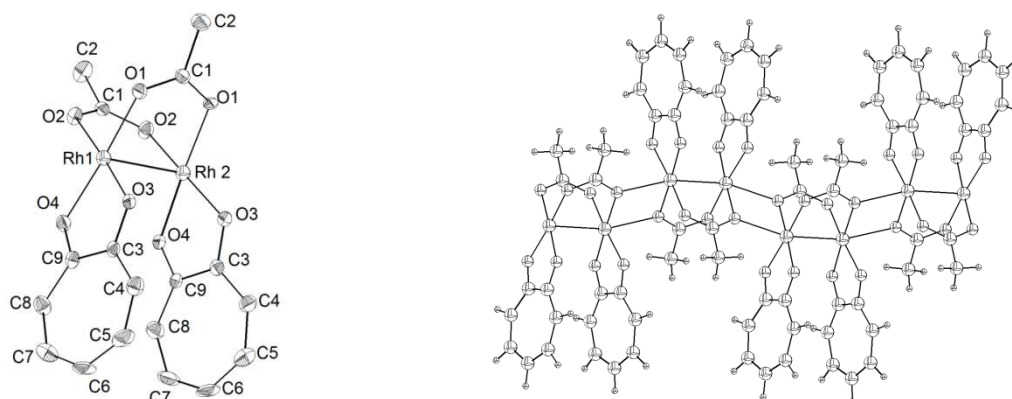


Abbildung 72: Kristallstruktur von Verbindung 79 (Kristall II).

Table 29: Crystal data and structure refinement for thrun15 (Kristall II).

Identification code	thrun15
Empirical formula	C10 H10 Cl2 O4 Rh
Formula weight	367.99
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 14.9433(7) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.8985(6) \text{ Å}$ $\beta = 110.394(6)^\circ$ $c = 9.8606(5) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2472.03(19) \text{ Å}^3$
Z	8
Density (calculated)	1.978 Mg/m^3
Absorption coefficient	1.811 mm^{-1}
F(000)	1448
Crystal size	$0.24 \times 0.04 \times 0.04 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	2.91 to 25.04°
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-21 \leq k \leq 21$, $-11 \leq l \leq 11$
Reflections collected	10126
Independent reflections	2189 [R(int) = 0.0631]
Completeness to $\theta = 25.04^\circ$	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9311 and 0.6703
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2189 / 0 / 155
Goodness-of-fit on F^2	1.057
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0437$, $wR2 = 0.0558$

5. ANHANG

R indices (all data)	R1 = 0.0751, wR2 = 0.0615
Largest diff. peak and hole	0.705 and -0.774 e.Å ⁻³

Table 30: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for thrun15. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	X	y	z	U(eq)
Rh(1)	4697(1)	4411(1)	6150(1)	14(1)
O(1)	4325(2)	4759(2)	3711(3)	17(1)
O(2)	3798(2)	5231(2)	6312(4)	19(1)
O(3)	5470(2)	3584(2)	5758(3)	17(1)
O(4)	3787(2)	3571(2)	5978(3)	16(1)
C(1)	3818(3)	4501(3)	2500(5)	17(1)
C(2)	3210(3)	3820(3)	2451(5)	25(1)
C(3)	5053(3)	2943(3)	5600(5)	15(1)
C(4)	5479(3)	2333(3)	5171(5)	22(1)
C(5)	5259(4)	1583(3)	5077(6)	30(1)
C(6)	4548(4)	1220(3)	5414(6)	31(1)
C(7)	3842(4)	1535(3)	5819(6)	29(1)
C(8)	3664(3)	2279(3)	6001(5)	22(1)
C(9)	4142(3)	2925(3)	5862(5)	16(1)
C(10)	2471(3)	5940(3)	3045(6)	28(1)
Cl(1)	2080(1)	6852(1)	3212(2)	35(1)
Cl(2)	1567(1)	5276(1)	2915(2)	48(1)

Table 31: Bond lengths [$\text{\AA}$] and angles [$^\circ$] for thrun15.

Rh(1)-O(4)	1.995(3)
Rh(1)-O(3)	1.997(3)

5. ANHANG

Rh(1)-O(2)	2.032(3)
Rh(1)-O(1)#1	2.054(3)
Rh(1)-O(1)	2.355(3)
Rh(1)-Rh(1)#2	2.4963(8)
O(1)-C(1)	1.258(5)
O(1)-Rh(1)#1	2.054(3)
O(2)-C(1)#3	1.257(5)
O(3)-C(3)	1.289(5)
O(4)-C(9)	1.293(5)
C(1)-O(2)#4	1.257(5)
C(1)-C(2)	1.510(6)
C(3)-C(4)	1.400(7)
C(3)-C(9)	1.472(6)
C(4)-C(5)	1.377(7)
C(5)-C(6)	1.382(7)
C(6)-C(7)	1.372(7)
C(7)-C(8)	1.383(7)
C(8)-C(9)	1.391(6)
C(10)-Cl(1)	1.761(5)
C(10)-Cl(2)	1.769(5)
O(4)-Rh(1)-O(3)	81.22(12)
O(4)-Rh(1)-O(2)	95.79(12)
O(3)-Rh(1)-O(2)	173.27(13)
O(4)-Rh(1)-O(1)#1	177.12(13)
O(3)-Rh(1)-O(1)#1	95.94(12)
O(2)-Rh(1)-O(1)#1	86.98(12)
O(4)-Rh(1)-O(1)	101.61(11)
O(3)-Rh(1)-O(1)	86.85(12)
O(2)-Rh(1)-O(1)	87.86(13)
O(1)#1-Rh(1)-O(1)	77.68(13)

5. ANHANG

O(4)-Rh(1)-Rh(1)#2	94.21(9)
O(3)-Rh(1)-Rh(1)#2	100.78(9)
O(2)-Rh(1)-Rh(1)#2	85.41(9)
O(1)#1-Rh(1)-Rh(1)#2	86.76(9)
O(1)-Rh(1)-Rh(1)#2	163.35(8)
C(1)-O(1)-Rh(1)#1	120.5(3)
C(1)-O(1)-Rh(1)	136.2(3)
Rh(1)#1-O(1)-Rh(1)	102.32(13)
C(1)#3-O(2)-Rh(1)	123.2(3)
C(3)-O(3)-Rh(1)	113.3(3)
C(9)-O(4)-Rh(1)	113.1(3)
O(2)#4-C(1)-O(1)	123.7(4)
O(2)#4-C(1)-C(2)	117.4(4)
O(1)-C(1)-C(2)	118.9(4)
O(3)-C(3)-C(4)	118.6(4)
O(3)-C(3)-C(9)	115.8(4)
C(4)-C(3)-C(9)	125.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	131.1(5)
C(4)-C(5)-C(6)	128.8(5)
C(7)-C(6)-C(5)	127.7(5)
C(6)-C(7)-C(8)	129.5(5)
C(7)-C(8)-C(9)	131.3(5)
O(4)-C(9)-C(8)	119.5(4)
O(4)-C(9)-C(3)	115.5(4)
C(8)-C(9)-C(3)	125.0(5)
Cl(1)-C(10)-Cl(2)	111.1(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1; #2 -x+1,y,-z+3/2; #3 x,-y+1,z+1/2; #4 x,-y+1,z-1/2.

Table 32: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for thrun15. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \dots + 2hkab^*U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Rh(1)	18(1)	11(1)	13(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)
O(1)	22(2)	15(2)	12(2)	-6(2)	4(2)	-11(2)
O(2)	23(2)	19(2)	15(2)	1(2)	6(2)	5(2)
O(3)	20(2)	17(2)	17(2)	-3(2)	9(2)	-3(2)
O(4)	23(2)	15(2)	15(2)	-1(2)	10(2)	0(2)
C(1)	19(2)	13(3)	23(3)	1(3)	13(2)	2(2)
C(2)	30(3)	25(3)	18(3)	-3(3)	4(2)	-13(3)
C(3)	15(2)	20(3)	10(3)	-1(2)	2(2)	-3(2)
C(4)	22(3)	22(3)	25(3)	-6(3)	11(2)	-4(2)
C(5)	35(3)	23(3)	33(3)	-7(3)	13(3)	2(3)
C(6)	47(4)	8(3)	38(4)	-4(3)	15(3)	1(3)
C(7)	37(3)	16(3)	35(3)	3(3)	13(3)	-9(3)
C(8)	22(3)	23(3)	22(3)	0(3)	8(2)	-4(2)
C(9)	22(3)	16(3)	10(3)	-2(2)	6(2)	-3(2)
C(10)	27(3)	23(3)	37(3)	2(3)	17(3)	6(2)
Cl(1)	39(1)	23(1)	48(1)	-1(1)	21(1)	5(1)
Cl(2)	42(1)	27(1)	71(1)	13(1)	15(1)	-8(1)

5. 3. Literaturverzeichnis

- [1] R. G. Bergman, *Nature* **2007**, 446, 391.
- [2] D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2009**, 110, 624.
- [3] P. Sehnal, R. J. K. Taylor, I. J. S. Fairlamb, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 824.
- [4] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.
- [5] J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359.
- [6] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879.
- [7] A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403.
- [8] V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1731.
- [9] R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2001**, 2437.
- [10] C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J. M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 156.
- [11] M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2471.
- [12] D. Kalyani, N. R. Deprez, L. V. Desai, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7330.
- [13] H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2861.
- [14] *Handbook of C-H Transformations*, (Ed.: G. Dyker), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [15] M. S. Chen, M. C. White, *Science* **2007**, 318, 783.
- [16] A. J. Young, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14090.
- [17] 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.
- [18] S. J. O'Malley, K. L. Tan, A. Watzke, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13496.
- [19] X. Dai, Z. Wan, R. G. Kerr, H. M. L. Davies, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 1895.
- [20] A. Hinman, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11510.
- [21] B. D. Dangel, K. Godula, S. W. Youn, B. Sezen, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11856.
- [22] H. M. L. Davies, J. R. Manning, *Nature* **2008**, 451, 417.
- [23] J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1013.
- [24] B. J. Li, S. D. Yang, Z. J. Shi, *Synlett* **2008**, 949.
- [25] Y. J. Park, J. W. Park, C. H. Jun, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 222.
- [26] J. M. Joo, B. B. Toure, D. Sames, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4911.
- [27] H. M. L. Davies, A. R. Dick, *Top. Curr. Chem.* **2010**, 292, 303.
- [28] B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154.
- [29] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, 417, 507.
- [30] R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 789.
- [31] F. Kakiuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1077.
- [32] M. P. Doyle, M. A. McKervy, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds: From Cyclopropanes to Ylides*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [33] F. Z. Dorwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1990**.
- [34] M. Regitz, G. Maas, *Aliphatic Diazo Compounds - Properties and Synthesis*, Academic Press, New York, **1986**.
- [35] T. Ye, M. A. McKervy, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1091.
- [36] H. M. L. Davies, E. G. Antoulinakis, *Org. React.* **2001**, 57, 1.
- [37] V. F. Ferreira, L. O. R. Pereira, M. de Souza, A. C. Cunha, *Quim. Nova* **2001**, 24, 540.
- [38] G. Maas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8186.

- [39] G. A. Sulikowski, K. L. Cha, M. M. Sulikowski, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3145.
- [40] *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* (Ed.: P. A. Evans), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [41] Y. Liang, H. Zhou, Z.-X. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17783.
- [42] C. Ozen, N. S. Tuzun, *Organometallics* **2008**, *27*, 4600.
- [43] W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1088.
- [44] G. Maas, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 183.
- [45] A. Caballero, A. Prieto, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1137.
- [46] Z.-J. Xu, R. Fang, C. Zhao, J.-S. Huang, G.-Y. Li, N. Zhu, C.-M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4405.
- [47] R. Paulissen, H. Reimlinger, E. Hayez, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 2233.
- [48] I. I. Chernyaev, E. V. Shenderetskaya, A. A. Karyagina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1960**, *5*, 559.
- [49] H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861.
- [50] M. P. Doyle, M. N. Protopopova, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7919.
- [51] H. Pellissier, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7041.
- [52] B. Morandi, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4294.
- [53] D. Marcoux, V. N. G. Lindsay, A. B. Charette, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 910.
- [54] M. N. Protopopova, M. P. Doyle, P. Muller, D. Ene, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2755.
- [55] H. M. L. Davies, G. H. Lee, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1233.
- [56] Y. Lou, T. P. Remarchuk, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14223.
- [57] P. Panne, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 22.
- [58] Y. Lou, M. Horikawa, R. A. Kloster, N. A. Hawryluk, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8916.
- [59] J. Hansen, H. M. L. Davies, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 545.
- [60] H. M. L. Davies, Ø. Loe, *Synthesis* **2004**, 2595.
- [61] M. P. Doyle, M. A. McKerver, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley: New York, **1998**.
- [62] M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 704.
- [63] M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9253.
- [64] C. N. Slattey, A. Ford, A. R. Maguire, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6681.
- [65] A. Padwa, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1357.
- [66] R. Sambasivan, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9289.
- [67] 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.
- [68] S. Kitagaki, M. Kinoshita, M. Takeba, M. Anada, S. Hashimoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 3855.
- [69] H. M. L. Davies, T. Hansen, J. Rutberg, P. R. Bruzinski, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1741.
- [70] H. Saito, T. Uchiyama, M. Miyake, M. Anada, S. Hashimoto, T. Takabatake, S. Miyairi, *Heterocycles* **2010**, *81*, 1149.
- [71] M. A. Honey, A. J. Blake, I. B. Campbell, B. D. Judkins, C. J. Moody, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 8995.
- [72] K. Yamazaki, Y. Kondo, *Chem. Comm.* **2002**, 210.
- [73] J. R. Davies, P. D. Kane, C. J. Moody, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3967.

- [74] K. E. Bashford, A. L. Cooper, P. D. Kane, C. J. Moody, S. Muthusamy, E. Swann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1672.
- [75] H. Saito, R. Iwai, T. Uchiyama, M. Miyake, S. Miyairi, *Chem. Pharm. Bull.* **2010**, 58, 872.
- [76] Z. Li, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 132, 396.
- [77] P. Albert, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1357.
- [78] A. Padwa, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5533.
- [79] G. Mehta, S. Muthusamy, *Tetrahedron* **2002**, 58, 9477.
- [80] N. Shimada, T. Hanari, Y. Kurosaki, K. Takeda, M. Anada, H. Nambu, M. Shiro, S. I. Hashimoto, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6039.
- [81] O. Anaç, F. S. Güngör, *Tetrahedron* **2010**, 66, 5931.
- [82] C. J. Moody, S. Miah, A. M. Z. Slawin, D. J. Mansfield, I. C. Richards, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 4067.
- [83] B. Frey, A. P. Wells, D. H. Rogers, L. N. Mander, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1914.
- [84] C. P. Park, A. Nagle, C. H. Yoon, C. Chen, K. W. Jung, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6231.
- [85] 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.
- [86] L. F. R. Gomes, A. F. Trindade, N. R. Candeias, P. M. P. Gois, C. A. M. Afonso, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 7372.
- [87] P. Gois, A. Trindade, L. Veiros, V. André, M. Duarte, C. Afonso, S. Caddick, F. Cloke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5750.
- [88] 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.
- [89] A. F. Trindade, V. André, M. T. Duarte, L. F. Veiros, P. M. P. Gois, C. A. M. Afonso, *Tetrahedron* **2010**, 66, 8494.
- [90] Q. Ma, Y. Ma, X. Liu, W. Duan, B. Qu, C. Song, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, 21, 292.
- [91] R. Breslow, S. H. Gellman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1400.
- [92] R. Breslow, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6728.
- [93] F. Collet, R. H. Dodd, P. Dauban, *Chem. Comm.* **2009**, 5061.
- [94] K. W. Fiori, C. G. Espino, B. H. Brodsky, J. Du Bois, *Tetrahedron* **2009**, 65, 3042.
- [95] M. Kim, J. V. Mulcahy, C. G. Espino, J. Du Bois, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1073.
- [96] C. G. Espino, J. DuBois, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 598.
- [97] C. G. Espino, K. W. Fiori, M. Kim, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15378.
- [98] C. G. Espino, P. M. Wehn, J. Chow, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6935.
- [99] A. Nörder, P. Herrmann, E. Herdtweck, T. Bach, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3690.
- [100] J. Calveras, Y. Nagai, I. Sultana, Y. Ueda, T. Higashi, M. Shoji, T. Sugai, *Tetrahedron* **2010**, 66, 4284.
- [101] S. Kang, H.-K. Lee, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 237.
- [102] E. C. McLaughlin, H. Choi, K. Wang, G. Chiou, M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **2008**, 74, 730.
- [103] H. Choi, M. P. Doyle, *Org. Lett.* **2007**, 9, 5349.
- [104] A. J. Catino, R. E. Forslund, M. P. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13622.
- [105] X. Wang, Z. Li, M. P. Doyle, *Chem. Comm.* **2009**, 5612.
- [106] Y. Watanabe, T. Washio, N. Shimada, M. Anada, S. Hashimoto, *Chem. Comm.* **2010**, 7294.
- [107] T. Washio, R. Yamaguchi, T. Abe, H. Nambu, M. Anada, S. Hashimoto, *Tetrahedron* **2007**, 63, 12037.
- [108] M. P. Doyle, I. M. Phillips, W. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5366.

- [109] M. Anada, T. Washio, N. Shimada, S. Kitagaki, M. Nakajima, M. Shiro, S. Hashimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2665.
- [110] C. V. Galliford, K. A. Scheidt, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1811.
- [111] Y. Qian, X. Xu, L. Jiang, D. Prajapati, W. Hu, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7483.
- [112] Y. Wang, Y. Zhu, Z. Chen, A. Mi, W. Hu, M. P. Doyle, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3923.
- [113] H. T. Bonge, T. Hansen, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 57.
- [114] J. S. Clark, C. A. Baxter, A. G. Dossetter, S. Poigny, J. L. Castro, W. G. Whittingham, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1040.
- [115] T. Kan, Y. Kawamoto, T. Asakawa, T. Furuta, T. Fukuyama, *Org. Lett.* **2007**, *10*, 169.
- [116] G. Pattenden, A. J. Blake, L. Constandinos, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1913.
- [117] W.-J. Liu, Z.-L. Chen, Z.-Y. Chen, W.-H. Hu, *Tetrahedron Asym.* **2005**, *16*, 1693.
- [118] D. B. Freeman, A. A. Holubec, M. W. Weiss, J. A. Dixon, A. Kakefuda, M. Ohtsuka, M. Inoue, R. G. Vaswani, H. Ohki, B. D. Doan, S. E. Reisman, B. M. Stoltz, J. J. Day, R. N. Tao, N. A. Dieterich, J. L. Wood, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6647.
- [119] Y. Lian, L. C. Miller, S. Born, R. Sarpong, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12422.
- [120] J. A. Ashenhurst, L. Isakovic, J. L. Gleason, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 368.
- [121] K. C. Nicolaou, H. Ding, J.-A. Richard, D. Y. K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3815.
- [122] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, S. S. Iyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1483.
- [123] E. Nakamura, N. Yoshikai, M. Yamanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7181.
- [124] A. Padwa, D. J. Austin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1797.
- [125] H. Mayr, A. R. Ofial, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1844.
- [126] M. Kennedy, M. A. McKerver, A. R. Maguire, G. H. P. Roos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 361.
- [127] S.-i. Hashimoto, N. Watanabe, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5173.
- [128] M. P. Doyle, *Aldrichimica Acta* **1996**, *29*, 3.
- [129] M. C. Pirrung, J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5987.
- [130] J. L. Bear, J. Kitchens, M. R. Willocott, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 3479.
- [131] F. Barcelo, F. A. Cotton, P. Lahuerta, R. Llusar, M. Sanau, W. Schwotzer, M. A. Ubeda, *Organometallics* **1986**, *5*, 808.
- [132] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, D. A. Tocher, J. H. Tocher, *Organometallics* **1985**, *4*, 8.
- [133] F. A. Cotton, F. Barcelo, P. Lahuerta, R. Llusar, J. Paya, M. A. Ubeda, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1010.
- [134] M. Barberis, J. Perez-Prieto, K. Herbst, P. Lahuerta, *Organometallics* **2002**, *21*, 1667.
- [135] C. Escuderoa, J. Pérez-Prieto, S.-E. Stiriba, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1974.
- [136] S. Heylen, J. A. Martens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7629.
- [137] J. Esteban, J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, M. Moragues, J. Soto, F. Sancenón, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4934.
- [138] N. McCarthy, M. A. McKerver, T. Ye, M. McCann, E. Murphy, M. P. Doyle, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5983.
- [139] Y. Lou, T. P. Remarchuk, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14223.
- [140] R. A. Weatherhead-Kloster, E. J. Corey, *Org. Lett.* **2005**, *8*, 171.
- [141] J. Bickley, R. Bonar-Law, T. McGrath, N. Singh, A. Steiner, *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 425.
- [142] J. J. G. Norman, H. J. Kolari, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 791.
- [143] L. Natkaniec, F. P. Pruchnik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3261.
- [144] S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neumann, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 960.

- [145] P. Lahuerta, M. A. Ubeda, J. Paya, S. Garcia-Granda, F. Gomez-Beltran, A. Anillo, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *205*, 91.
- [146] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [147] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.
- [148] R. N. Adams, *Electrochemistry at Solide Electrodes*, M. Dekker, New York, **1969**.
- [149] K. Das, K. M. Kadish, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 930.
- [150] J. Shorter, *Chemie in unserer Zeit* **1985**, *19*, 197.
- [151] 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.
- [152] H. J. Callot, F. Metz, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4495.
- [153] S.-i. Hashimoto, N. Watanabe, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2709.
- [154] H. Brunner, H. Kluschanzoff, K. Wutz, *Bull. Chem. Soc. Belg.* **1989**, *98*, 63.
- [155] D. F. Taber, S. C. Malcolm, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3717.
- [156] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 323.
- [157] H. Heydt, *Science of Synthesis*, Thieme, **2004**.
- [158] H. M. L. Davies, J. W. R. Cantrell, K. R. Romines, J. S. Baum, *Org. Synth.* **1992**, *70*, 93.
- [159] H. M. L. Davies, R. J. Townsend, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6595.
- [160] C. A. Merlic, A. L. Zechman, *Synthesis* **2003**, *8*, 1137.
- [161] A. G. H. Wee, B. Liu, L. Zhang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4404.
- [162] 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.
- [163] M. P. Doyle, *Metal carbene reactions from dirhodium(II) catalysts*, Vol. 13, Springer-Verlag Berlin, Berlin, **2004**.
- [164] H. M. L. Davies, J. R. Denton, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3061.
- [165] V. N. G. Lindsay, W. Lin, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16383.
- [166] P. Panne, A. DeAngelis, J. M. Fox, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2987.
- [167] F. Estevan, P. Lahuerta, J. Lloret, M. Sanau, M. A. Ubeda, J. Vila, *Chem. Comm.* **2004**, 2408.
- [168] J. Pérez-Prieto, S.-E. Stiriba, E. Moreno, P. Lahuerta, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 787.
- [169] H. M. L. Davies, J. R. Manning, *Nature* **2008**, *451*, 417.
- [170] D. F. Taber, R. E. Ruckle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7686.
- [171] M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514.
- [172] Y. Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2431.
- [173] M. P. Doyle, Simon B. Davies, W. Hu, *Chem. Comm.* **2000**, 867.
- [174] M. P. Doyle, J. P. Morgan, J. C. Fettingier, P. Y. Zavalij, J. T. Colyer, D. J. Timmons, M. D. Carducci, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5291.
- [175] M. P. Doyle, D. J. Timmons, J. S. Tumonis, H.-M. Gau, E. C. Blossey, *Organometallics* **2002**, *21*, 1747.
- [176] H. M. L. Davies, S. A. Panaro, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4871.
- [177] F. Estevan, J. Lloret, M. Sanaú, M. A. Úbeda, *Organometallics* **2006**, *25*, 4977.
- [178] J. Lloret, M. Stern, F. Estevan, M. Sanaú, M. A. Úbeda, *Organometallics* **2008**, *27*, 850.
- [179] P. Pelphrey, J. Hansen, H. M. L. Davies, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 254.
- [180] H. M. L. Davies, G. H. Lee, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1233.
- [181] J. R. Denton, K. Cheng, H. M. L. Davies, *Chem. Comm.* **2008**, 1238.
- [182] D. T. Nowlan, T. M. Gregg, H. M. L. Davies, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15902.

- [183] H. T. Bonge, T. Hansen, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5378.
- [184] M. P. Doyle, Q.-L. Zhou, C. Charnsangavej, M. A. Longoria, M. A. McKerverey, C. F. García, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4129.
- [185] A. DeAngelis, O. Dmitrenko, G. P. A. Yap, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7230.
- [186] J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, M. Roldan, *Org. Lett.* **2007**, 9, 731.
- [187] H. M. L. Davies, T. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9075.
- [188] H. M. L. Davies, T. Hansen, M. R. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3063.
- [189] R. W. Hoffmann, *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, Thieme, **1976**.
- [190] F. A. Carroll, *Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 6th ed., Brooks Cole Pub Co, **1998**.
- [191] J. W. Cook, J. D. Loudon, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1951**, 5, 99.
- [192] P. L. Pauson, *Chem. Rev.* **1955**, 55, 9.
- [193] Y. Sakata, S. Hiraoka, M. Shionoya, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3318.
- [194] P. F. Liguori, A. Valentini, M. Palma, A. Bellusci, S. Bernardini, M. Ghedini, M. L. Panno, C. Pettinari, F. Marchetti, A. Crispini, D. Pucci, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4205.
- [195] J. Zhang, P. D. Badger, S. J. Geib, S. Petoud, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6473.
- [196] A. Jakob, H. Schmidt, B. Walfort, G. Rheinwald, S. Frühauf, S. Schulz, T. Gessner, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1079.
- [197] E. L. Muetterties, C. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4706.
- [198] M. Valderrama, R. Horacio, *Transition Met. Chem.* **1981**, 6, 221.
- [199] G. Steyl, *Polyhedron* **2007**, 26, 5324.
- [200] R. Crous, M. Datt, D. Foster, L. Bennie, C. Steenkamp, J. Huyser, L. Kirsten, G. Steyl, A. Roodt, *Dalton Trans.* **2005**, 1108.
- [201] M. Valderrama, L. A. Oro, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 1044.
- [202] F. Pruchnik, D. Dus, *J. Inorg. Biochem.* **1996**, 61, 55.
- [203] E. Galdecka, Z. Galdecki, F. P. Pruchnik, P. Jakimowicz, *Transition Met. Chem.* **2000**, 25, 315.
- [204] M. Bien, F. P. Pruchnik, A. Seniuk, T. M. Lachowicz, P. Jakimowicz, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, 73, 49.
- [205] L. E. Joyce, J. D. Aguirre, A. M. Angeles-Boza, A. Chouai, P. K. L. Fu, K. R. Dunbar, C. Turro, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5371.
- [206] J. D. Aguirre, A. M. Angeles-Boza, A. Chouai, C. Turro, J.-P. Pellois, K. R. Dunbar, *Dalton Trans.* **2009**, 10806.
- [207] C. A. Crawford, J. H. Matonic, W. E. Streib, J. C. Huffman, K. R. Dunbar, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3125.
- [208] C. A. Crawford, J. H. Matonic, J. C. Huffman, K. Folting, K. R. Dunbar, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2361.
- [209] H. T. Chifotides, J. S. Hess, A. M. Angeles-Boza, J. R. Galan-Mascaros, K. Sorasaene, K. R. Dunbar, *Dalton Trans.* **2003**, 4426.
- [210] J. D. Aguirre, A. M. Angeles-Boza, A. Chouai, J. P. Pellois, C. Turro, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11353.
- [211] M. Cwikowska, F. P. Pruchnik, R. Starosta, H. Chojnacki, A. Wilczok, S. Ulaszewski, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 2401.
- [212] M. Baya, P. Soulounganga, E. Gelhaye, P. Gérardin, *Pest Manage. Sci.* **2001**, 57, 833.
- [213] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, **1993**.
- [214] J. M. Casas, R. H. Cayton, M. H. Chisholm, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 358.

- [215] V. M. Miskowski, W. P. Schaefer, B. S. Sadeghi, B. D. Santarsiero, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1154.
- [216] H. Nambu, M. Hikime, J. Krishnamurthi, M. Kamiya, N. Shimada, S. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3675.
- [217] H. Suga, S. Higuchi, M. Ohtsuka, D. Ishimoto, T. Arikawa, Y. Hashimoto, S. Misawa, T. Tsuchida, A. Kakehi, T. Baba, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3070.
- [218] S. Kitagaki, M. Anada, O. Kataoka, K. Matsuno, C. Umeda, N. Watanabe, S. I. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1417.
- [219] T. Hideyuki, S. Naoyuki, A. Takumi, A. Masahiro, N. Makoto, N. Seiichi, N. Hisanori, H. Shunichi, *Adv. Synth. Cat.* **2007**, *349*, 521.
- [220] A. M. Angeles-Boza, H. T. Chifotides, J. D. Aguirre, A. Chouai, P. K. L. Fu, K. R. Dunbar, C. Turro, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 6841.
- [221] K. Sorasaene, J. R. Galan-Mascaros, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 661.
- [222] R. F. M. Frade, N. R. Candeias, C. M. M. Duarte, V. André, M. T. Duarte, P. M. P. Gois, C. A. M. Afonso, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 3413.
- [223] J. D. Aguirre, D. A. Lutterman, A. M. Angeles-Boza, K. R. Dunbar, C. Turro, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7494.
- [224] W. F. Libby, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 225.
- [225] S. A. McLuckey, J. L. Stephenson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, *17*, 369.
- [226] G. E. Reid, S. A. McLuckey, *J. Mass Spectrom.* **2002**, *37*, 663.
- [227] Y. Xia, S. A. McLuckey, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2008**, *19*, 173.
- [228] T.-Y. Huang, J. F. Emory, R. A. J. O'Hair, S. A. McLuckey, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 7387.
- [229] R. Zenobi, R. Knochenmuss, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, *17*, 337.
- [230] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1973.
- [231] S. Gronert, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 329.
- [232] N. M. Nibbering, *Mass Spectrom. Rev.* **2006**, *25*, 962.
- [233] N. M. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 27.
- [234] A. K. Shukla, J. H. Futrell, *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 1069.
- [235] R. N. Hayes, M. L. Gross, *Methods Enzymol.* **1990**, *193*, 237.
- [236] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240.
- [237] J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *43*, 3871.
- [238] K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3860.
- [239] P. Kebarle, U. H. Verkerk, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 898.
- [240] <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/esi>.
- [241] Z. Takats, J. M. Wiseman, B. Gologan, R. G. Cooks, *Science* **2004**, *306*, 471.
- [242] J. A. Loo, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 175.
- [243] E. Nordhoff, F. Kirpekar, P. Roepstorff, *Mass Spectrom. Rev.* **1996**, *15*, 67.
- [244] Z. Meng, T. A. Simmons-Willis, P. A. Limbach, *Biomol. Eng.* **2004**, *21*, 1.
- [245] M. T. Rodgers, P. B. Armentrout, *Mass Spectrom. Rev.* **2000**, *19*, 215.
- [246] R. M. Moision, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys. A* **2006**, *110*, 3933.
- [247] L. Operti, R. Rabezzana, *Mass Spectrom. Rev.* **2006**, *25*, 483.
- [248] E. de Hoffmann, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 129.
- [249] R. E. March, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 961.
- [250] <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/cid>.
- [251] D. J. Douglas, A. J. Frank, D. Mao, *Mass Spectrom. Rev.* **2005**, *24*, 1.
- [252] Q. Hu, R. J. Noll, H. Li, A. Makarov, M. Hardman, R. Graham Cooks, *J. Mass Spectrom.* **2005**, *40*, 430.

- [253] A. Makarov, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1156.
- [254] K. H. Kingdon, *Phys. Rev.* **1923**, 21, 408.
- [255] A. Makarov, *Proceedings of the 54th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Applied Topics*, Seattle, USA, **2006**.
- [256] *Reactive Intermediates*, (Ed.: L. S. Santos), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [257] M. Speranza, C. Sparapani, *Radiochim. Acta* **1981**, 28, 87.
- [258] M. N. Eberlin, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9226.
- [259] C. L. Johlman, C. F. Ijames, C. L. Wilkins, T. H. Morton, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2628.
- [260] L. W. Castle, R. N. Hayes, M. L. Gross, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1990**, 2, 267.
- [261] J. C. Sheldon, J. H. Bowie, S. Dua, J. D. Smith, R. A. J. O'Hair, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3931.
- [262] R. N. McDonald, A. K. Chowdhury, D. W. Setser, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6491.
- [263] H. Van der Wel, N. M. Nibbering, E. E. Kingston, J. H. Beynon, *Org. Mass Spectrom.* **1985**, 20, 535.
- [264] S. Hammerum, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 157.
- [265] G. W. Adams, J. H. Bowie, R. N. Hayes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1991**, 5, 689.
- [266] M. D. Rozeboom, J. P. Kiplinger, J. E. Bartmess, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1025.
- [267] A. T. Lebedev, R. N. Hayes, J. H. Bowie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1991**, 8, 1127.
- [268] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 139.
- [269] D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, 105, 18114.
- [270] P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2832.
- [271] F. Q. Wang, G. N. Khairallah, G. A. Koutsantonis, C. M. Williams, D. L. Callahan, R. A. J. O'Hair, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 4132.
- [272] F. Q. Wang, G. N. Khairallah, R. A. J. O'Hair, *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, 283, 17.
- [273] L. S. Santos, L. Knaack, J. O. Metzger, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, 246, 84.
- [274] S. Fürmeier, J. Griep-Raming, A. Hayen, J. O. Metzger, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5545.
- [275] Y.-M. Chen, D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7815.
- [276] B. L. Tjelta, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9652.
- [277] P. B. Armentrout, *Organometallics* **2007**, 26, 5486.
- [278] L. Operti, R. Rabazzana, *Mass Spectrom. Rev.* **2003**, 22, 407.
- [279] P. Wang, J. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3296.
- [280] M. C. Pirrung, A. T. Morehead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8991.
- [281] J. Wang, B. Chen, J. Bao, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1853.
- [282] Y. Landais, L. Parra-Rapado, D. Planchenault, V. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 229.
- [283] H. M. L. Davies, Q. Jin, P. Ren, A. Y. Kovalevsky, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4165.
- [284] Z. Liu, J. Liu, *Cen. Eur. J. Chem.* **2010**, 8, 223.
- [285] Z. F. Liu, X. F. Yue, Q. Wei, K. L. Han, *Chin. Chem. Lett.* **2007**, 18, 107.
- [286] A. Padwa, J. P. Snyder, E. A. Curtis, S. M. Sheehan, K. J. Worsencroft, C. O. Kappe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8155.
- [287] S. M. Sheehan, A. Padwa, J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 949.
- [288] H. T. Bonge, T. Hansen, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5298.
- [289] H. T. Bonge, M. Kaboli, T. Hansen, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5375.
- [290] H. T. Bonge, T. Hansen, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2309.
- [291] L. Fiebig, *Massenspektrometrische Untersuchung homogener Übergangsmetall-Katalysatoren in der Gasphase*, Diplomarbeit Universität zu Köln, **2010**.
- [292] *Thermo Fischer Scientific, LTQ Orbitrap XL - Hardware Manual*, Waltham, USA, **2007**.
- [293] R. K. S. Mehta, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **1985**, 24, 1239.

- [294] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, S.-E. Stiriba, *Organometallics* **2000**, *19*, 1402.
- [295] A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5743.
- [296] G. Pimblett, C. D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1257.
- [297] X. Lin, C. Zhao, C. M. Che, Z. Ke, D. Phillips, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1101.
- [298] A. M. Bond, K. B. Oldham, G. A. Snook, *Z. Elektrochem.* **1960**, *64*, 483.
- [299] M. J. Frisch, H. B. S. G. W. Trucks, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision A.1; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [300] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [301] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [302] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [303] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chem. Acc.* **1990**, *77*, 123.
- [304] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5852.
- [305] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124101.
- [306] G. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- [307] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- [308] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161.
- [309] M. Moini, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1994**, *8*, 711.
- [310] P. Legzdins, R. W. Mitchell, G. L. Rempel, J. D. Ruddick, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3322.
- [311] J. Telser, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2599.
- [312] J. Pietruszka, A. Witt, *Synthesis* **2006**, *24*, 4266.
- [313] D. C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiya, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4179.
- [314] W. D. Kerber, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3379.
- [315] C. Heiss, E. Marzi, M. Schlosser, *Eur. J. Org. Chem* **2003**, 4625.
- [316] U. Bojic, M. M. A. Elmazar, R.-S. Hauck, H. Nau, *Chem. Res Toxicol.* **1996**, *9*, 866.
- [317] G. Shang, D. Liu, S. Allen, Q. Yang, X. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7780.
- [318] A. Alberola, L. Calvo, A. Gonzalez-Ortega, A. P. Encabo, M. C. Sanudo, *Synthesis* **2001**, *43*, 1941.
- [319] Die Spektren wurden an dem *LTQ Orbitrap XL Hybrid FTMS* der Firma *Thermo Scientific* an der Universität zu Köln aufgenommen.
- [320] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Programm for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.
- [321] *DIAMOND-Visual Crystal Structure Information Systems* **1999**, *32*, 1032.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation ohne sonstige Hilfe selbständig von mir verfasst wurde und keine anderen als die in der Dissertation aufgeführten Hilfsmittel und Quellen benutzt wurden. Die wörtlich oder dem Sinn nach anderen Werken entnommenen Stellen wurden von mir kenntlich gemacht. Die Dissertation wurde weder in ihrer gegenwärtigen, noch in einer anderen Fassung, in einer weiteren in- oder ausländischen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegt. Die Arbeit wurde abgesehen von den angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht und ich beabsichtige auch keine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens vorzunehmen.

(Frauke Thrun)

