

IBIOX
EINE NEUE KLASSE VON CARBENLIGANDEN FÜR
KREUZKUPPLUNGEN

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund

vorgelegt von
Ansgar Gereon Altenhoff
aus Essen

Dortmund
2005

1. Berichterstatter: Prof. Fürstner
2. Berichterstatter: Prof. Krause

Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2006

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Frank Glorius und Prof. Dr. Alois Fürstner am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, in der Zeit von Januar 2002 bis Januar 2005.

FÜR MUTTI UND VATI

„Alles, was am Ende zählt, sind Taten.“

(Alexander der Große)

1	EINLEITUNG	11
1.1	FORTSCHRITT DURCH METHODOLOGIE	11
1.2	METHODOLOGIE UND KREUZKUPPLUNGSREAKTIONEN	11
1.3	KREUZKUPPLUNGSREAKTIONEN UND LIGANDEN	13
1.4	ZIELSETZUNG - NEUE LIGANDEN - NEUE REAKTIVITÄTEN	15
2	ENANTIOSELEKTIVE ALPHA-ARYLIERUNG: ERSTER EINSATZ DER IBIOX-LIGANDEN	17
2.1	CHIRALE NHCs - KONZEPTE	17
2.2	CHIRALE, VON BIOXAZOLINEN ABGELEITETE CARBENLIGANDEN	19
2.3	ALPHA-ARYLIERUNG - ERGEBNISSE	21
3	BENZOXAZOLE - KUPFERKATALYSIERTE SYNTHESE	25
3.1	MOTIVATION	25
3.2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	27
3.3	AUSBLICK	32
4	SUZUKI-MIYAUURA-REAKTION – NEUE LIGANDEN	34
4.1	GRENZEN UND IDEEN	34
4.2	IBIOX6 – EIN LIGAND MIT FLEXIBLEN STERISCHEN ANSPRUCH	36
4.3	RESULTATE UND DISKUSSION	38
5	ERWEITERUNG DER IBIOX-FAMILIE	44
5.1	SYNTHESE DER NEUEN LIGANDEN	44
5.2	DIE NEUEN IBIOX-LIGANDEN - EIGENSCHAFTEN	47
5.3	VERGLEICH DER LIGANDEN IN IHRER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT	52
5.4	ERREICHTES UND ZUKÜNFTIGES	59
6	SONOGASHIRA-REAKTION	61
6.1	ENTWICKLUNG DER SONOGASHIRA-REAKTION	61
6.2	MOTIVATION	66
6.3	LIGANDENEIGENSCHAFTEN – MECHANISTISCHE ASPEKTE	66
6.4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	73
6.5	SCHLUSSFOLGERUNGEN	83
7	ZUSAMMENFASSUNG	84
8	EXPERIMENTELLER TEIL	88
8.1	ALLGEMEINE BEMERKUNGEN	88
8.2	ALPHA-ARYLIERUNG	90
8.2.1	<i>Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Oxindolen aus 2-Bromaniliden</i>	90
8.3	BENZOXAZOLE	95
8.3.1	<i>Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Benzoxazolen aus 2-Brombenzamid</i>	95
8.3.2	<i>Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Benzoxazolen aus Dihaloaromaten und Amiden</i>	96
8.4	IBIOX-LIGANDENSYNTHESE	101
8.4.1	<i>Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Hydantoine</i>	101
8.4.2	<i>Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Aminosäuren</i>	102
8.4.3	<i>Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der Aminosäuren</i>	103
8.4.4	<i>Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Amidoalkohole</i>	105
8.4.5	<i>Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Amidochloride</i>	108
8.4.6	<i>Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Bioxazoline</i>	112

8.4.7	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Imidazoliumtriflate.....	115
8.5	SUZUKI-REAKTION	118
8.5.1	Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Katalysatorlösung	118
8.5.2	Allgemeine Vorschrift zu der Durchführung der Suzuki-Reaktion	119
8.5.3	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der (IBiox)Ir(COD)Cl Komplexe.....	129
8.5.4	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der (IBiox)Ir(CO) ₂ Cl Komplexe	131
8.5.5	Vorschriften zur Synthese von [IBioxPdCl ₂] ₂ Komplexen.....	133
8.6	SONOGASHIRA-REAKTION.....	134
8.6.1	Allgemeine Vorschrift für die Sonogashira-Reaktion.....	134
9	DANKSAGUNGEN	143
10	ANHANG	145
10.1	KRISTALLSTRUKTUREN.....	145
10.1.1	IBioxMe ₄ •HOTf.....	145
10.1.2	IBiox5•HOTf.....	147
10.1.3	IBiox6•HOTf.....	149
10.1.4	IBiox7•HOTf.....	154
10.1.5	IBiox8•HOTf.....	157
10.1.6	IBiox12•HOTf.....	159
10.1.7	[(IBiox6) ₂ Pd].....	163
10.1.8	[IBioxMe ₄ Ir(cod)]	166
10.1.9	[IBioxMe ₄ Ir(CO) ₂]	168
10.1.10	[IBiox7PdCl ₂] ₂	170
10.1.11	[IBioxMe ₄ PdCl ₂ (dmsO)].....	172
10.1.12	[IBiox12PdCl ₂] ₂	174
11	LITERATURVERZEICHNIS	185

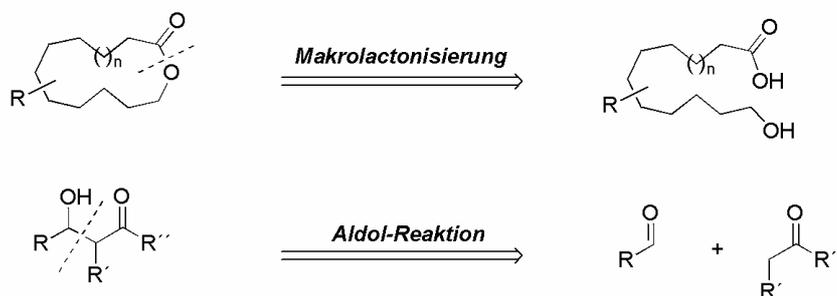
1 EINLEITUNG

1.1 Fortschritt durch Methodologie

Die Beschleunigung von Abläufen jeglicher Art ist ein Merkmal für eine auf Fortschritt bauende Gesellschaft. Diese Dynamik erfasst dabei auch die Entdeckungs- und Entwicklungszyklen im Bereich der Forschung. Die chemische Forschung, mit ihrer grundlegenden Bedeutung für die moderne Medizin, die hoch entwickelte Agrikultur und bei der Suche nach Hochleistungswerkstoffen ist in diese Bewegung eingeschlossen. Neue Fragestellungen auf molekularer Ebene zielgerichtet und möglichst schnell zu lösen, ist daher eines ihrer vorrangigen Ziele. Ein dafür unerlässliches Werkzeug sind einfache chemische Methoden, die verlässlich ein breites Spektrum von Molekülen unter den verschiedensten Bedingungen miteinander in geplanter Art und Weise verknüpfen. Damit kommt der Methodenentwicklung eine tragende Rolle für den chemischen Fortschritt zu. Die Entwicklung neuer Katalysatoren für ansonsten „unmögliche“ Reaktion besetzt in diesem Zusammenhang ihre ganz eigene Vorrangstellung, um eine Erweiterung des chemisch Denkbaren zu erreichen.

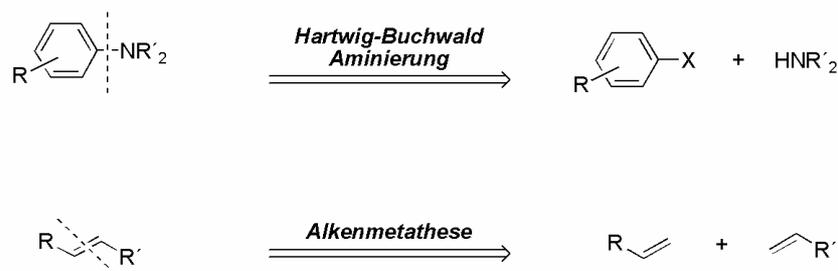
1.2 Methodologie und Kreuzkupplungsreaktionen

Mit einem molekularen Ziel vor Augen sind es die einfachen synthetischen Transformationen, die den Chemiker bei der Analyse der Zielstruktur leiten. Beispielsweise jeder mit Basiswissen ausgestattete Chemiker wird ein Makrolacton (obere Reaktionsgleichung in Schema 1) versuchen, zu allererst durch Esterbildung aufzubauen.¹



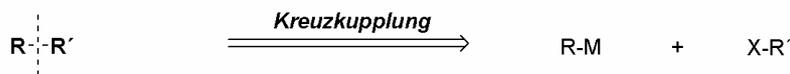
Schema 1. Einfache, wohlbekannte und ausgearbeitete Reaktionen erleichtern die Arbeit des Chemikers.

So verwundert es nicht, dass für diese Reaktion verlässliche Protokolle vorliegen. Gleiches gilt für die Armada von ausgefeilten Vorschriften für die Aldolreaktionen (untere Reaktionsgleichung in Schema 1).²



Schema 2. Katalysatoren machen einfache Syntheseschritte möglich.

Katalysatoren erweitern die Möglichkeit des Chemikers, in einfachen Reaktionsschritten zu denken. Heutzutage „verbindet“ man mit der Synthese von Arylaminen (obere Reaktionsgleichung in Schema 2) selbstverständlich die Namen Hartwig und Buchwald, die Katalysatoren für diese wichtige Reaktion entwickelten.³ Ebenso erleichtern verlässliche rutheniumbasierte Katalysatoren den einfachen Aufbau von Alkenen aus terminalen Alkenen (untere Reaktionsgleichung in Schema 2), ohne auf stöchiometrische Varianten der Wittig-Olefinierungsschemie zurückgreifen zu müssen.⁴



Schema 3. Einfach zu sehen und einfach zu planen: Kreuzkupplungsreaktionen.

Kreuzkupplungsreaktionen (Schema 3) ermöglichen sehr einfach zu erkennende und zu planende Syntheseschritte. Insofern verwundert es nicht, dass die unterschiedlichen Kreuzkupplungsreaktionen, seit ihrer Entwicklung in den 70er Jahren, so großes Interesse auf sich gezogen haben. Die meisten Naturstoffsynthesen neueren Datums beinhalten zumindest eine Kreuzkupplungsreaktion. Ziel der Forschung im Bereich der Kreuzkupplungsschemie ist die allgemein formulierte Reaktionsgleichung in Schema 3 tatsächlich mit allen erdenklichen Kombinationen in R, R' und X unter milden Reaktionsbedingungen zu realisieren und damit der Synthesechemie ein nahezu universelles Bindungsknüpfungswerkzeug in die Hand zu geben. Diese Methoden sollten Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und sterischen Anspruch in direkter Nachbarschaft zum Reaktionszentrum besitzen; Herausforderungen, die in vielen Fällen noch nicht realisiert sind.

Waren es zu Anfang in der nickel- und palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsschemie hauptsächlich $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Kohlenstoffbindungen die aus Iodiden und Grignard-Reagenzien geknüpft

werden konnten, gibt es heute Beispiele für fast alle möglichen Kombination in sp^x-sp^y ($x = 1-3, y = 1-3$), für effektive Möglichkeiten der Hetero/Kohlenstoffatombindung und für Reaktionen mit weniger reaktiven nukleophilen und elektrophilen Kupplungspartnern. Ohne die ständige Fortentwicklung neuer Katalysatoren wäre dies nicht möglich gewesen. Insbesondere das Verständnis über und der Einsatz neuer Liganden, hat der Katalysatorforschung neue Impulse gegeben.

1.3 Kreuzkupplungsreaktionen und Liganden

Schon früh zeichnete sich in der Kreuzkupplungschemie ab, dass der wohl am häufigsten verwendete Ligand, PPh_3 , nicht unbedingt der bevorzugte für alle erwünschten Transformationen war. Man musste feststellen, dass die richtige Auswahl des Liganden das Geschehen positiv beeinflussen konnte. Bidentate Liganden (Kumada 1976⁵ und Suzuki 1989,⁶ Abbildung 1) erwiesen sich zum Beispiel als hervorragend geeignet für Alkylnukleophile, um die mit ihnen verbundene Nebenreaktion, die β -Hydrideliminierung, zu unterdrücken. In der Stille-Reaktionen zeichnete sich $AsPh_3$ (Farina 1991,⁷ Abbildung 1) als bevorzugter Ligand aus, im Vergleich zum gruppenhomologen Phosphin.

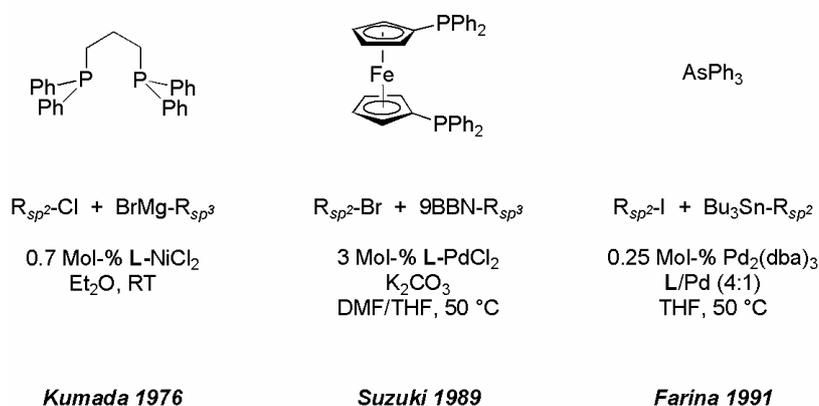
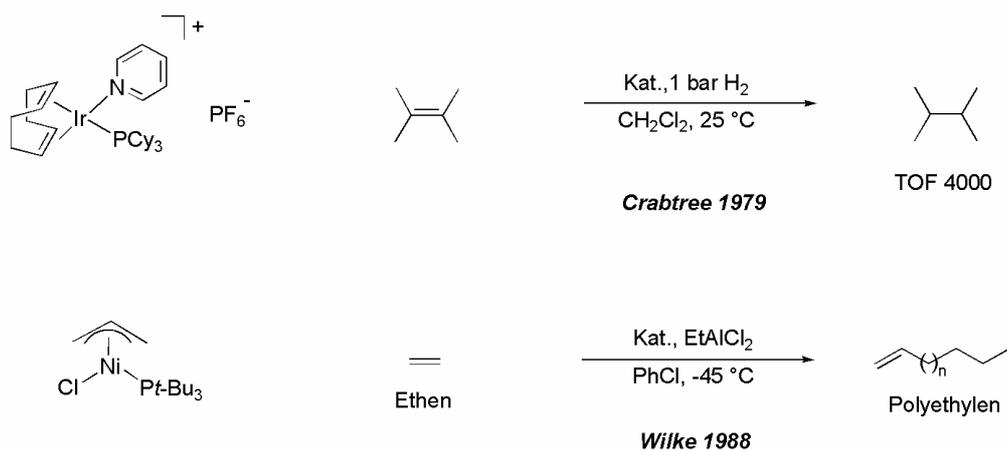


Abbildung 1. Liganden, die im speziellen Fall PPh_3 übertrafen.

Lange Zeit galten Arylchloride als äußerst schwer zu aktivierende elektrophile Kupplungspartner. Der lang ausstehende und entscheidende Schritt, um die preiswerteren und verfügbareren Arylchloride in der Kreuzkupplungschemie einsetzen zu können, war die Hinwendung zu sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen Liganden; vor allem PCy_3 und P^t-Bu_3 . Zuvor waren sie als Liganden in hochaktiven Katalysatoren z.B. für die Hydrierungen⁸ oder Polymerisationen von Olefinen⁹ eingesetzt worden (Schema 4).



Schema 4. Zwei Anwendungen von PCy_3 und Pt-Bu_3 , bevor sie für die Kreuzkupplungschemie entdeckt wurden.

Jedoch verdichteten sich um das Jahr 1998 herum die Hinweise, dass elektronenreiche und niedrigkoordinierte Katalysatoren, so wie sie mit diesen Liganden stabilisiert werden, bislang ungelöste Probleme in der Kreuzkupplungschemie zu überwinden halfen.¹⁰⁻¹⁷ Eine enorme Anzahl an maßgeblichen Veröffentlichungen folgte in den darauf folgenden Jahren, die das Konzept der elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen Liganden anwendeten (Abbildung 2).¹⁸

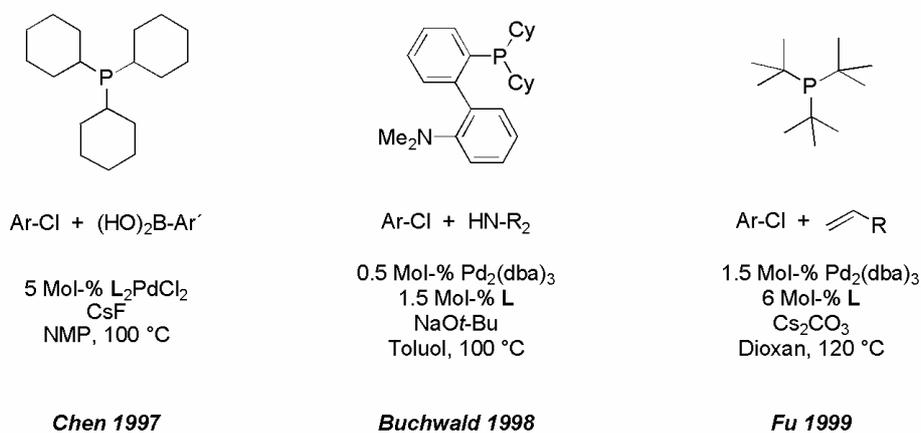


Abbildung 2. Elektronenreiche und sterisch anspruchsvolle Alkylphosphine in der Kreuzkupplungschemie.

Die Erkenntnisse aus der Phosphinligandenchemie beherzigend, wurden die frisch entdeckte Klasse der elektronenreichen *N*-heterocyclischen Carbenliganden (NHC)¹⁹ ebenfalls als Liganden für die Aktivierung von Arylchloriden herangezogen. Nach ihrem ersten Einsatz in der Heck-Kupplung durch Herrmann²⁰ (Abbildung 3) setzten sie ihren Siegeszug auch in anderen Kreuzkupplungsreaktionen fort, wie es Nolan²¹ für die Kumada-Reaktion und Fürstner²² für sp^2 -

sp³-Suzuki-Reaktion demonstrieren konnten.

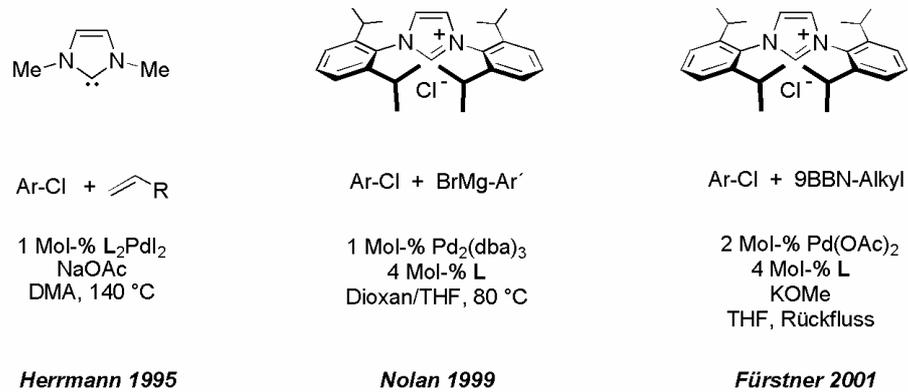
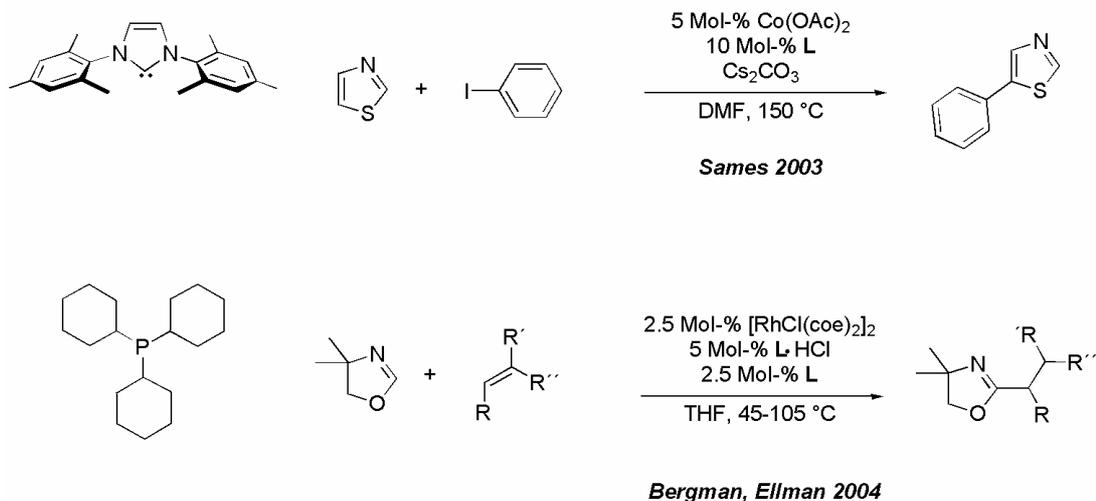


Abbildung 3. NHCs als elektronenreiche Liganden in der Kreuzkupplungschemie, um Arylchloride zu aktivieren.

Mit diesen beiden Klassen an Liganden bewaffnet, tastet sich die Katalysechemie zu immer neuen Ufern in der Aktivierung von als lange Zeit inert geltenden Bindungen vor, wie z.B. der C-H-Bindung (Schema 5).^{23,24}

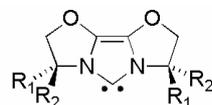


Schema 5. C-H-Aktivierung mit Hilfe von phosphin- und carbengestützten Katalysatoren.

1.4 Zielsetzung - Neue Liganden - Neue Reaktivitäten

Als methodologisches Thema im Bereich des Designs neuer Carbenliganden und deren Einsatz in der Kreuzkupplungschemie angesiedelt, war die Zielsetzung dieser Arbeit, neue Reaktivitäten, mit Hilfe des aus Vorarbeiten entstanden IBiox-Carbenliganden (Abbildung 4) zu

erzielen. Konkrete Ziele ergaben sich aus den Limitierungen der bekannten Katalysatorsysteme, die einer „alleskönnenden“ Kreuzkupplungschemie bislang ihre Grenzen setzten. Die Variabilität des IBiox-Liganden sollte dabei die Möglichkeit zur Anpassung des Liganden an die jeweiligen Erfordernisse für die ausgesuchten Reaktionen geben.

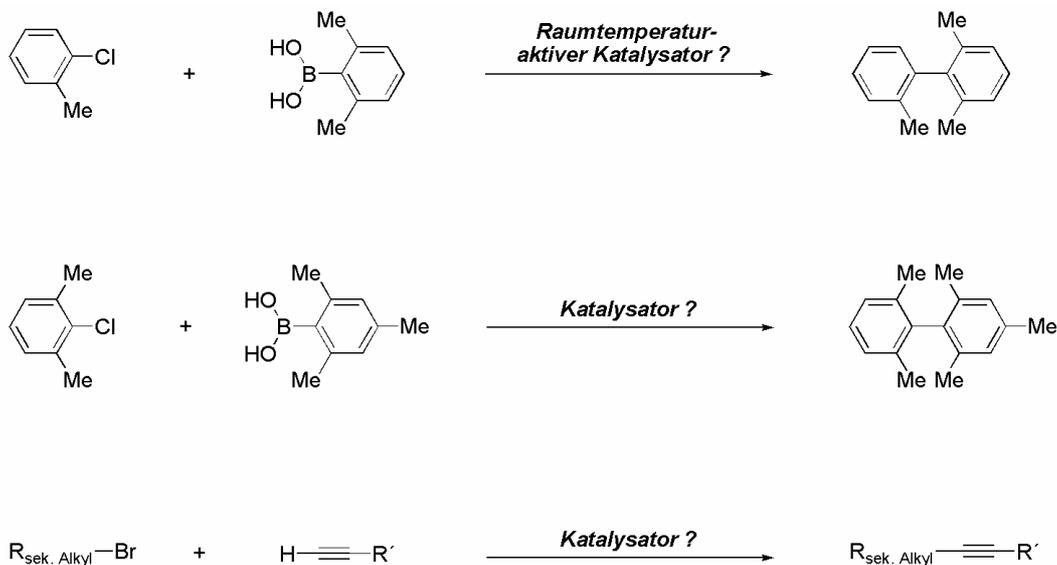


IBiox-Ligand

Imidazoliumartiges NHC, abgeleitet vom Bioxazolin

Abbildung 4. Grundstruktur der IBiox-Liganden.

Die enantiomerenreinen IBiox-Liganden sollten in der homogenen asymmetrischen Katalyse getestet werden, um hohe Enantioselektivitäten zu erreichen. Achirale IBiox-Liganden sollten bei der Kreuzkupplung schwer zu aktivierender (Arylchloride und Alkylhalogenide) und gleichzeitig sterisch anspruchsvoller Substrate (Schema 6) ihr Können unter Beweis stellen.



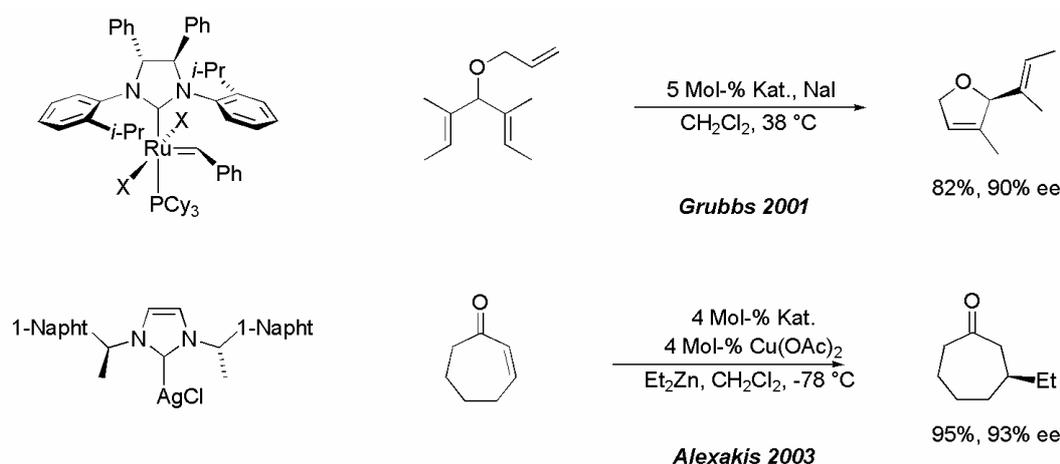
Schema 6. Ungelöste Probleme in der Kreuzkupplungschemie.

Sowohl der Aufbau von tetraortho-substituierten Biphenylen, sowie der Einsatz von sekundären Alkylhalogeniden waren grundlegende Probleme, für deren Überwindung bislang kein Katalysator entwickelt worden war.

2 ENANTIOSELEKTIVE ALPHA-ARYLIERUNG: ERSTER EINSATZ DER IBIOX-LIGANDEN

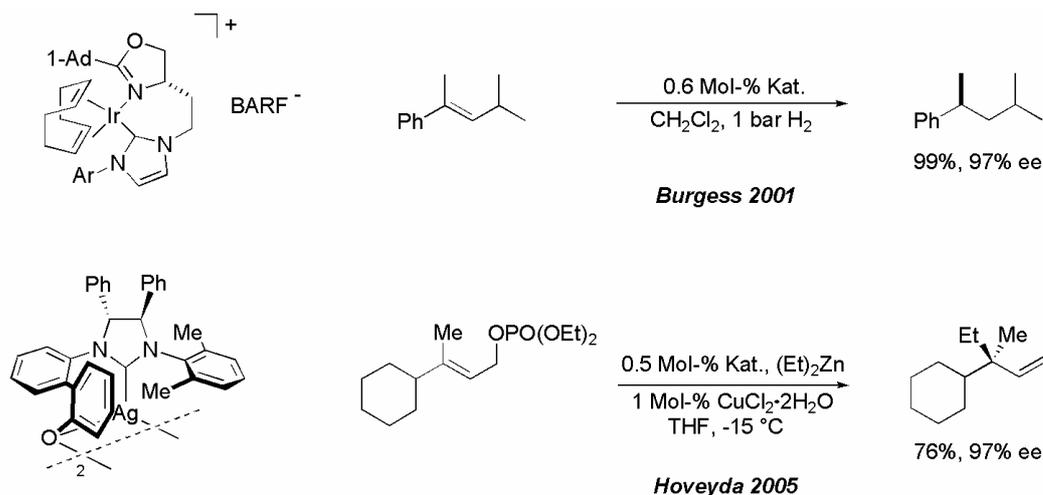
2.1 Chirale NHCs - Konzepte

Nach den ersten Berichten über den Einsatz von achiralen Carbenen als Liganden in der homogenen Katalyse, lag es auf der Hand, auch chirale Carbenliganden zu entwickeln. Zu der Zeit, als das Bioxazolin-Fragment als Rückgrat für zukünftige Carbenliganden ins Auge gefasst wurde, waren nur wenige chirale Carbenliganden und deren erfolgreiche Anwendung in der homogenen asymmetrischen Katalyse beschrieben worden.^{25,26} Dieses Forschungsgebiet hat sich seitdem weiterentwickelt und in einigen Transformationen konnte mit chiralen Carbenen hohe Enantiomerenüberschüsse erzielt werden (Schema 7 und Schema 8).



Schema 7. Monodentate chirale Carbene für die enantioselective Katalyse.^{27,28}

Die vier ausgewählten Beispiele aus den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten von NHCs in der homogenen Katalyse demonstrieren neben der Vielfältigkeit ihrer Einsatzmöglichkeiten auch die Hauptstrategien im Design von chiralen Carbenliganden, um Katalysatoren mit guten Enantioselectivitäten zu erzeugen. Im Falle der monodentaten Liganden (Schema 7) verhindern ausladende Reste an den Stickstoffatomen die Rotation um die C_{Rest}/N-Bindung, und erzeugen so eine definierte, chirale Umgebung. Die chirale Information kann aus dem Rückgrat²⁷ (obere Reaktionsgleichung in Schema 7) oder aus chiralen Resten am Stickstoff²⁸ herkommen (untere Reaktionsgleichung in Schema 7).



Schema 8. Bidentate chirale Carbene für die enantioselektive Katalyse.^{29,30}

Die zweite Strategie kombiniert das NHC, als festen Anker am Metall, mit einem zweiten koordinierenden, chiralen Element. Dadurch wird eine rigide, chirale Umgebung am Metall kreiert. Im Burgess-Ligand (obere Reaktionsgleichung in Schema 8) ist das stereoinformationsgebende Element das Oxazolin.²⁹ Mit diesem, an P/N-Liganden^{31,32} angelehnten, Ligandenmotiv konnte Burgess dreifachsubstituierte, nicht funktionalisierte Doppelbindungen unter sehr milden Bedingungen enantioselektiv hydrieren. Damit war er einer der ersten, die hohe Enantiomerenüberschüsse mit NHC-Liganden produzieren konnten. Hoveyda hingegen vereinte in seinem bidentaten Liganden zwei chirale Elemente (untere Reaktionsgleichung in Schema 8): Ein Biphenylelement mit axialer Chiralität und ein chirales Carben.³⁰ In Kombination mit Silber, als Transmetallierungsreagenz, und Kupfer, als eigentlichen Katalysator, erzielte dieser Ligand hohe Enantioselektivitäten in der allylischen Alkylierung zur Konstruktion von quartären Kohlenstoffzentren.

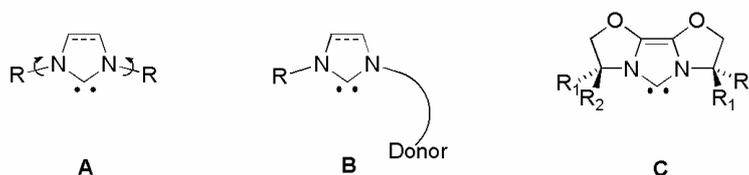


Abbildung 5. Ligandenkonzepte.

2.2 Chirale, von Bioxazolen abgeleitete Carbenliganden

Beide vorgestellten Strategien (A und B) im Design von chiralen Carbenliganden sind nochmals schematisch in Abbildung 5 dargestellt. Neben den bisherigen Konzepten führte die Idee von einem monodentaten Carbenliganden, mit gleichzeitig fixierter Stereochemie nahe des koordinierenden Metalles, zu den von Bioxazolen abgeleiteten Carbenliganden („IBiox“) (C in Abbildung 5).

Da das Bioxazolinmotiv den korrespondierenden Aminoalkohol als chiralen Grundbaustein enthält, erschien es als einfach zugängliches Element für die Vorstufe von enantiomerenreinen Imidazoliumsalzen. Oxazoline selbst sind in vielen chiralen Liganden als Chiralitätstragendes Element erfolgreich in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt worden.^{33,34} Die Reste R und R' sind durch das trizyklische Rückgrat fixiert und befinden sich in direkter Nachbarschaft zum Metall, das an das Carbenkohlenstoffatom koordiniert.

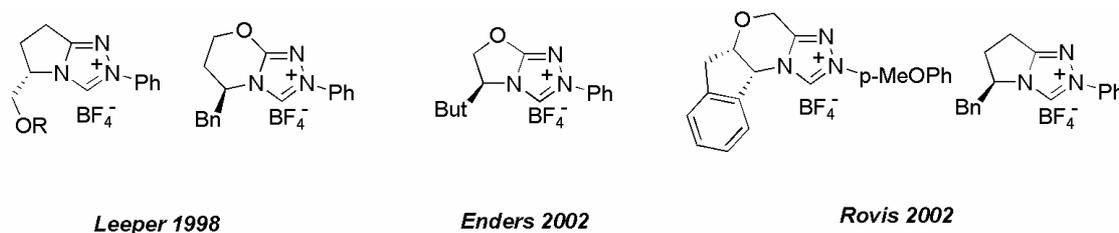
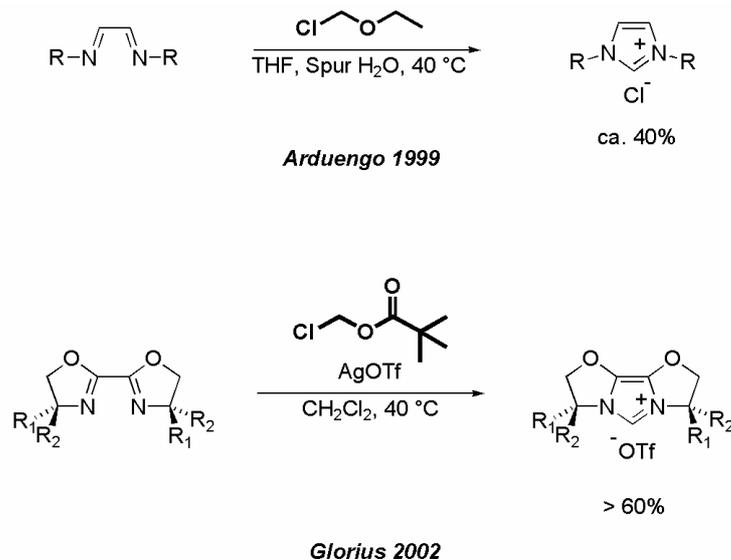


Abbildung 6. Ähnliche Imidazoliumsalze mit fest definierten stereodirigierenden Resten.

Ähnliche, aber nicht C_2 -symmetrische Imidazoliumsalze sind zunächst von Leeper³⁵ und dann zeitgleich mit der vorliegenden Arbeit von Enders³⁶ und Rovis³⁷ für organokatalytische Anwendungen entwickelt worden. Die neuen, von Bioxazolen abgeleiteten Imidazoliumsalze sollten, wie es für Bisimine in der Literatur beschrieben ist, durch eine Zyklisierung herstellbar sein.^{38,39} Es musste aber ein neues Protokoll entwickelt werden, um die IBiox-Triflate herstellen zu können, da die gängigen Methoden nicht anwendbar waren.

Die Weiterentwicklung des Protokolls von Arduengo³⁹ (obere Reaktionsgleichung in Schema 9) zu Chlormethylpivalat in Kombination mit Silbertriflat führte zu einem Reagenz, formal „Triflatmethylpivalat“, das die IBiox-Liganden in Ausbeuten von generell über 60% zugänglich machte (untere Reaktionsgleichung in Schema 9).



Schema 9. Synthese der IBiox-Triflate nach einem abgewandelten Protokoll von Arduengo.

Die Beobachtungen, die zu der Wahl dieses Reagenzes führten, waren, dass die Bioxazoline von starken Nukleophilen (Chlorid oder Ethanolat) wieder ringeöffnet wurden: Abfangen des Chlorids als Silberchlorid und Ersatz des Ethanolats durch Pivalat, als schwach nukleophile Abgangsgruppe, waren der Weg zum Erfolg.

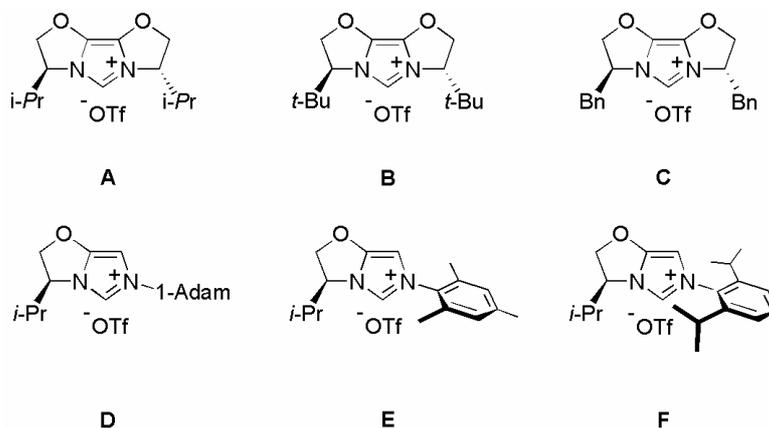


Abbildung 7. Chirale Imidazoliumsalze nach Glorius.

Mit dieser Methode hergestellt lag zu Anfang dieser Arbeit bereits eine Auswahl verschiedener chiraler IBiox-Liganden vor. Der erste Schritt zu einer ersten Anwendung dieser neuen Imidazoliumsalze in der Übergangsmetallkatalyse war noch zu tun.

2.3 Alpha-Arylierung - Ergebnisse

1997 berichteten die Gruppen von Hartwig¹³, Buchwald⁴⁰ und Miura⁴¹ über die palladiumkatalysierte, direkte Kupplung von Ketonen mit Arylbromiden. Bereits in diesen ersten Berichten zeigte die Reaktion ein hohes Maß an Regioselektivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Verbesserte Methoden und Katalysatoren erlaubten die Anwendungsbreite über die Ketone⁴²⁻⁴⁶ hinaus zu entwickeln. Diketone,⁴⁷ Amide,^{48,49} Aldehyde,⁵⁰ Ester,^{49,51-53} Nitrile,^{54,55} Malonate,^{42,47,56,57} Cyanoester,^{57,58} Nitroalkane,^{59,60} Sulfone⁶¹ und Lactone⁶² sind heutzutage gängige Substrate für die α -Arylierung. Zusätzlich sind ebenfalls Arbeiten zur enantioselektiven Arylierung beschrieben worden.

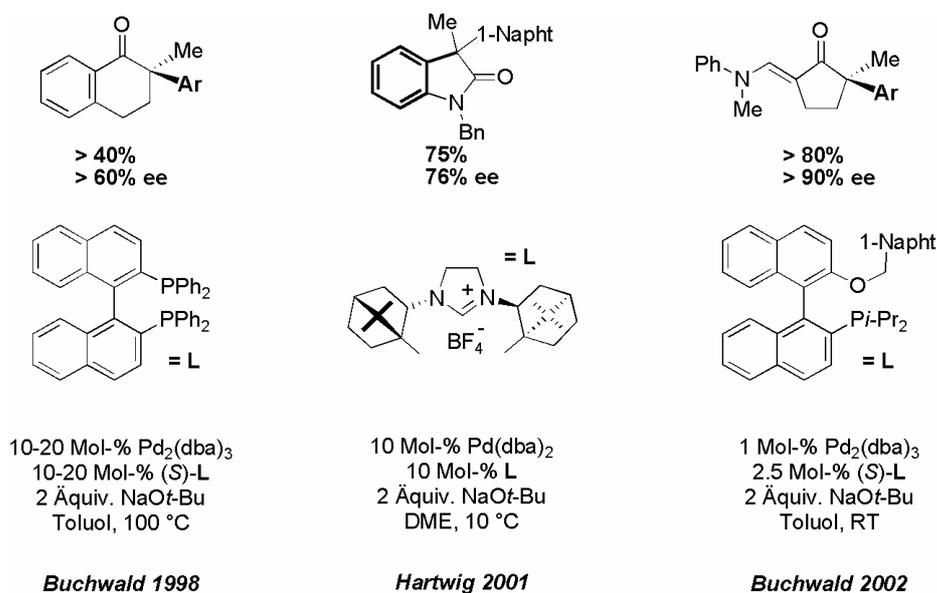
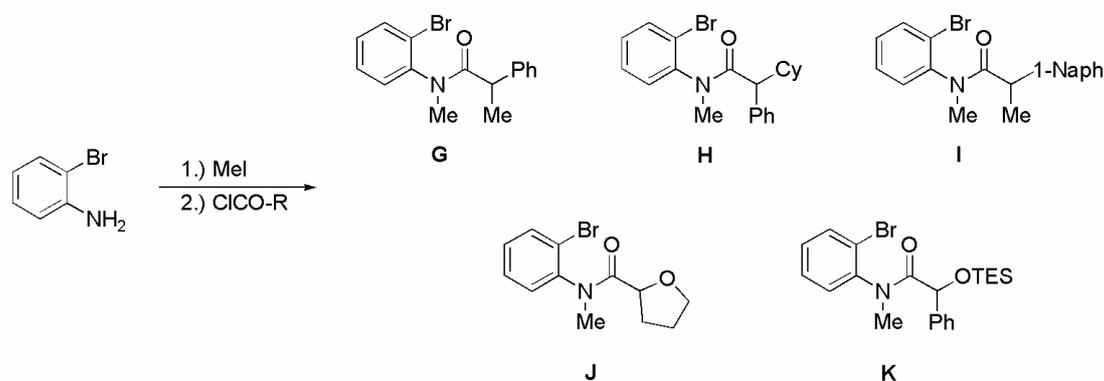


Abbildung 8. Stereoselektive α -Arylierungen von Hartwig und Buchwald. Aus dem Arylhalogenid stammender Teil ist fett dargestellt.

Buchwald war der Erste, der eine palladiumkatalysierte enantioselektive Arylierung von Ketonen unter Einsatz von (*S*)-BINAP mit relativ hoher Katalysatorbelastung und, aus heutiger Sicht, niedrigen Ausbeuten in Masse und Enantiomerenüberschuss publizieren konnte (Abbildung 8, links).⁶³ Aus dem BINAP-Liganden entwickelte er später einen monodentaten chiralen Phosphinliganden für die palladiumkatalysierte Arylierung von einseitig enamingeschützten Ketonen und erreichte mit ihm verbesserte Ausbeuten und höhere Enantiomerenüberschüsse (Abbildung 8, rechts).⁶⁴ Hingegen hatte Hartwig festgestellt, dass mit chiralen Imidazoliumsalzen, im Vergleich zu einer Vielzahl an chiralen Phosphinen, höhere Enantioselektivitäten in der intramolekularen Arylierung von Amiden zu erreichen waren

(Abbildung 8, mittig). Er konnte so Enantioselektivitäten bis zu 76% bei hoher Katalysatorladung und etwas tieferer Temperatur erreichen. In dieser Reaktion sollten die chiralen IBiox-Liganden (Abbildung 7) getestet werden.

Die nötigen Substrate für die Reaktion wurden aus Bromanilin, durch Methylierung des Amins mit Methyljodid und folgender Kondensation mit den entsprechenden Säurechloriden hergestellt (Schema 10). Die Anilide G, H und I waren ohne Probleme zu den Oxindolen umzusetzen. Anilid J zeigte keinen Umsatz mit IBiox*z*-Pr₂•HOTf als Liganden. Anilid K war unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil.

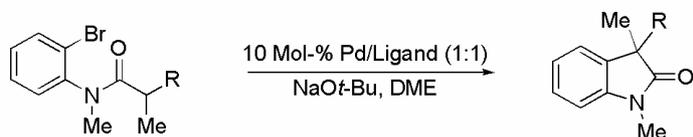


Schema 10. Synthese der Substrate für die intramolekulare α -Arylierung; Bedingungen: 1) BuLi, -78 °C, THF, MeI; 2) Säurechlorid, Et₃N, CH₂Cl₂, RT.

Die Reaktionen (Reaktionsschema über Tabelle 1) wurden unter den von Hartwig publizierten *in situ*-Bedingungen, ohne weitere Optimierungen der einzelnen Parameter, durchgeführt. Die Resultate in Ausbeute und Enantiomerenüberschuss sind relativ unabhängig von der Art der Palladiumquelle (Pd(II)- oder Pd(0)) mit leichten Vorteilen für Pd₂(dba)₃. Beim Einsatz eines vorgeformten Komplexes [(IBiox*z*-Pr₂)₂PdI₂] musste die Reaktion bei höherer Temperatur durchgeführt werden (Eintrag 3, Tabelle 1). Wahrscheinlich, war die höhere Temperatur nötig, um einen Carbenliganden aus dem stabilen Komplex freizusetzen und so den Katalysator zu aktivieren. Nach der Reaktion konnte ein Teil des Katalysators reisoliert werden.

Die Ausbeuten waren generell hoch, größer 85%, unabhängig vom eingesetzten Liganden. Bei Verwendung von Ligand B konnte selbst mit 1 Mol-% Katalysator eine Ausbeute von 97% erzielt werden (Eintrag 5, Tabelle 1). Mit diesem Liganden wurde auch der höchste Enantiomerenüberschuss von 43% bei Raumtemperatur erreicht (Eintrag 4, Tabelle 1). Das gleiche Substrat hatte Hartwig mit 57% ee und einer Ausbeute von 74% hergestellt. Andere Liganden und Substrate lieferten Enantiomerenüberschüsse im Bereich von 30%.

Nicht nur die C_2 -symmetrischen Liganden A, B und C (Abbildung 7), sondern auch die unsymmetrischen Liganden D, E, und F zeigten stereodirigierende Eigenschaften.



Eintrag	Produkt	Pd	Ligand	T/°C	t/h	Ausbeute/%	% ee
1		$Pd_2(dba)_3$	A	50	5	85	28
2		$Pd(OAc)_2$	A	50	5	92	32
3		Komplexa	A	90	20	95	30
4		$Pd_2(dba)_3$	B	RT	14	95	43
5		$Pd_2(dba)_3^b$	B	50	14	97	36
6		$Pd(OAc)_2$	B	50	14	90	34
7		$Pd_2(dba)_3$	C	50	14	90	11
8		$Pd_2(dba)_3$	D	50	16	91	21
9		$Pd_2(dba)_3$	A	50	14	92	27
10		$Pd(OAc)_2$	A	50	14	89	13
11		$Pd_2(dba)_3$	B	50	2	95	30
12		$Pd_2(dba)_3$	B	50	18	90	33
13		$Pd_2(dba)_3^b$	B	50	72	31	34
14		$Pd_2(dba)_3^c$	B	90	72	11	n.b.
15		$Pd_2(dba)_3$	E	50	72	91	19
16		$Pd_2(dba)_3$	F	50	72	95	27

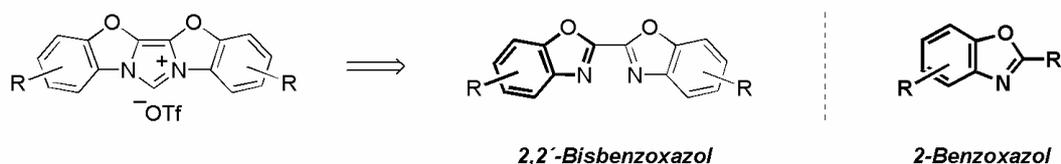
Tabelle 1. Intramolekulare α -Arylierung von Bromobenzamiden; ^{a)} [(IBiox*i*-Pr₂)₂PdI₂]; ^{b)} 1 Mol-% Kat; ^{c)} 0.01 Mol-% Kat.; Liganden siehe Abbildung 7.

Somit konnte mit den neu entwickelten chiralen IBiox-Liganden keine höheren ee's erzielt werden, als sie bereits von Hartwig für diese Reaktion berichtet worden waren. Jedoch zeigten die durchweg hohen Ausbeuten, dass die IBiox-Liganden gute Kandidaten für Palladiumkatalysatoren in Kreuzkupplungsreaktion waren. Ermutigt durch diese Ergebnisse begann die erweiterte Suche für den Einsatz dieser Ligandenklasse im Bereich der Kreuzkupplungschemie. Dabei verschob sich das Augenmerk weg von der rein enantioselektiven Katalyse. Als gleichermaßen herausfordernde Problematik stellte sich die Suzuki-Kreuzkupplung von sterisch anspruchsvollen Substraten dar.

3 BENZOXAZOLE - KUPFERKATALYSIERTE SYNTHESE

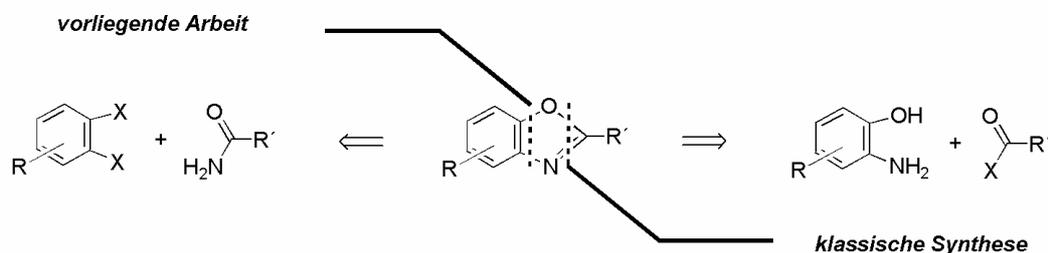
3.1 Motivation

Nach den ersten erfreulichen Resultaten, die mit den chiralen IBiox-Liganden erreicht werden konnten, lag es auf der Hand, im Bemühen neue Vertreter dieser Ligandenklasse hinzuzufügen, auch nach alternativen Ligandensynthesewegen zu suchen. Als Zielstruktur Bioxazoline mit annelierten Aromaten vor Augen (Schema 11), führte eine kurze retrosynthetische Analyse zu einer anderen, damit verbundenen Fragestellung: Wie können Benzoxazole, einfach und in großer Strukturvielfalt aufgebaut werden?



Schema 11. Vom Ligand zu Bisbenzoxazolen zu Benzoxazolen als Syntheseziel.

Auf das Benzoxazolmotiv trifft man als Untereinheit in verschiedenen Bereichen der Chemie, die sich von Naturstoffen^{65,66} über biologisch aktive Verbindungen,⁶⁷⁻⁷⁰ Fluoreszenzmarker⁷¹ bis hin zu hitzebeständigen Polymeren⁷²⁻⁷⁴ erstrecken.

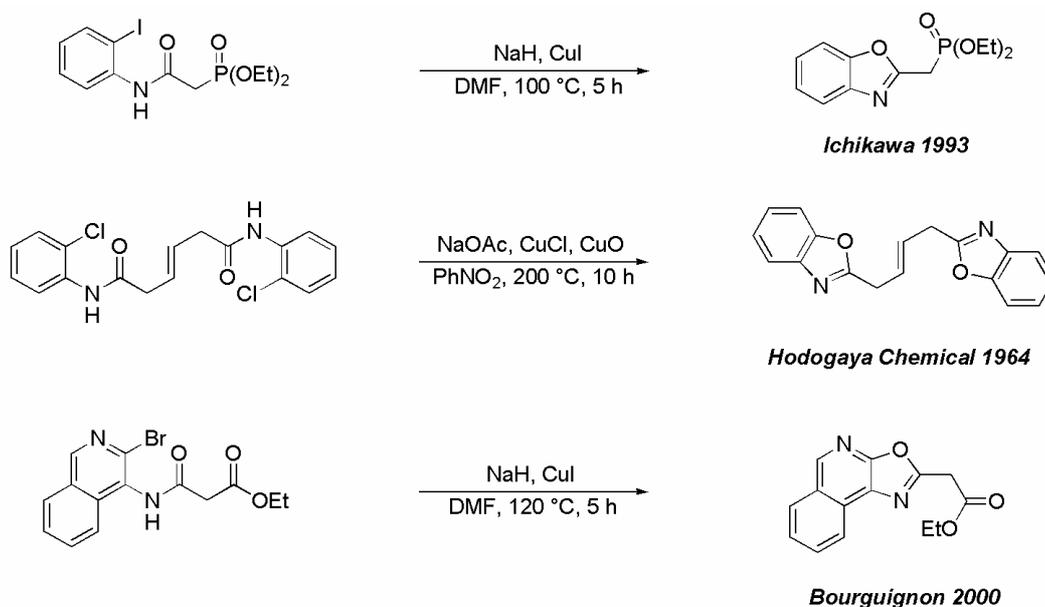


Schema 12. Retrosynthetische Analyse von Benzoxazolen.

Die klassischen Synthesen von 2-Benzoxazolen,⁷⁵⁻⁷⁷ die für die IBiox-Liganden benötigt worden wären, beschränken sich hauptsächlich auf die rechts in Schema 12 dargestellten Herangehensweisen. Dabei dienen 2-Aminophenole als Reaktionspartner für Aldehyde, unter

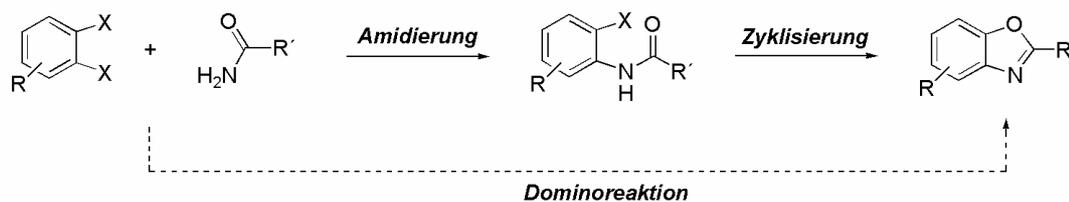
oxidativen Bedingungen,⁷⁸⁻⁸⁰ zur Zyklisierung, oder für Carbonsäurederivate⁸¹⁻⁸³ in sequentiellen oder Einschrittcondensationen.⁷²⁻⁷⁴ In vielen Fällen bedeutet das den Einsatz von harschen (oxidativen, stark sauren oder hochtemperaturigen) Reaktionsbedingungen. Ein erheblicher Nachteil dieser Benzoxazolsynthesen ist die limitierte Verfügbarkeit der 2-Aminophenole, auch für den Einsatz in der antizipierten Ligandensynthese.

Eine einfache Verschiebung des retrosynthetischen Schnitts, führte zu Dihaloaromaten und Amiden als neue Startmaterialien (Schema 12 und Schema 14) bzw. einen Schritt zurückgedacht, zu α -Halobenzamiden. Zyklisierungen von α -Halobenzamiden^{75,84-89} bzw. 2-Halo-3-aminopyridinen⁹⁰⁻⁹³ sind einige Male beschrieben worden, unter anderem auch kupfervermittelt⁹⁴⁻⁹⁶ (Schema 13).



Schema 13. Kupfervermittelte Benzoxazolsynthesen.

Für einen breiten Einsatz dieser Methoden standen aber deren ebenfalls harte Reaktionsbedingungen (starke Base, hohe Temperaturen, stöchiometrisch in Kupfer) und eine sehr eingegrenzte Substratvielfalt im Wege. Angespornt durch die Vielzahl von Berichten über neue palladium-⁹⁷ und kupferkatalysierte^{98,99} C-O-, und C-N-Kupplungsreaktionen, sollten diese Methoden auf die Synthese von Benzoxazolen ausgeweitet werden. Die weitergehende Idee war, dass sowohl die C-O-, als die C-N-Bindung in einem Schritt geknüpft werden sollte, um die Reaktion wirklich praktikabel zu gestalten (Schema 14).



Schema 14. Antizipierte Synthese von Benzoxazolen aus Dihaloaromaten.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Ausgangspunkt für die Suche nach dem geeigneten Katalysator, waren sowohl palladium- als auch kupferbasierte Katalysatorsystem, die unter Literaturbedingungen⁹⁷⁻⁹⁹ an der Testreaktion ausprobiert wurden (Abbildung 9).

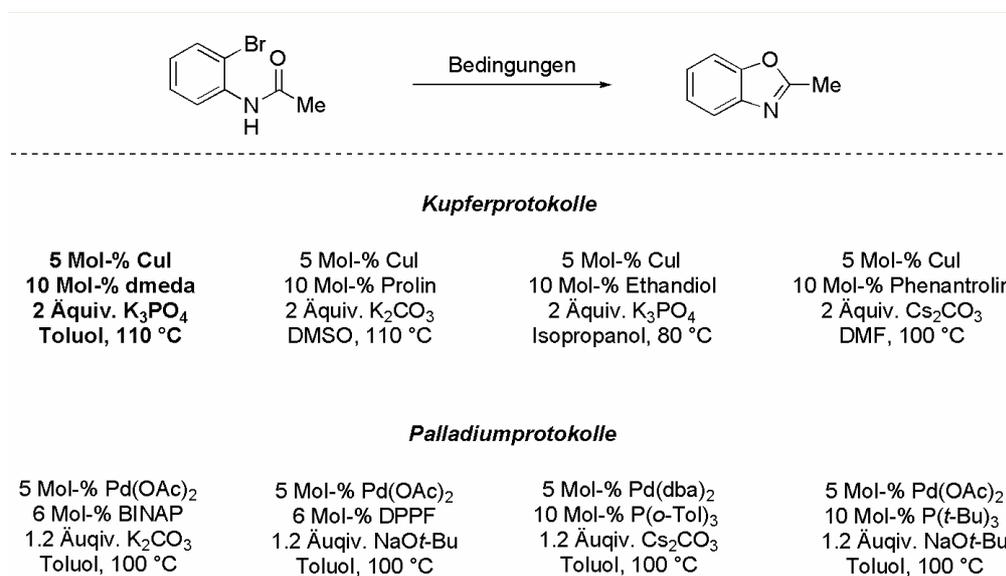
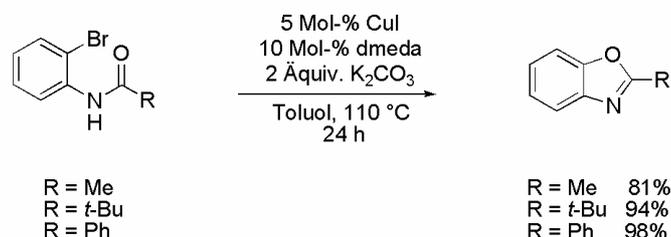


Abbildung 9. Protokolle des ersten Screenings zur intramolekularen Zyklisierung.

Es zeigte sich dabei schnell, dass die kupferkatalytischen Protokolle, im Gegensatz zu den palladiumkatalytischen, das Produkt bildeten. Insbesondere erschien ein von Buchwald für Amidierungen entwickeltes Protokoll (hervorgehoben in Abbildung 9) als optimierungswürdig, da signifikante Mengen an gewünschtem Produkt gebildet wurden. Allerdings war der Umsatz noch nicht zufrieden stellend.

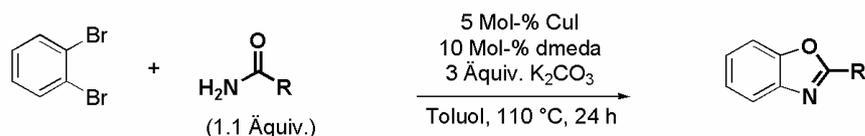
Ein kurzes Screening unterschiedlicher Basen/Lösungsmittel-Kombinationen ließ das K_2CO_3 /Toluol System als das optimale hervorgehen. Mit diesem Protokoll wurden drei 2-Brombenzamide in guten Ausbeuten zum Benzoxazol zyklisiert (Schema 15).



Schema 15. Intramolekulare Zyklisierung von 2-Brombenzamidinen zu Benzoxazolen.

Diese gefundenen Bedingungen erwiesen sich auch als wirkungsvoll für die angestrebte intermolekulare Dominoreaktion. Obwohl darüber hinaus verschiedene Lösungsmittel/Basen- (Cyclohexan, Toluol, Isopropanol, Dioxan, Acetonitril, DMF/ K_3PO_4 , CS_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOAc, CsOAc, Hünigbase, Protonenschwamm), Carbonatbasen/Lösungsmittel- (Na-, K-, Li-, Cs-, Ba-, Ca-Carbonat/Heptan, Toluol, Dioxan) und Kupferquelle/Liganden-Kombinationen (CuI, CuCN, CuOTf, $Cu(CN)_4PF_6$ / Phenantrolin, Prolin, dmeda, Cyclohexyldiamin) an der Testreaktion ausprobiert wurden, behielt das für die intramolekulare Zyklisierung gefundene Protokoll die Oberhand. Vergleichsweise gute Ergebnisse konnte noch mit Dioxan/ K_3PO_4 erreicht werden. Die Kupferquelle ist nicht von entscheidendem Einfluss, jedoch ist der Ligand dmeda - einzig Cyclohexyldiamin ist ebenfalls im geringeren Umfang aktiv - essentiell.

Unter den gefundenen Reaktionsbedingungen konnte eine ganze Reihe von Amiden mit 1,2-Dibrombenzol zum Benzoxazol zyklisiert werden (Tabelle 2). Die Reaktion war auch im größeren Maßstab durchführbar (Eintrag 2, Tabelle 2). Aliphatische und aromatische Amide konnten verwendet werden. Selbst freies Amin und eine labile Acetalgruppe wurden toleriert (Einträge 3 und 7, Tabelle 2).

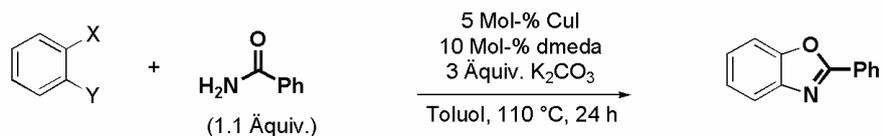


Eintrag	Produkt	Ausbeute (%)	Eintrag	Produkt	Ausbeute (%)
1		90	7		88
2		95 ^a	8		68 ^b
3		67	9		92 ^b
4		72	10		68
5		86	11		77
6		78			

Tabelle 2. Synthese von Benzoxazolen mit Dibromaromaten und verschiedenen Amiden; ^a) 20 mmol Maßstab; ^b) 10 Mol-% CuI, 20 Mol-% dmeda, 4.3 Äquiv. K₂CO₃.

Neben 1,2-Dibrombenzol wurden auch andere 1,2-Dihaloaromaten eingesetzt. Das als einfacher zu kuppeln geltende 1,2-Diodbenzol erforderte eine doppelt so hohe Menge an Katalysator, um vergleichbare Ausbeuten zu produzieren (Einträge 1 und 2, Tabelle 3). Obwohl kupferkatalysierte Amidierungen für Arylchloride beschrieben worden sind¹⁰⁰, konnten unter den Standardbedingungen 1,2-Dichlorbenzol und 2,3-Dichlorpyridin nicht umgesetzt werden (Einträge 3 und 4, Tabelle 3). Diese Einschränkung erlaubt allerdings eine regioselektive Knüpfung von Benzoxazolen, da Brom-2-chlorbenzol wiederum reagierte (Einträge 5 und 6, Tabelle 3):

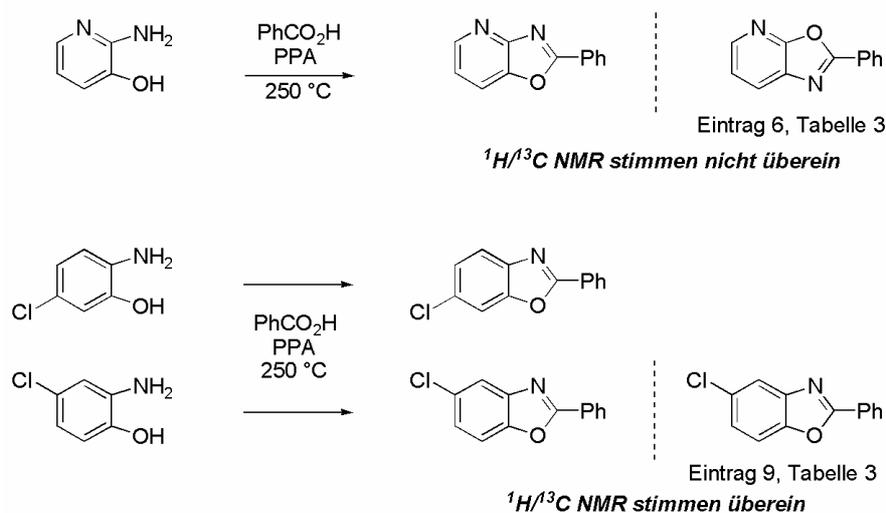
Dieses Verhalten legte vom mechanistischen Standpunkt nahe, dass zuerst die Aryl/Stickstoff-Bindung an der Brom/Kohlenstoff-Position geknüpft wurde. Im Folgeschritt substituierte das nukleophile Sauerstoffatom schnell das Chlorid. In kleinen Mengen (<5% GC) konnte das Benzamid, d.h. das formale Zwischenprodukt nach erster Amidbindungsbildung und Halogen/Wasserstoffaustausch, beobachtet werden.



Eintrag	Dihaloaromat	Produkt	Ausbeute (%)	Eintrag	Dihaloaromat	Produkt	Ausbeute (%)
1			65	7			59
2			89 ^a	8			75
3			0 (Z=C)	9			72
4			0 (Z=NH)				
5			95 ^a (Z=C)				
6			77 ^a (Z=NH)				

Tabelle 3. Synthese von Benzoxazolen mit verschiedenen Dihaloaromaten; ^a) 10 Mol-% CuI, 20 Mol-% dmeda.

Die Regiochemie der Benzoxazole, wurde anhand von Vergleichen mit NMR-Daten aus der Literatur (Eintrag 8, Tabelle 3), von Inkrementregeln abgeleiteten (Eintrag 8, Tabelle 3)¹⁰¹ oder von authentischen Proben (Einträge 6 und 9, Tabelle 3), die aus den Aminophenolen durch Kondensation hergestellt worden waren (Schema 16),¹⁰² verifiziert. Für Details siehe im Experimentellen Teil.



Schema 16. Synthese von Vergleichsproben durch Kondensation an Aminophenole.

Halogenaromaten und Amide, die unter den hier entwickelten Bedingungen nicht das gewünschte Produkt bildeten, sind in Abbildung 10 gezeigt. Dazu zählen alle Amide, die reaktive (Chloride, Iodide), aktivierende (Cyanid, Trifluorid) oder chelatisierende Funktionalitäten nahe des Amidteils besaßen. Insbesondere bei den letzten drei aromatischen Amiden in Abbildung 10 ist eine Deaktivierung des Katalysators durch Chelatisierung vorstellbar; vor allem, weil die regioisomeren Edukte (Einträge 3 und 6, Tabelle 2) problemlos als Substrate fungierten.

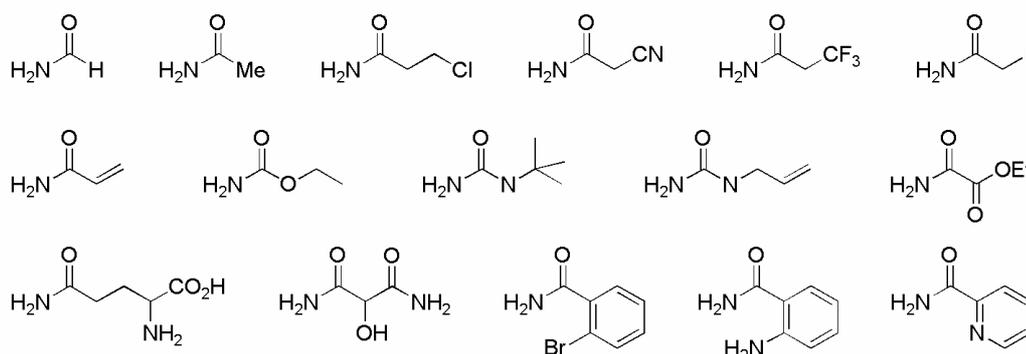


Abbildung 10. Amide, die nicht das Benzoxazol mit 1,2-Dibrombenzol unter Standardbedingungen formen.

Kommerziell erhältliche Dibromide, die nur Produktgemische erzeugten, sind in Abbildung 11 zusammengestellt. Sowohl unvollständiger Umsatz als auch unselektive Regioisomerenbildung wurden hier beobachtet. Der elektronenreiche, sauerstoffs substituierte Bromaromat verhielt sich unter den Reaktionsbedingungen inert.

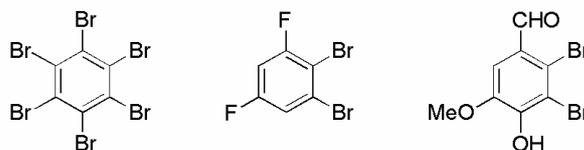


Abbildung 11. Bromaromaten, die Produktgemische unter Standardbedingungen lieferten.

Letztlich konnte die anvisierte Bisbenzoxazolsynthese als Ligandenvorstufe nicht mit der für Benzoxazol gut funktionierenden Methode erreicht werden. Sowohl die intra- als auch die intermolekulare Zyklisierung mit Oxalsäureamiden schlug fehl.

3.3 Ausblick

Die hier entwickelte Benzoxazolsynthese erweitert die Palette an modernen kupferkatalysierten Reaktionen. Wünschenswert wäre eine ausgeweitete Anwendbarkeit dieser Methode auf ein breiteres Spektrum an Substraten (Abbildung 12). Neben Dichloraromaten und Dihaloalkenen ist ebenfalls eine Zyklisierung über einen C-H-Aktivierungsmechanismus denkbar, wenn von monohalogenierten Aromaten ausgegangen würde. Durch Elektrophile eingeleitete nukleophile Zyklisierungsreaktion von Ynamiden gehören ebenfalls zu denkbaren Strategien dazu.

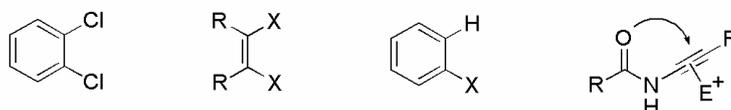


Abbildung 12. Mögliche alternative Startmaterialien für die Benzoxazolsynthese.

Dass die Idee der C-H-Aktivierung nicht ganz aus der Luft gegriffen ist, zeigen direkt vergleichbare stöchiometrische Cyclometallierungsexperimente mit Palladiumacetat und anschließendem Abfangen des Palladacyclus mit externen Elektrophilen (Abbildung 13).^{103,104} Neue Ergebnisse aus dem Gebiet der C-H-Aktivierungschemie (DuBois,¹⁰⁵ Sanford,¹⁰⁶ Leeuwen¹⁰⁷) lassen eine solche Benzoxazolsynthese als gangbaren Syntheseweg erscheinen.

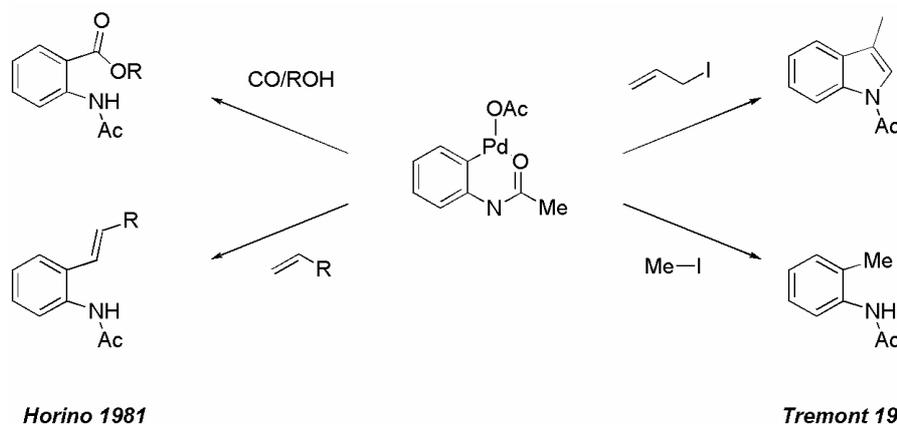


Abbildung 13. Über C-H-Aktivierung erhaltener Palladacyclus als Ausgangspunkt für Transformationen.

4 SUZUKI-MIYAURA-REAKTION – NEUE LIGANDEN

4.1 Grenzen und Ideen

Seit den ersten Berichten¹⁰⁸⁻¹¹¹ 1979 über die Verwendung von bororganischen Reagenzien in Kreuzkupplungsreaktionen, hat sich diese Reaktion unter dem Namen „Suzuki-Miyaura-Reaktion“ (im folgenden kurz „Suzuki-Reaktion“ zu einem beliebten Synthesewerkzeug zur C-C-Bindungsknüpfung entwickelt.¹¹²⁻¹¹⁷ Sowohl bei einer großen akademischen Heerschar, die sich um eine Weiterentwicklung (z.B. Suzuki-Reaktion mit Alkylnukleophilen oder Elektrophilen)¹¹⁸⁻¹²⁰ und mechanistische Aufklärung¹²¹ der Reaktion bemüht, als auch im industriellen Umfeld¹²² stößt diese Reaktion auf enormes Interesse. Aus der wirtschaftlichen Perspektive zeichnet sich die Suzuki-Reaktion dadurch aus, dass die nukleophile Komponente, die bororganische Verbindung, im Gegensatz zu denen anderer Kreuzkupplungen, relativ luft- und feuchtigkeitsstabil ist. Hinzu kommt die wesentlich geringere Giftigkeit der Borreagenzien bzw. der entstehenden Salzfracht im Vergleich zur Stille-Reaktion, die auf zinnorganische Reagenzien zurückgreift. Die hohe Toleranz gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen konnte die Suzuki-Reaktion mehrfach unter Beweis stellen. Aufgrund dieser Vorteile und des wachsenden Interesses gilt sie auch als ein bevorzugtes Testgebiet für die neusten Kreuzkupplungskatalysatoren.¹²³

Im anspornenden Wechselspiel zwischen akademischer und industrieller Forschung nach einer erweiterten Anwendungsbreite der Suzuki-Reaktion, stieß die Katalyseforschung, wie bei den meisten Kreuzkupplungsreaktionen dieser Art, auf zwei entscheidende Einschränkungen: Zum einen war es das Problem der Aktivierung von Arylchloriden,¹⁸ zum anderen die seit langem bekannten Probleme,¹²⁴⁻¹³³ die mit der Konstruktion von sterisch anspruchsvollen Biphenylen verbunden sind.

Ersteres konnte mit Hilfe von elektronenreichen und sterisch anspruchsvollen Liganden, wie Phosphin-^{10,11,134-142} oder Carbenliganden¹⁴³⁻¹⁵⁶ erst in letzter Zeit gelöst werden. Liganden, die zuerst für diese Transformation eingesetzt wurden, sind in Abbildung 14 zusammengestellt. Diese Entdeckungen ließen bis heute eine ganze Plethora an neuen Liganden entstehen, die für die palladiumkatalysierte Aktivierung von Arylchloriden in der Suzuki-Reaktion genutzt werden können. Eine kleine Auswahl dieser Liganden ist in Abbildung 15 abgebildet. Auffällige Merkmale dieser Liganden sind ihre hohe Lewis-Basizität und ihr sterischer Anspruch. Neuste Entwicklungen kombinieren diese Ligandeneigenschaften mit denen stabiler Palladacyclen als problemlos lagerbare Katalysatorvorläufer.^{147,157} Andere Weiterentwicklungen fügen dem

Liganden eine zusätzliche, hemilabile Koordinationsmöglichkeit für das Palladiumatom bei, um langlebige und hochaktive Katalysatoren zu erzeugen.¹⁵⁸

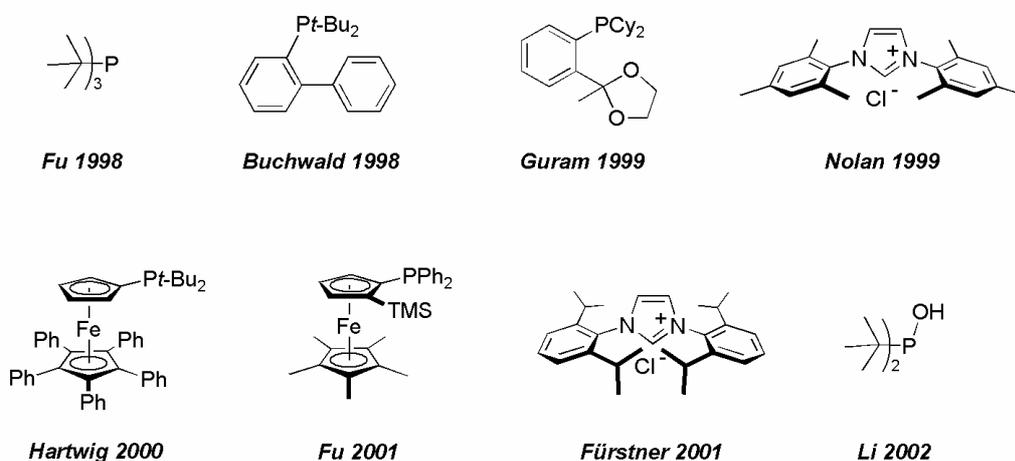


Abbildung 14. Sterisch anspruchsvolle und elektronenreiche Liganden der ersten Stunde für die Aktivierung von Arylchloriden in der Suzuki-Reaktion.

Die mit dem Aufbau von ortho,ortho'-disubstituierten Biphenylen verbundene Problematik blieb allerdings bestehen, insbesondere wenn milde Reaktionsbedingungen zum Einsatz kommen sollten. Fu hatte mit *t*-Bu₃P als Liganden bei Raumtemperatur maximal monoorthosubstituierte Biphenyle synthetisieren können.¹⁵⁹ Gleiches galt für die frühen Vertreter der Buchwald-Liganden (Abbildung 14).¹⁰ Nur bei erhöhter Temperatur konnten höher substituierte Biphenyle auf diesem Weg hergestellt werden.

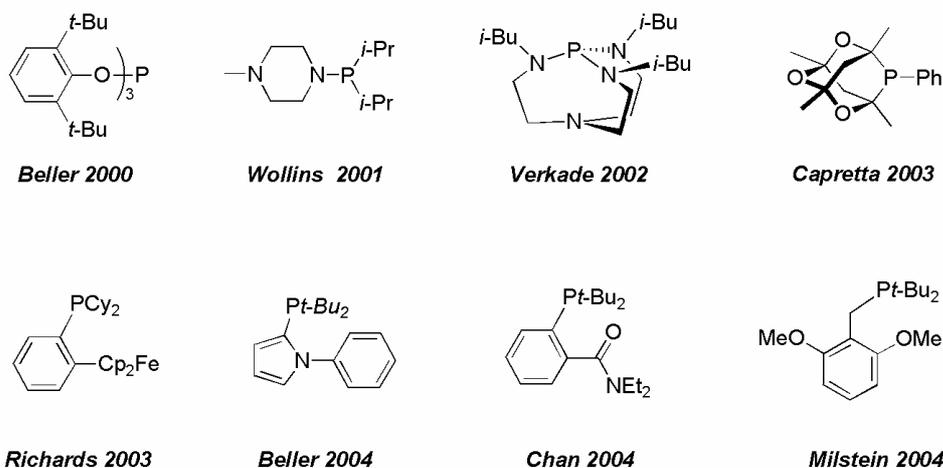
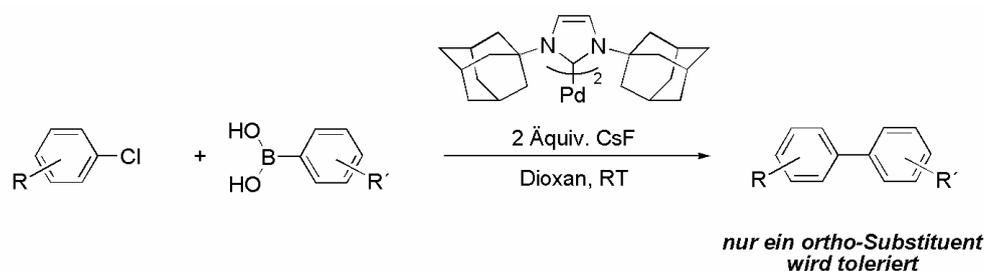


Abbildung 15. Eine Auswahl von Liganden, die für die Aktivierung von Arylchloriden in der Suzuki-Reaktion entwickelt worden sind.



Schema 17. Suzuki-Reaktion bei Raumtemperatur nach Herrmann.

Unübersehbar traten die mit sterisch anspruchsvollen Substraten verbundenen Schwierigkeiten erneut in einer Publikation von Herrmann über die Suzuki-Reaktion von Arylchloriden bei Raumtemperatur zu Tage.¹⁴⁴ Zwar war es ihm möglich, unter Verwendung des bisadamantylsubstituierten NHCs (IAd), elektronisch unterschiedliche Chloraromaten und Boronsäuren bei Raumtemperatur C-C-zuverknüpfen (Schema 17). Jedoch fand keine Reaktion bei dem Versuch, mehr als zwei Orthosubstituenten vom Chloraromaten bzw. von der Boronsäure her in das Produkt einzuführen, statt.

4.2 IBiox6 – Ein Ligand mit flexiblen sterischen Anspruch

Um diesen Nachteil der Suzuki-Reaktion zu überwinden, sollte der IBiox6-Ligand (Abbildung 17), der erste Vertreter, der in dieser Arbeit weiter ausgearbeiteten Reihe an IBiox-Imidazoliumsalzen, mit zyklischen Alkyllingen am Bioxazolingrundgerüst, zum Einsatz kommen.

Die zugrunde liegende Arbeitshypothese hierzu entstand durch eine vereinfachende Analyse der drei Grundschrkte des Katalysezyklusses, so wie er in Abbildung 16 dargestellt ist. Der von Herrmann eingesetzte bisadamantylsubstituierte Ligand war demnach in der Lage, die aktive Zwölfelektronenpalladiumspezies $L_1\text{-Pd}^0$ zu bilden, und durch seinen Elektronenreichtum auch die oxidative Addition zu begünstigen. Aufgrund seines starr definierten sterischen Anspruchs verlangsamte er aber die oxidative Addition von 2-substituierten Arylchloriden. Des Weiteren ließ er auch für den folgenden Transmetallierungsschritt nicht genügend Raum in der Ligandensphäre des Palladiums, um sterisch anspruchsvollere Arylreste zu akzeptieren.

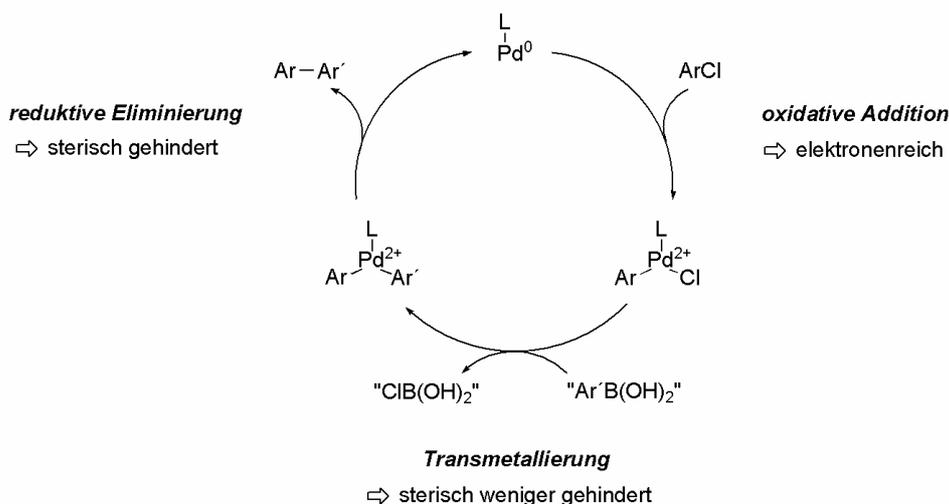


Abbildung 16. Vereinfachter Katalysezyklus der Suzuki-Reaktion und Anforderungen an den Liganden L.

In dieser Hinsicht erschien IBiox6, als ein mit günstigeren Charakteristika ausgestatteter Ligand (Abbildung 17): Das halboffene und das geschlossene Konformer in Abbildung 17 sollten für die ligandenunterstützte Bevorzugung des monomeren L_1 -Pd-Fragment eine tragende Rolle spielen. Ein solches mit sterisch anspruchsvollen Liganden monoligiertes Metallzentrum gilt paradigmatisch als die eigentlich katalytisch aktive Spezies in Kreuzkupplungsreaktionen. Einfache Untersuchungen mit verschiedenen Äquivalenten an sterisch anspruchsvollen Liganden^{150,160-162} und vorgeformten Komplexen,^{142,147,157,163} die nur einen Steuerliganden besitzen, bestätigen diese Hypothese. Sie wird von detaillierten mechanistischen Untersuchungen an isolierten Komplexen, z.B. von Hartwig,¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ untermauert.

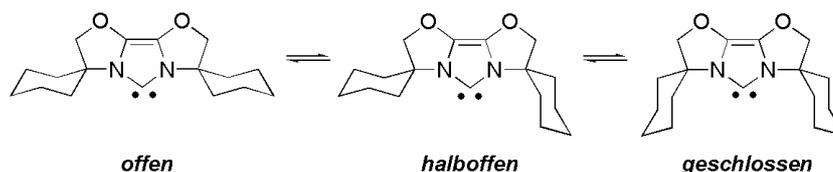


Abbildung 17. IBiox6 in seinen drei Konformationen.

Entgegen den gängigen, in ihrem sterischen Anspruch rigiden Liganden, sollte der IBiox6-Ligand auch ein offenes Konformer (Abbildung 17) dem Katalysezyklus zur Verfügung stellen. Dieses Konformer sollte für die oxidative Addition bzw. die Transmetallierung von sterisch anspruchsvollen Arylresten genügend Raum bieten. Für den letzten Schritt im Katalysezyklus, der reduktiven Eliminierung des Produktes, hingegen könnten die sterisch anspruchsvolleren

Konformere begünstigend wirken.¹⁶⁷

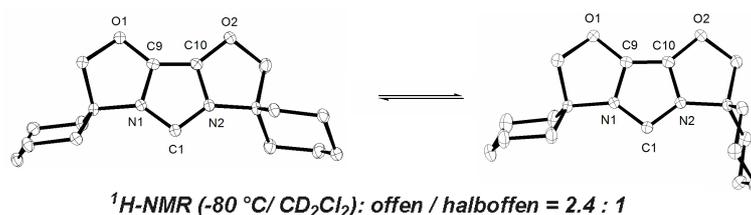


Abbildung 18. Kristallstrukturen und Verhältnis zweier IBiox6-Konformere in Lösung.

Dass für die Cycloalkyrlinge tatsächlich die verschiedenen Konformere energetisch zugänglich sind, konnte sowohl im Festkörper (Abbildung 18), als auch in Lösung bei tiefer Temperatur per NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Diese Ligandeneigenschaft kann als „weiche Sperrigkeit“ oder noch treffender als „flexibler sterischer Anspruch“ oder beschrieben werden

4.3 Resultate und Diskussion

Um erste Reaktivitäten mit dem IBiox6-Liganden in der Suzuki-Reaktion zu erreichen, und um daraus ein bei Raumtemperatur katalytisch aktives Katalysatorsystem zu entwickeln, wurden zunächst literaturbekannte Vorschriften für die Suzuki-Reaktion von Nolan,¹⁴⁸ Fürstner²² und Herrmann^{144,168} ausprobiert. Neben *in situ*-Protokollen, kamen unter anderem auch die isolierten Palladiumkomplexe [(IBiox6)Pd(allyl)Cl] und [(IBiox6)₂Pd] zum Einsatz (Abbildung 19).

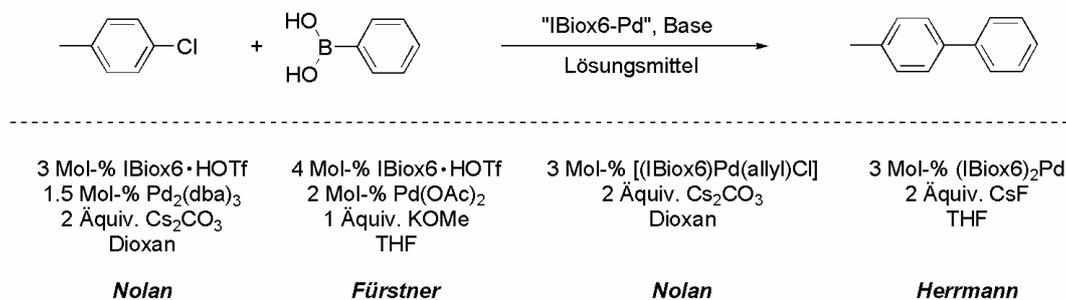
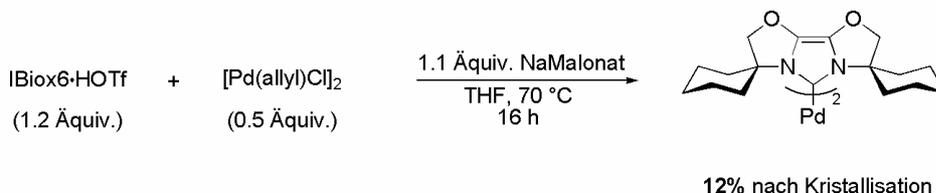


Abbildung 19. Literaturbekannte Vorschriften, die kein Produkt bei Raumtemperatur lieferten.

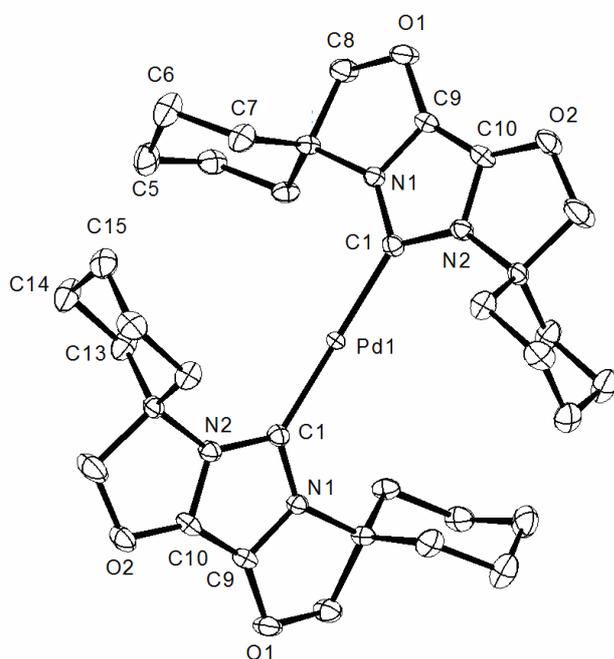
All diese Methoden lieferten kein Produkt bei Raumtemperatur. Erst bei Temperaturen von über 60 °C konnte für die einfachste Testreaktion ein Umsatz festgestellt werden. Mögliche

Probleme könnten eine ausgebliebene Initiierung des Katalysators durch nötige Reduktion der Pd(II)-Vorläufer zu Pd(0) gewesen sein. Eine mangelnde Deprotonierung des Imidazoliumsalzes zum Carbenliganden, oder eine Inhibierung des Katalysators durch Dibenzylidenacetone („dba“) oder ein zusätzliches Äquivalent IBiox6 im Falle von Pd₂(dba)₃ respektive [(IBiox6)₂Pd], sind zusätzliche potentielle Gründe für die Inaktivität bei Raumtemperatur.



Schema 18. Synthese von [(IBiox6)₂Pd].

Der Komplex [(IBiox6)₂Pd] war nach einer adaptierten Vorschrift von Herrmann¹⁴⁴ in nur geringer Ausbeute synthetisiert worden (Schema 18). Aus THF/Ether kristallisierte bei -30 °C der Komplex in feinen, hellgelben Nadelchen aus, die für die Kristallstrukturbestimmung geeignet waren.



[(IBiox6)₂Pd]

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°):

Pd1-C1	2.001(2)
C1-N1	1.367(3)
C1-N2	1.373(3)
C5...C13*	4.197(4)
C6...C14*	4.293(4)
C7...C15*	4.220(4)

Ebene (C1, C9, C10, N1, N2, Pd1)/Ebene (C1*, C9*, C10*, N1*, N2*, Pd1) 62(1)°.

Abbildung 20. Kristallstruktur von [(IBiox6)₂Pd].

Die Palladium/Kohlenstoff-Bindung in [(IBiox6)₂Pd] liegt im Vergleich zu analogen Komplexen von IMes (1.99 Å),¹⁶⁹ IPr (2.02),¹⁷⁰ I*t*-Bu (2.04 Å)¹⁷¹ IAd (2.07)¹⁷² mit 2.00 Å im unteren Längenbereich für die als weniger sterisch anspruchsvoll geltenden Liganden. Die

Anordnung der Ebenen der Imidazolringe zueinander ist mit einem Diederwinkel von 62° ebenfalls vergleichsweise klein.

Er rückt damit näher zum Bereich kleinerer Winkel, die bei aromatisch substituierten NHCs ($\approx 50^\circ$) vorgefunden werden,^{169,170} als zu den bei sterisch anspruchsvollen NCHs, *I*-Bu (90°),¹⁷¹ IAd (84°),¹⁷² gefundenen. In dieser Konformation kann IBiox6 also als relativ kleiner Ligand betrachtet werden. Der kurze Pd/C_{carben}-Abstand spricht für eine vergleichsweise starke Bindung und könnte die Inaktivität des Komplexes bei Raumtemperatur erklären, da ein Ligand den Komplex verlassen muss, um ihn zu aktivieren.

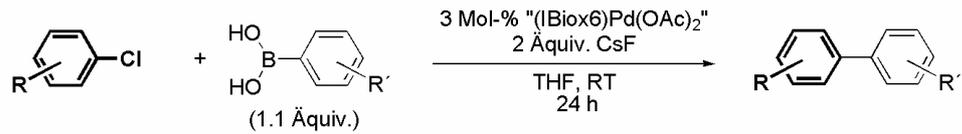
Wesentlich für die erfolgreiche Entdeckung eines bei Raumtemperatur aktiven Katalysators war die Entscheidung, das freie Carbens mit überstöchiometrischen Mengen an KH und katalytischen Mengen an KO*t*-Bu in THF aus dem Imidazoliumsalz zu erzeugen, und es anschließend mit Palladiumacetat zu vermischen (Schema 19). Die klare, braune Katalysatorlösung konnte bequem zu dem vorbereiteten Reaktionsgemisch zudosiert werden. Sie enthielt tatsächlich den gesuchten, raumtemperaturaktiven Katalysator für die Suzuki-Reaktion.



Schema 19. *in situ*-Generierung des raumtemperaturaktiven Katalysators.

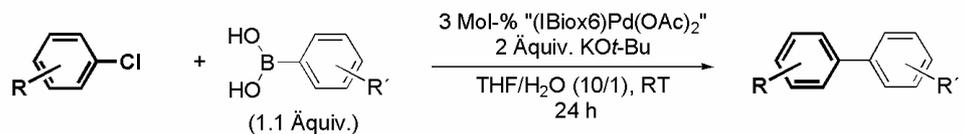
Versuche, den *in situ* erzeugten Katalysator zu isolieren, gelangen nicht. Einfaches Entfernen des Lösungsmittels, Fällung durch Zugabe von unpolaren Lösungsmitteln oder Kristallisation ergaben Material, das keine einheitliche Spezies im $^1\text{H-NMR}$ erkennen ließen. Hingegen zeigte eine Lösung des in deuteriertem THF erzeugten Komplexes einen recht charakteristischen Peak für die CH_2 -Gruppe des IBiox-Rückgrats. MS(EI)-Experimente der Katalysatorlösung deuteten ebenfalls auf das intakte IBiox6Pd(OAc)₂-Fragment hin. Ähnliche (NHC)Pd(OAc)₂-Komplexe sind von Sigman¹⁷³ und Nolan¹⁷⁴ publiziert und charakterisiert worden.

Mit dem IBiox6-basierten Palladiumkatalysator konnte eine Reihe an elektronisch verschiedenen Arylboronsäuren (Einträge 4 und 6, Tabelle 4) mit Arylchloriden unter Verwendung der Lösungsmittel/Basen-Kombination THF/CsF kreuzgekuppelt werden. Erstmals war damit die Synthese von diorthosubstituierte Biphenylen bei Raumtemperatur unter Verwendung von Boronsäuren möglich.



Eintrag	Produkt	Ausbeute	Eintrag	Produkt	Ausbeute
1		82	5		79
2		83	6		87
3		69	7		52 ^a
4		85	8		94 ^b

Tabelle 4. Produkte der Suzuki-Reaktion unter den angegebenen Bedingungen; ^a) 0.03 Mol-% Katalysator; ^b) 0.03 Mol-% Katalysator, 60 °C.



Eintrag	Produkt	Ausbeute (%)	Eintrag	Produkt	Ausbeute (%)
1		70	4		95
2		69	5		72
3		66 ^a	6		76

Tabelle 5. Produkte der Suzuki-Reaktion unter den angegebenen Bedingungen; ^a) 60 °C.

Das ist eine Reaktion, die sowohl in der Veröffentlichung von Herrmann und unter den hier entwickelten Bedingungen mit IAd bzw. IMes als Liganden nicht durchzuführen war. Die Reaktion konnte auch mit relativ niedriger Katalysatorbeladung von 0.03% für ein aktiviertes Arylchlorid (Einträge 7 und 8, Tabelle 4) durchgeführt werden. Leichtes Erwärmen führt zu TONs in der Größenordnung von 3000.

Um 2,6-substituierte Boronsäuren als Substrate verwenden zu können, mussten die Reaktionsbedingungen entsprechend angepasst werden (Reaktionsschema über Tabelle 5). Sowie es Suzuki¹²⁴ selbst beschrieben hatte, half dabei eine stärkere Base, KO t -Bu in wässrigen THF; KOH unter identischen Bedingungen lieferte kein Produkt. Wahrscheinlich beschleunigte die stärkere Base den Transmetallierungsschritt. Somit konnten auch trisubstituierte Biphenyle (Einträge 2 und 3, Tabelle 5) erstmals unter milden Suzuki-Bedingungen hergestellt werden.

Nach diesen Erfolgen mit dem neu entwickelten IBiox6-Katalysator, berichteten Nolan¹⁴⁷ und Buchwald¹³⁶ über vergleichbare Ergebnisse für die Suzuki-Reaktion von sterisch gehinderten Arylchloriden bei Raumtemperatur (Abbildung 21). Die von Nolan verwendeten Katalysatoren sind in zweierlei Hinsicht erwähnenswert: zum einen konnte er mit ihnen kurze Reaktionszeiten realisieren. Zum andern beruhen die Katalysatoren auf den Carbenen IPr und IMes. Das sind Liganden, die unter den in dieser Arbeit entwickelten Bedingungen keine katalytische Aktivität zeigten.

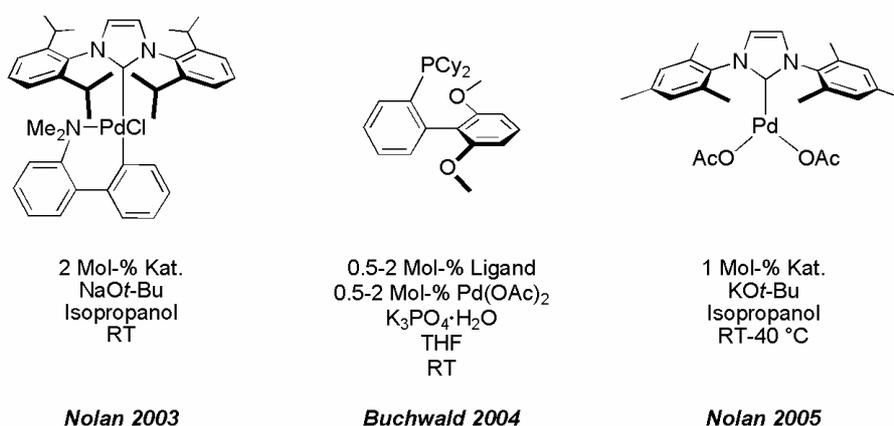


Abbildung 21. Katalysatorsysteme von Nolan und Buchwald, die ebenfalls bei Raumtemperatur orthosubstituierte Biphenyle aufbauen können.

So scheint neben dem eigentlichen Carbenliganden in Nolans Komplexen, auch der spezielle Aktivierungsmechanismus entscheidend für die hohe Aktivität zu sein. Ein zusätzliches, neuartiges Charakteristikum, das für die hohe Aktivität der Buchwaldschen Phosphinliganden vermutlich verantwortlich ist, ist die durch den Elektronenreichtum des dimethoxysubstituierten

Arylrestes geförderte stabilisierende Wechselwirkung des π -Systems diese Aromaten mit dem Palladiumzentrum.¹³⁶

Um tetraorthosubstituierte Biaryle mit Hilfe eines Suzuki-Protokolls aus Arylchloriden herstellen zu können, waren wesentliche Veränderungen an den Katalysatorsystemen notwendig. Über die in dieser Arbeit unternommen wird im nächsten Abschnitt berichtet.

5 ERWEITERUNG DER IBIOX-FAMILIE

5.1 Synthese der neuen Liganden

Nach den Ergebnissen, die mit dem IBiox6-Liganden erzielt werden konnten, blieb als ungelöstes Problem die Synthese von tetraortho-substituierten Biphenylen, ausgehend von Arylchloriden und Boronsäuren. Bis dahin war dies nur für Arylbromide von Buchwald mit Abkömmlingen seines Biphenylphosphin-Liganden beschrieben worden (Abbildung 22).^{136,175}

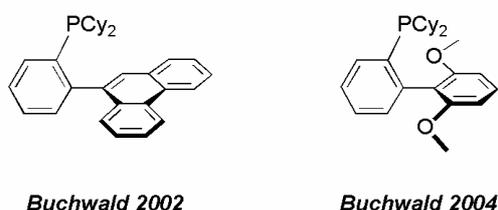
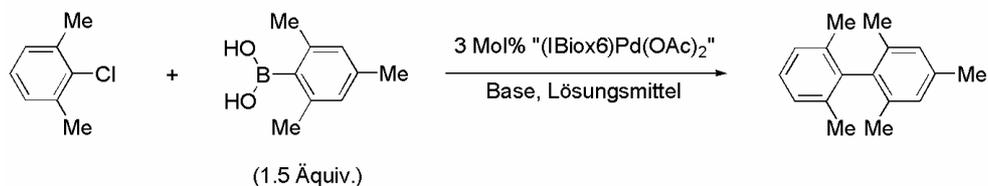


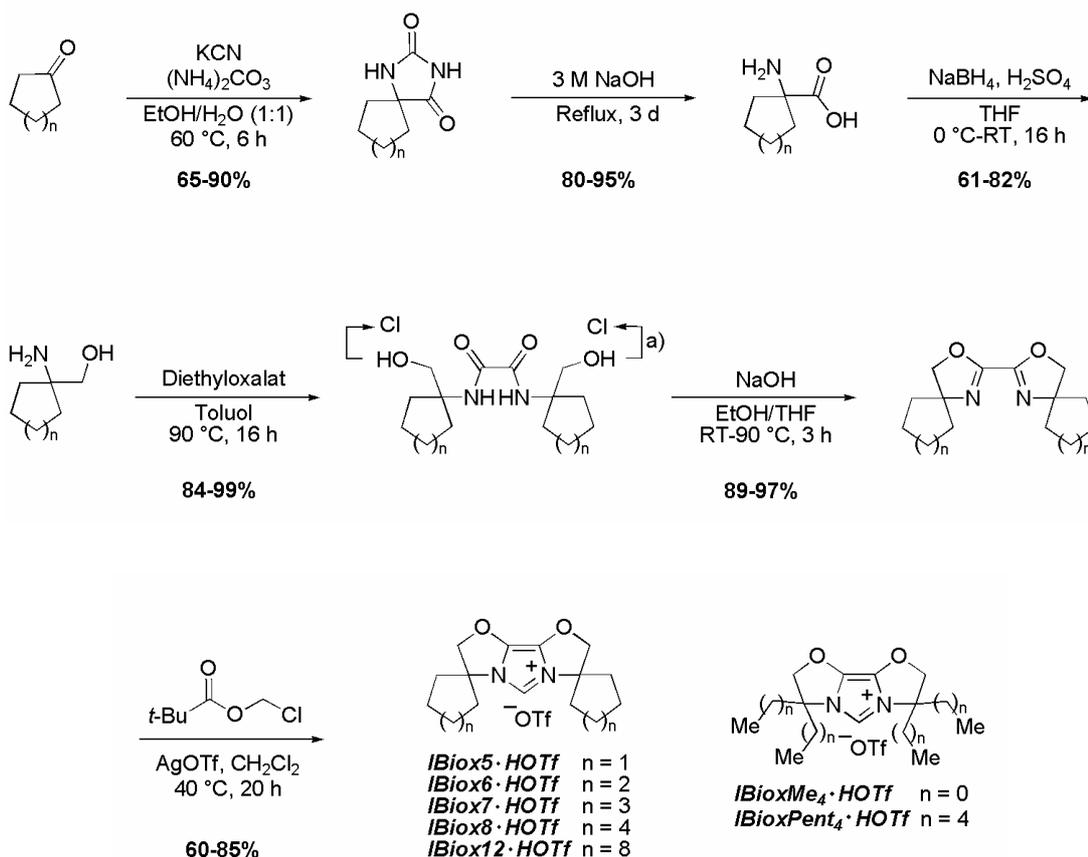
Abbildung 22. Buchwalds Weiterentwicklungen für die Kreuzkupplung von 2,6-substituierten Arylbromiden mit 2,6-substituierten Arylborsäuren.

Gängige Protokolle, die für Kreuzkupplung für sterisch anspruchsvolle Kupplungspartner¹²⁴⁻¹³³ oder Arylchloride¹⁸ entwickelt worden waren, versagten bei dem Versuch, die in Schema 20 abgebildete Reaktion mit dem IBiox6-Liganden durchzuführen. Hauptsächlich beobachtete Nebenreaktion war die Hydrodeborylierung der 2,6-Dimethylboronsäure, insbesondere wenn wässrige Bedingungen verwendet wurden. Der Einsatz von hydrolysestabileren Boronsäureestern aus Ethandiol und Pinakol führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg. Das erwartete Kupplungsprodukt konnte nur in geringen Mengen (ca. 20%) im GC-MS beobachtet werden, wenn auf ein von Buchwald¹⁷⁵ für Arylbromide entwickeltes Protokoll zurückgegriffen wurde.



Schema 20. Angestrebte Suzuki-Kreuzkupplung. Die Bedingungen sind den Literaturstellen^{18,124-133} zu entnehmen.

Um neben den Effekten der Reaktionsbedingungen auch systematisch den Einfluss des Liganden zu studieren, wurde die IBiox-Ligandenklasse um Analoga zu IBiox6·HOTf erweitert. Dabei wurde die IBiox-Klasse fokussiert um die zu IBiox6·HOTf vermeintlich kleineren Vertreter IBioxMe₄·HOTf und IBiox5·HOTf, sowie die IBiox-Liganden mit größeren Cycloalkylringen (IBiox7-12·HOTf), erweitert. Später wurde auch ein weiteres offenkettiges Imidazoliumsalz IBioxPent₄·HOTf hergestellt (Schema 21).



Schema 21. Synthese der IBiox-Imidazoliumsalze; a) SOCl₂, Toluol, 60-90 °C, 3 h 93-99%.

Die Synthese der Liganden begann im Falle, dass die korrespondierende Aminosäure nicht kommerziell erhältlich war, beim entsprechenden Keton (IBiox7, 8, 12 und IBioxPent₄). Aus dem Keton konnte durch klassische Bucherer-Bergs-Reaktion¹⁷⁶ zunächst das Hydantoin hergestellt werden, das unter stark basischen Bedingungen zur Aminosäure verseift wurde. Anschließende Reduktion der Aminosäure mit *in situ* erzeugtem BH₃ nach Masamune¹⁷⁷ ergab den für die Kondensation mit Diethyl oxalat benötigten Aminoalkohol. Chlorierung mit Thionylchlorid wandelte den Amidoalkohol in das Amidochlorid um. Unter basischen Bedingungen zyklisierte das Amidochlorid zum Bioxazolin. Beim letzten Schritt, der Zyklisierung des Bioxazolins zum

Imidazoliumsalz, zeigte sich erneut die Verlässlichkeit des von Glorius entwickelten Verfahrens,¹⁷⁸ das ohne große Adaption in allen Fällen Ausbeuten von über 60% lieferte.

In einigen Fällen wurde bei Zugabe von „Triflatmethylpivalat“¹⁷⁸ zum Bioxazolin eine Niederschlagsbildung beobachtet. Spätere Analyse der Nebenprodukte zeigte, dass es sich teils um den zurückgebildeten Aminoalkohol handelte, der wahrscheinlich durch nukleophilen Angriff auf den Bioxazolinmethylenkohlenstoff entstand. Es empfahl sich, die Bioxazoline vor dem Ringschluss zum Imidazoliumsalz umzukristallisieren oder über eine kurze Säule mit Silicagel zu filtrieren, um trockene und reine Ausgangsverbindung für die finale Zyklisierung zu erhalten. Die Zugabe des Reagenzes zum Bioxazolin unter Eiskühlung stellte sich ebenfalls als vorteilhaft heraus, da eine erhebliche Wärmetönung des Reaktionsgemisches während der Reagenzienzugaben beobachtet wurde.

Generell ist hervorzuheben, dass die länglich erscheinende Synthesesequenz ohne Probleme für jeden der hier vorgestellten Liganden verlief, und auch größeren Mengen an Ligandenmaterial bereitgestellt werden konnten. Im Falle von für IBiox7•HOTf wurde innerhalb von 7 Arbeitstagen knapp 30 g, ausgehend vom Keton, synthetisiert. Die Reinigungsschritte beschränkten sich auf Kristallisation, Filtration bzw. Dekantieren. Der letzte Schritt erfordert einen säulenchromatographischen Reinigungsschritt vor der Kristallisation.

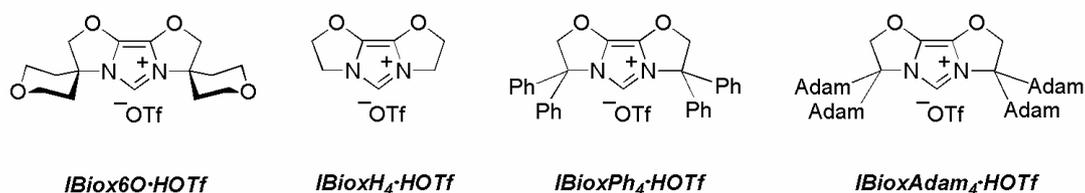


Abbildung 23. IBiox-Strukturen, die nicht hergestellt werden konnten.

Ligandenstrukturen, die bislang nicht hergestellt werden konnten, waren die in Abbildung 23 gezeigten. Der Aminoalkohol, der für IBiox6O•HOTf notwendig gewesen wäre, konnte nur in zu geringen Ausbeuten produziert werden. Das Vorläuferbioxazolin für IBioxH₄•HOTf konnte nicht zum Imidazoliumsalz zyklisiert werden, da sich bei der Reaktion eine zähe, unlösliche Masse bildet. Das Bioxazolin BioxH₄, war selbst schwer löslich in CH₂Cl₂. Auf dem Weg zu IBioxPh₄•HOTf war der entsprechende Amidoalkohol unter den Chlorierungsbedingungen nicht stabil. Die Synthese von IBioxAd₄•HOTf scheiterte auf der Hydantoinstufe, da unter den Standardbedingungen der Bucherer-Bergs-Reaktion hauptsächlich das Cyanhydrin gebildet wurde.

5.2 Die neuen IBiox-Liganden - Eigenschaften

Als herausragende Eigenschaft von Carbenliganden wird meist ihre starke σ -Donorkapazität bei vergleichsweise geringer π -Akzeptoreigenschaft genannt.¹⁹ Immer neue Carbenliganden werden publiziert, die sich in dieser Eigenschaft gegenseitig übertreffen.¹⁷⁹⁻¹⁸³ Ein probates Mittel, um die Elektronendonoreigenschaft eines Liganden zu quantifizieren, ist die Messung der Carbonylschwingungsbanden im infraroten Spektralbereich (IR) von Carbonylkomplexen der Liganden, und sie miteinander in einer Serie von Komplexen zu vergleichen.¹⁸⁴⁻¹⁸⁶

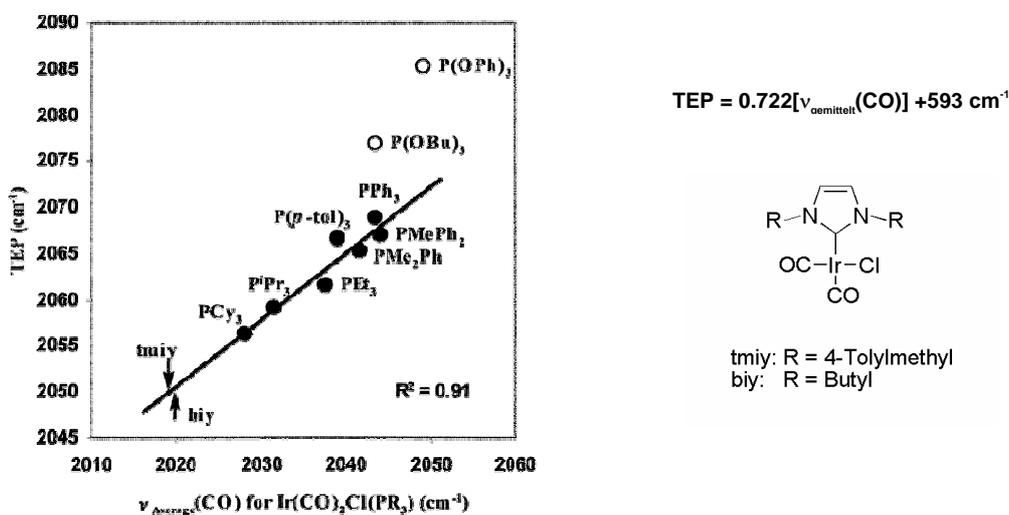
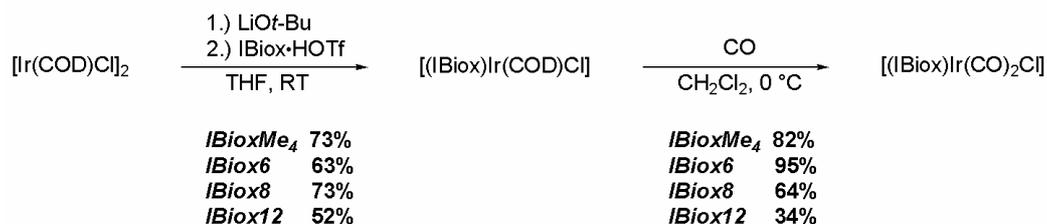


Abbildung 24. Bestimmung des TEP für Carbene nach Crabtree.

Ein elektronenreicher Ligand erzeugt ein elektronenreiches Metallfragment, das wiederum Elektronendichte in die Orbitale der Carbonylliganden überträgt und die C-O-Bindung schwächt. IR-analytisch bedeutet das für die Carbonylgruppe niedrigere Schwingungsfrequenzen bzw. höhere Wellenzahlen. Tolman kartographierte für viele Phosphine die Lage der Carbonylbanden im IR.¹⁸⁷ Crabtree konnte aus diesen Daten eine einfache lineare Beziehung zwischen den Tolman Electronic Parametern (TEP) und der mittleren Schwingungsfrequenz der Carbonylbanden von $\text{R}_3\text{PIr}(\text{CO})_2\text{Cl}$ -Komplexen ableiten (Abbildung 24). Über diese einfache lineare Beziehung können mit Hilfe der mittleren Schwingungsfrequenzen analoger Iridiumkomplexe von Carbenliganden auch TEPs für einen Vergleich mit denen von Phosphinen bestimmt werden (Abbildung 24).



Schema 22. Synthese der Iridiumcarbonylkomplexe.

Um eine Vorstellung von den Elektronendonoreigenschaften der neuen IBiox-Liganden zu bekommen, und den Einfluss der unterschiedlichen ans Ligandenrückgrat angeknüpften Alkylreste zu untersuchen, wurden, der Methode von Crabtree folgend, vier (IBiox)IrCO₂Cl-Komplexe synthetisiert und deren Infrarotspektren gemessen.

Die Synthese der Komplexe gelang ohne weitere Schwierigkeiten nach der Vorschrift von Crabtree (Schema 22). Die intensiv gelben Zwischenstufen konnten an der Luft gehandhabt werden. Eine Reinigung per Säulenchromatographie ergab ohne zeitaufwändige Kristallisation die reinen Vorläufer für den COD/CO-Austausch. 15minütiges Durchleiten eines schwachen CO-Stroms durch eine Lösung des Komplexes in CH₂Cl₂ bei 0 °C reichte aus, um COD zu verdrängen. Das freie COD konnte mit Pentan vom Rückstand gewaschen werden. Eine bemerkenswerte Beobachtung an dieser Stelle war, dass die IBiox8/12-Komplexe begannen selbst in dem unpolaren Pentan relativ gut löslich zu werden. Deshalb musste in diesen Fällen während des Waschens mit Pentan bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden, um nicht zuviel Komplex mit der Waschphase zu verlieren.

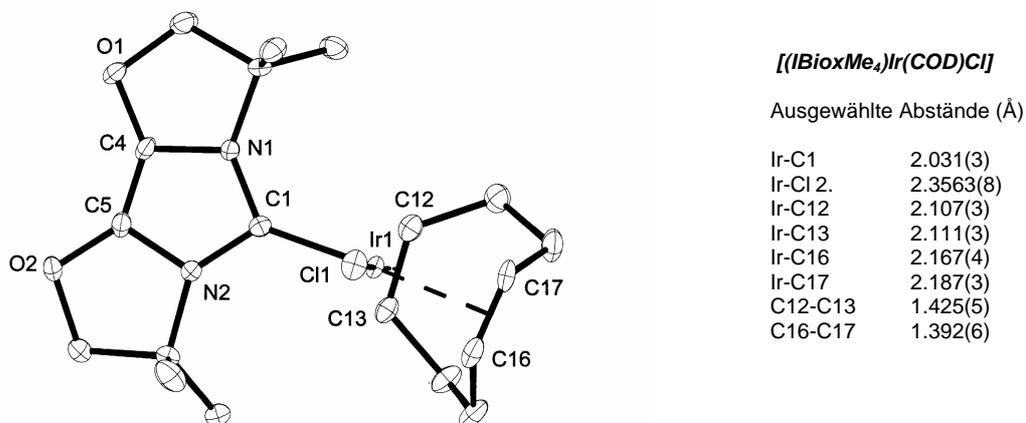


Abbildung 25. Kristallstruktur von [(IBioxMe₄)Ir(COD)Cl].

Neben der routinemäßigen Charakterisierung wurde auf beiden Stufen der Synthese zusätzlich eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, um die Konnektivitäten im Einzelnen zu überprüfen. Beide Iridiumzentren sind quadratisch planar koordiniert (Abbildung 25, Abbildung 26). Die Abstände zeigen keine besonderen Abweichungen im Vergleich zu analogen (NHC)Ir(COD)Cl- bzw. (NHC)Ir(CO)₂Cl-Komplexen.^{184,188,189} Die Aufweitung des C19/O4-Bindungslänge (Abbildung 26) bzw. kleinere C16/C17-Doppeldbindungslänge (Abbildung 25) trans zum IBiox-Liganden im Vergleich zu den cis-angeordneten Liganden spiegelt die hohe σ -Elektronendonoreigenschaft des Liganden wider.

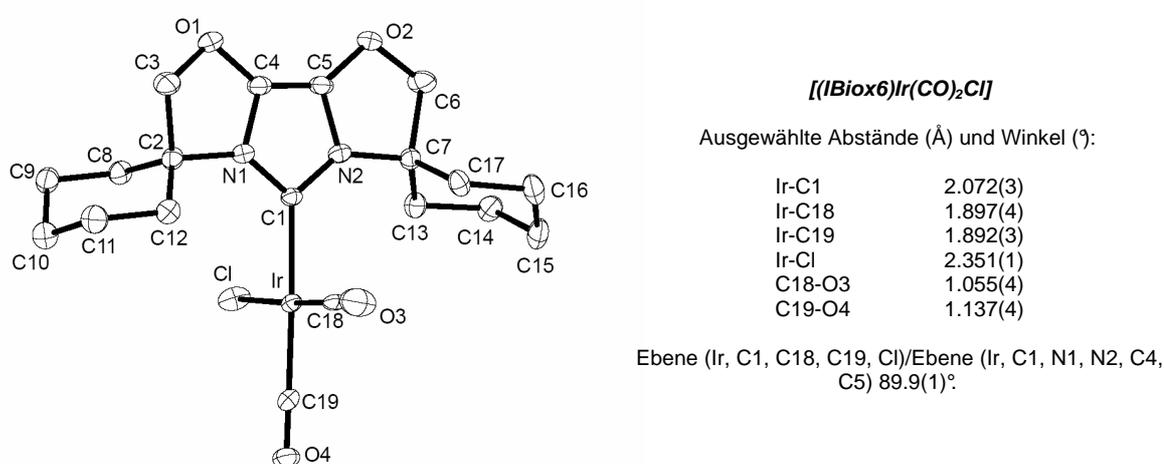


Abbildung 26. Kristallstruktur von [(IBiox6)Ir(CO)₂Cl].

Aufschlussreich war insbesondere der Vergleich TEPs, die sich aus den Lagen der Carbonylbanden ableiteten (Tabelle 6). Es zeigte sich, dass alle Komplexe, in den Genauigkeitsgrenzen dieser Methode, gleiche TEPs und damit Elektronendonoreigenschaften besaßen. Das bedeutet, dass die Variation der Alkylreste am Bioxazolingrundgerüst einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Liganden hatte.

Ligand	ν (CO) [cm ⁻¹]	ν (CO) [cm ⁻¹]	TEP (CO) [cm ⁻¹]
IBioxMe ₄	1982	2066	2054
IBiox6	1982	2065	2054
IBiox8	1981	2064	2053
IBiox12	1980	2064	2053

Tabelle 6. Schwingungsfrequenzen von CO und berechnete TEPs nach Crabtree.

Diese Ähnlichkeit in der Elektronendichteverteilung zeichnete sich auch in der Konformität der chemischen Verschiebung ausgewählter Signale in den NMR-Spektren der Imidazoliumsalze ab (Tabelle 7).

Imidazoliumsalz	C2-H	OCH ₂	C2	OCN	C _{quat}	OCH ₂
IBioxMe ₄ •HOTf	8.71	4.76	112.4	125.2	64.6	88.4
IBiox5•HOTf	8.83	4.83	112.6	125.7	73.6	87.6
IBiox6•HOTf	8.93	4.82	113.2	124.8	67.5	85.9
IBiox7•HOTf	8.83	4.75	112.4	124.9	71.3	87.1
IBiox8•HOTf	8.82	4.78	113.0	125.0	71.5	87.6
IBiox12•HOTf	8.71	4.73	114.5	125.2	70.9	87.3
IBioxPent ₄ •HOTf	8.91	4.82	114.0	125.6	70.4	85.4

Tabelle 7. Ausgewählte ¹H- und ¹³C NMR-Daten für die IBiox-Imidazoliumsalze.

Dies gibt die bislang wenig verbreitete Möglichkeit im Bereich des Ligandendesigns, den elektronischen Parameter eines Liganden konstant zu halten, während die sterischen Eigenschaften unabhängig und systematisch variiert werden können. Im Falle von monodentaten Phosphinen ist dies auf einfache Art und Weise nicht möglich. Auf den zweiten Blick fällt auf, dass die IBiox-Liganden (TEP = 2054 cm⁻¹) etwas schlechtere Elektronendonoreigenschaften besitzen als Standardcarbene (TEP = 2050 cm⁻¹), und in etwa mit *t*-BuP₃ (TEP = 2056 cm⁻¹) verglichen werden können.

Einen Eindruck über die sterischen Eigenschaften der Imidazoliumsalze konnte durch röntgenographische Analyse ihrer Strukturen im Festkörper erhalten werden (Abbildung 27). Die Imidazoliumsalze kristallisierten aus CH₂Cl₂/Hexan-, bzw. Heptan- oder Diethylether/Hexan-Lösungsgemischen.

Die Röntgenstrukturen zeigen in allen Salzen einen absolut planaren Imidazolring. Die Oxazolinringe können etwas unterschiedliche Konformere einnehmen: die Methylengruppen C3 und C6 ragen (± 0.2 Å) aus der Ebene heraus. Diese Abweichungen sind aber so klein, dass man den Trizyklus weitestgehend als rigide bezeichnen kann. Abbildung 27 lässt einige mögliche Konformere der Cycloalkylringe erkennen. Dies ist besonderes an der Strukturen von IBiox5•HOTf, IBiox6•HOTf und IBiox12•HOTf zu erkennen, bei denen die Cycloalkylringe auf beiden Seiten unterschiedliche Konformere eingenommen haben. Für alle Salze ist die Anordnung der α-C-Atome in Relation zum trizyklischen Rückgrat beinahe identisch.

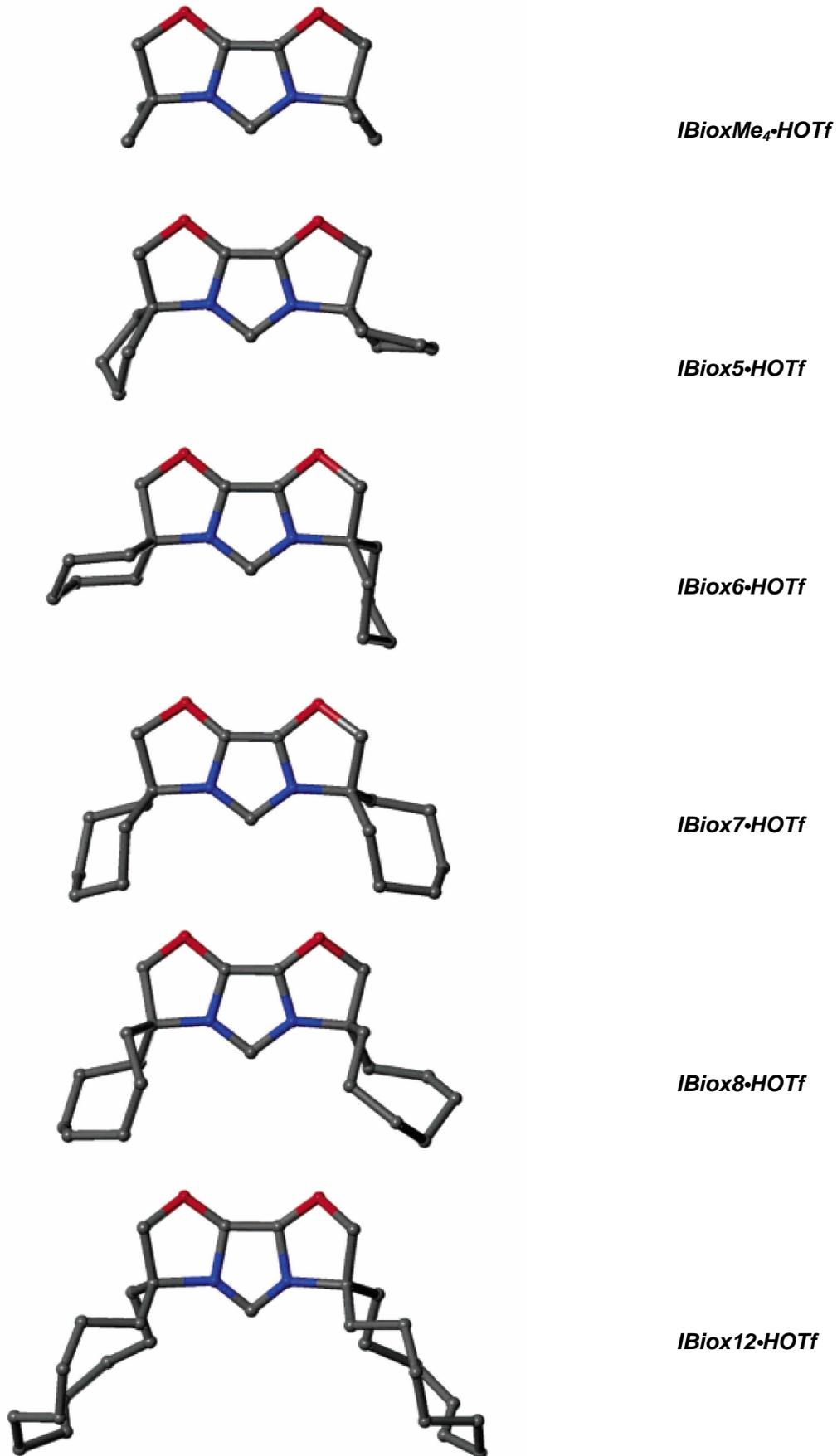


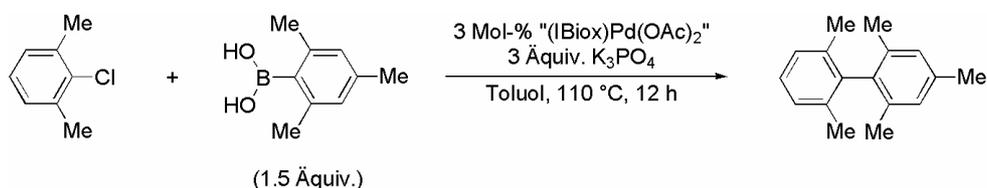
Abbildung 27. Kristallstrukturen der Imidazoliumtriflate.

Die Anordnung der restlichen Kohlenstoffatome der Ringe wird durch die Spirobefestigung am Rückgrat und die Natur des Ringes bestimmt. Dem Rückgrat nahe Kohlenstoffatome sind noch relativ beschränkt in ihrer Bewegungsfreiheit. Jedoch für weiter entfernte existieren viele verschiedene mögliche Konformere. Dabei kann man sich vorstellen, dass die Cycloalkylringe in ihren verschiedenen Konformeren das Geschehen in der Ligandensphäre eines an C2 gebundenen Metalls unterschiedlich stark beeinflussen oder das Metall abschirmen können.

Ein Ausfrieren von einzelnen Konformeren im NMR-Experiment bei tiefen Temperaturen, d.h. ein Erreichen von Koaleszenztemperaturen, so wie es im Falle von IBiox6•HOTf möglich gewesen war (Abbildung 18), konnte für keinen der größeren Ringe erreicht werden. Dies lässt auf ein Vorhandensein von vielen, energetisch nah beieinander liegenden Konformeren schließen.

5.3 Vergleich der Liganden in ihrer Katalytischen Aktivität

Aus verschiedenen Bedingungen, die mit IBiox6-Liganden für die Suzuki-Kreuzkupplung in Schema 20 bereits getestet worden waren, hatte sich als einzige Lösungsmittel/Base-Kombination, Toluol/ K_3PO_4 bei 110 °C erwiesen, die zumindest das gewünschte Produkt in knapp 20% GC-Ausbeute geliefert hatte. Deshalb wurden in diesem System die hergestellten Liganden in der Suzuki-Reaktion (Schema 23) unter Verwendung des *in situ*-Protokolls (Schema 19) getestet.



Schema 23. Testreaktion f\u00fcr das Ligandenscreening.

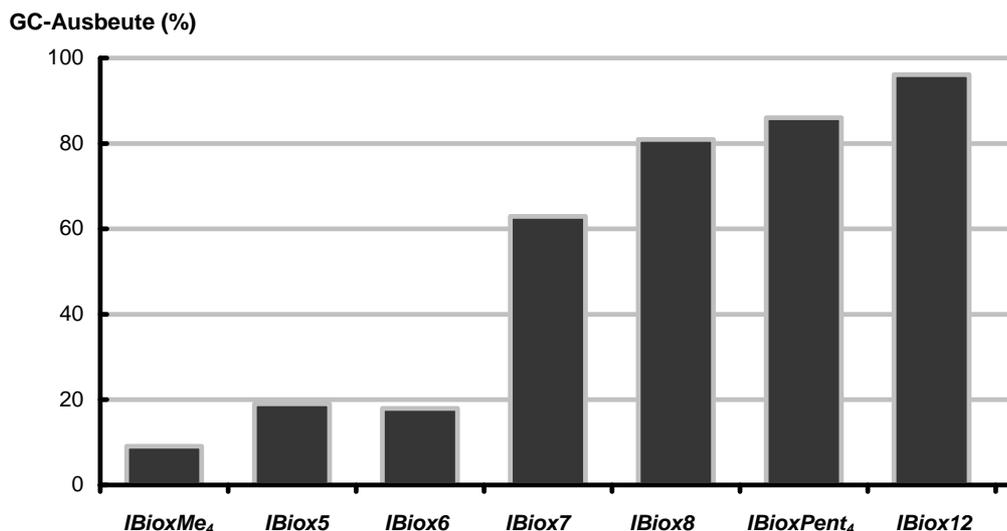


Abbildung 28. Ligandenscreening für die Suzuki-Reaktion von sterisch gehinderten Substraten.

Das Ligandenscreening ergab, dass beginnend mit dem Carben IBiox7 nennenswerte Mengen an gewünschtem Produkt gebildet werden konnten. Mit IBiox12 ließ sich eine GC-Ausbeute von 96% erreichen. Nicht nur die zyklischen Alkylreste zeigten den ausbeutesteigernden Effekt, sondern auch einfache, lange aliphatische Kohlenstoffketten haben eine entsprechende Wirkung (IBioxPent₄).

Der in dieser Reaktion beobachtete Trend, nämlich dass die Liganden mit den größeren Cycloalkylresten die höheren Ausbeuten an Biphenyl lieferten, zeigte sich auch für andere analoge Strukturen (Abbildung 29). Auch an ihnen waren die unterschiedlichen Liganden getestet worden.

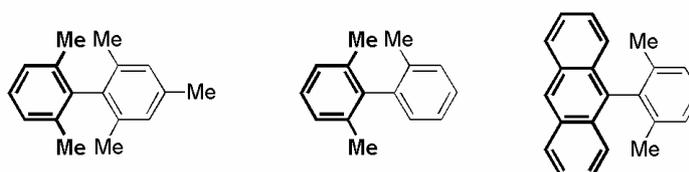
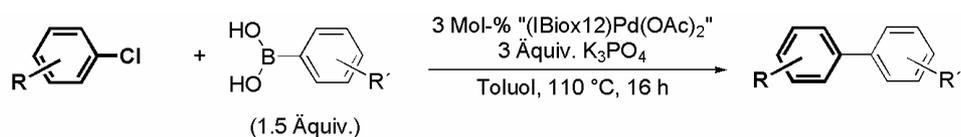


Abbildung 29. Produkte der Suzuki-Reaktion, bei denen im Ligandenscreening der gleiche Trend beobachtet wurde.

Vergleichbare Ausbeuten konnten auch mit der Lösungsmittel/Basen-Kombination Dioxan/Cs₂CO₃ erzielt werden. Es war des Weiteren wichtig, bei der Verwendung von Kaliumphosphat, dieses zuvor zu mörsern und im Vakuum einige Male per Bunsenbrenner zu erhitzen, um eine wasserfreie Base von gleich bleibender Qualität zu erhalten.

Mit dem soweit besten Liganden, dem Imidazoliumsalz IBiox12·HOTf, kann eine ganze Reihe von sterisch anspruchsvollen Biphenylen, ausgehend von Arylchloriden, aufgebaut werden (Tabelle 8). Bis dato war diese Reaktion nur mit Arylbromiden und dem wenig sterisch gehinderten Anthracenylchlorid als Substrat von Buchwald beschrieben worden.¹⁷⁵

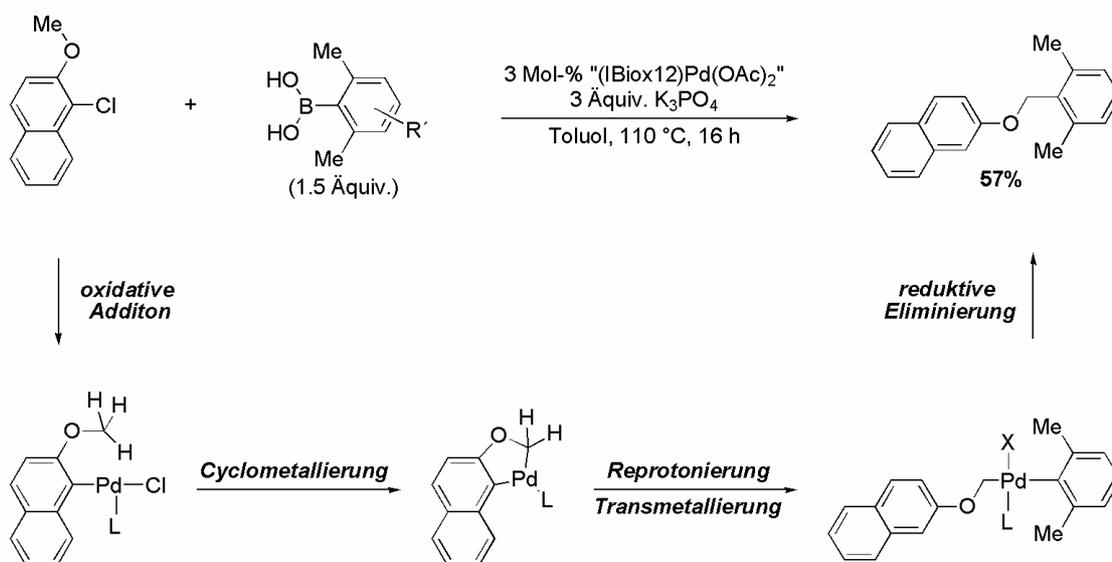


Eintrag	Produkt	Ausbeute	Eintrag	Produkt	Ausbeute
1		91 ^a	9		83
2		96	10		87
3		71 ^b	11		65 ^d
4		87 ^{c, d}	12		69
5		75	13		70
6		78	14		72
7		47			
8		82 ^a			

Tabelle 8. Suzuki-Kreuzkupplung von Arylchloriden zum Aufbau von tetraortho-substituierte Biphenylen; ^{a)} Arylbromid, anstatt Arylchlorid; ^{b)} 1.5 Mol-% [(IBiox7)PdCl₂]; ^{c)} 1.5 Mol-% [(IBiox12)PdCl₂]; ^{d)} 0.5 mmol Maßstab.

Neben der Methylgruppe konnten auch Fluorid-, Methoxy- und sogar Ethylsubstituenten in ortho-Position eingeführt werden. Elektronenreiche und -arme Arylchloride konnten verwendet werden (Einträge 9 und 12; Tabelle 8). An seine Grenzen stieß das Katalysatorsystem bei den Versuchen 2,6-Diisopropylbrombenzol bzw. -chlorid oder die entsprechende Boronsäure kreuzzukuppeln. Allerdings sind die großen Liganden auch in der Suzuki-Reaktion von ungehinderten Substraten, wie IBiox6, bei Raumtemperatur wirkungsvoll.

Zusätzlich zu den gewünschten Produkten konnte mit dem 1-Chloro-2-methoxynaphtalen (Schema 24) ein im ersten Moment anomal erscheinendes Produkt isoliert werden, das sich per NMR als das eines C-H-Aktivierungsschrittes zu erkennen gab. Eine ähnliche C-H Aktivierungen ist von Buchwald auch beobachtet worden,¹⁶⁰ und sind in ähnlicher Form gut dokumentiert.¹⁹⁰

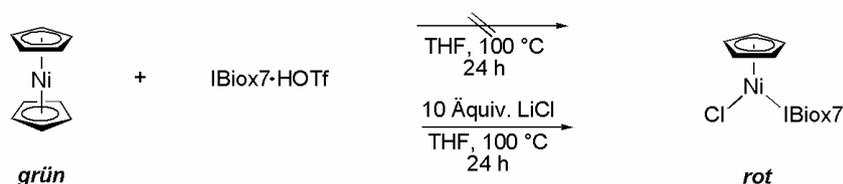


Schema 24. C-H-Aktivierung unter Suzuki-Bedingungen.

Im Endeffekt gelangt durch den Oxidationsschritt der Methoxysubstituent in direkte Nähe des koordinativ ungesättigten Palladiums. Die C-H-Aktivierung verläuft dann, wie bei einer Cyclometallierung, die durch Präkoordination begünstigt wird. Reprotonierung, Transmetallierung und reduktive Eliminierung sind Elementarschritte, die einen möglichen Katalysezyklus vervollständigen. Im „umgekehrten“ Fall (ähnlich Eintrag 7, Tabelle 8) wird das C-H-Aktivierungsprodukt nur in geringen Mengen gebildet. Solche alternativen Reaktionspfade werden wahrscheinlich durch einen verlangsamt Transmetallierungsschritt begünstigt.

Hinweise, die die in der Suzuki-Reaktion beobachteten Aktivitäten im Ansatz helfen

könnten zu erklären, konnten aus den Röntgenstrukturen der Palladiumkomplexe der IBiox7- und 12-Liganden gewonnen werden.



Schema 25. Positiver Effekt von LiCl bei Komplexbildung.

Die Komplexsynthese konnte in Anlehnung an bestehende Protokolle entwickelt werden.¹⁹¹ Hinzu kam, dass bei Komplexierungsexperimenten mit NiCp₂ aufgefallen war, dass LiCl für die Komplexbildung notwendig war (Schema 25). Ohne LiCl konnte kein charakteristischer Farbumschlag beobachtet werden.¹⁹² Wahrscheinlich war das Triflatanion zu wenig nukleophil, um den Cp-Liganden vom Nickel zu verdrängen, der dann als Cp-Anion das Imidazoliumsalz deprotonieren sollte. Einen ähnlichen Effekt sollte LiCl auch in Kombination mit Palladiumacetat haben.



Schema 26. Synthese von [(IBiox7)PdCl₂]₂.

Wie erwähnt waren Versuche, aus dem *in situ*-System einen Komplex zu isolieren, wenig erfolgreich verlaufen, wobei ein NMR-Experiment in deuteriertem THF auf das Vorliegen einer einheitlichen Spezies hingedeutet hatte. Ebenso ohne greifbaren Erfolg waren üblichen Vorschriften zur Komplexsynthese. Im Gegensatz dazu konnte mit IBiox7·HOTf, Palladiumacetat und einem Überschuss an LiCl in guter Ausbeute der dimere Komplex [(IBiox7)PdCl₂]₂ nach einfacher extraktiver Aufarbeitung isoliert werden (Schema 26). Die Reaktion wurde ohne Einbußen an Ausbeute sowohl im Milligramm- als auch im 7g-Maßstab durchgeführt. Das Acetatanion fungierte in diesem Fall als komplexeigene Base. Deutlich ist der Geruch von Essigsäure im Reaktionsgemisch nach der Reaktion wahrzunehmen. Der dimere Komplex ist luftstabil und unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln. Zugabe von Donoren (Diene, Alkine, Phosphine oder DMSO) oder stark polare Lösungsmittel machen ihn aber löslich. Für

IBioxMe₄ konnte aus einem NMR-Experiment ein solcher monomerer Komplex kristallisiert werden (Abbildung 30). Er war durch Zugabe zu dem unlöslichen Dimer durch einen Tropfen DMSO in CDCl₃ löslich gemacht worden und wieder auskristallisiert.

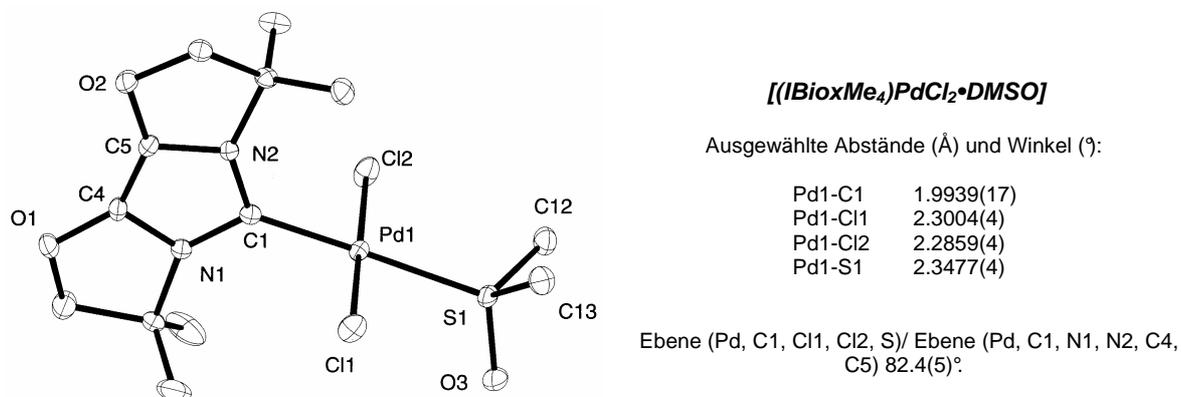
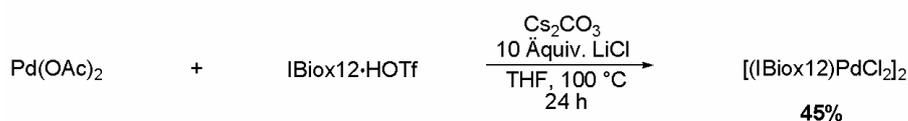


Abbildung 30. Kristallstruktur [(IBioxMe₄)PdCl₂·DMSO].

Im Falle des analogen IBiox12-Komplex musste auf eine externe Base zurückgegriffen werden und die Reaktion verlief nicht in so guten Ausbeuten wie mit IBiox7·HOTf (Schema 27). Ohne externe Base zeigt das Rohspektrum trotz verlängerter Reaktionszeit kaum Umsatz des Imidazoliumsalzes. Gleiches gilt für die Standard-NHCs IMes·HCl, IPr·HCl und IAd·HBF₄. Der isolierte Komplex ist zumindest für einige Tage auch an der Luft stabil. Zeigte aber Zersetzungsprodukte im NMR nach einigen Wochen Lagerung.



Schema 27. Synthese von [(IBiox12PdCl₂)₂].

Die Röntgenstrukturen zeigen, dass beide Komplexe tatsächlich als chloridverbrückte Dimere vorliegen. Palladium ist in beiden Dimeren quadratisch-planar koordiniert (Abbildung 31). Die angegebenen Abstände zeigen keine großen Abweichungen von analogen [(NHC)PdCl₂]₂-Komplexen.¹⁹³⁻¹⁹⁶

Die großen Cycloalkylringe ragen über das Metallzentrum und schirmen es so beidseitig ab. Die ausladenden zwölfgliedrigen Cycloalkylreste beeinflussen sich gegenseitig, so dass sie sich voneinander wegbewegen, um ungünstige Wechselwirkungen mit dem gegenüberliegenden Ring

auszuweichen. Beachtenswert ist die fast orthogonale Anordnung der Ligandenebene zur Ebene des Palladiumchloridfragments. Die hier gemessenen großen Winkel ($> 83^\circ$) übersteigen die üblicherweise ($60\text{--}70^\circ$) bei $[(\text{NHC})\text{PdCl}_2]_2$ -Komplexen gefunden.¹⁹³⁻¹⁹⁶ In diesen Fällen weichen sich die Liganden durch Rotation aus der 90° -Anordnung aus; bei den IBiox-Liganden hingegen werden die Ringe seitlich weggeklappt, ohne dass sich der Ligand allzu viel aus der orthogonalen Anordnung abneigen muss. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Flexibilität und Anpassungsfähigkeit der IBiox-Liganden in sterisch anspruchsvollem Umfeld. Der etwas größere Winkel für den größeren Liganden IBiox12 unterstreicht dies.

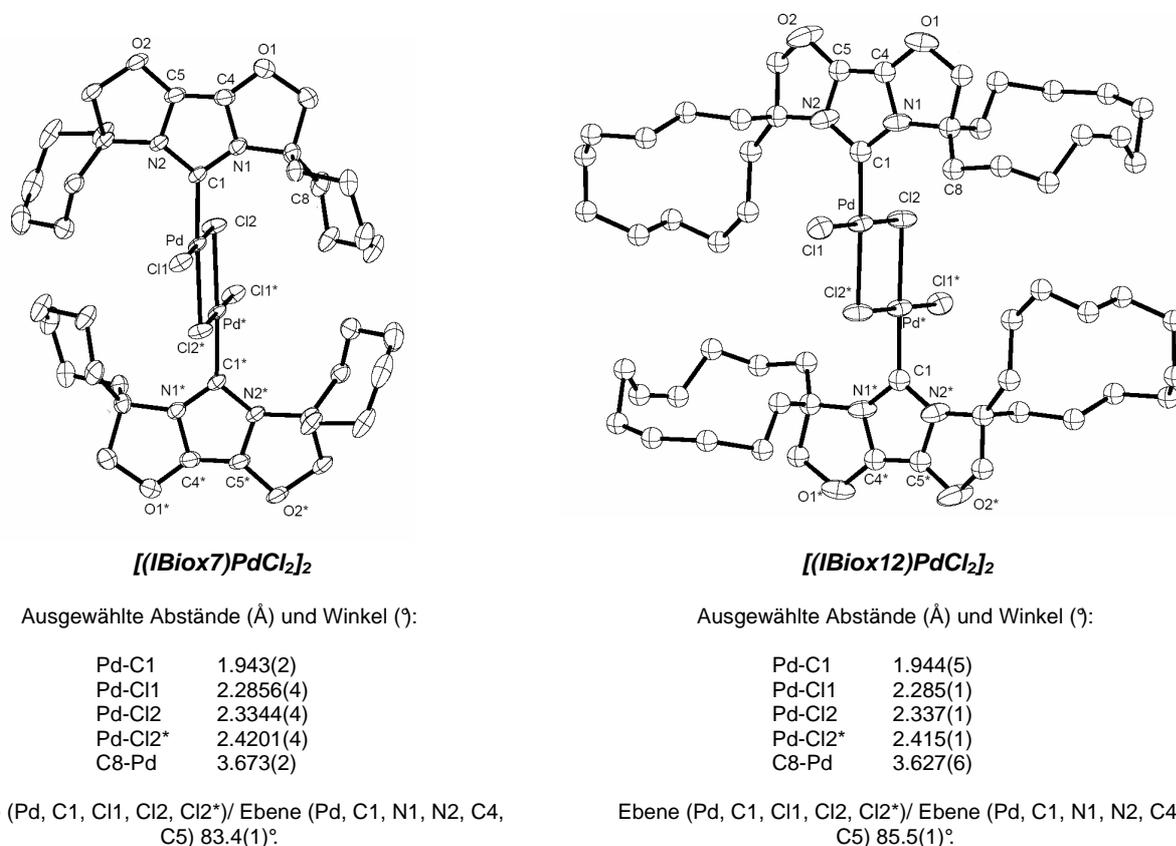


Abbildung 31. Kristallstrukturen der IBiox-Palladiumdichlorid-Dimere.

Auffällig kurz sind die Pd-C8 Abstände (3.6 \AA) in beiden Komplexen, die für eine Pd-H-Wechselwirkung spricht. Diese Wechselwirkung könnte einen zusätzlich stabilisierenden Effekt auf den Komplex haben, könnte aber auch einen Deaktivierungspfad für den Komplex andeuten. Im MS(EI) wurde für beide Komplexe eine HCl-Abspaltung beobachtet. Möglicherweise kommt es hier zu einer Cyclometallierung per C-H-Aktivierung.

5.4 Erreichtes und Zukünftiges

Aus einem Vergleich der Ergebnisse anderer Gruppen, vor allem der Nolans¹⁴⁷ und Buchwalds¹⁶⁰, auf dem Gebiet der Suzuki-Reaktion, mit denen aus dieser Arbeit scheinen sich einige wichtige Ligandeneigenschaften heraus zu kristallisieren, die als Maßregeln für hohe Aktivitäten und Toleranz gegenüber sterischen Anspruch gelten können:

- Hoher Elektronenreichtum des Liganden erzeugt ein elektronenreiches Metall, das in die Aryl-Cl-Bindung oxidativ addieren kann.
- Sterischer Anspruch bevorzugt die hoch reaktive L_1 -Pd⁰ Zwölfelektronenspezies durch Verdrängung anderer Liganden. Sie kann durch schwache sekundäre Wechselwirkungen mit dem Liganden zusätzlich stabilisiert werden.
- Eine Verbesserung der Initiierungsmechanismen und ein Unterbinden von möglichen Deaktivierungsmechanismen führen zu hochaktiven und langlebigen Katalysatoren.
- Häufig übersehen wird der Umstand, dass große Reste und starke Ligand/Metall-Bindungen die Löslichkeit des Katalysator und seiner Zwischenstufen im Katalyszyklus in unpolaren Lösungsmitteln erhöhen.

Diese Punkte befolgend, existieren derzeit drei Katalysatorsysteme, die sterisch anspruchsvolle Arylchloride mit Boronsäuren kreuzkuppeln können; mit hervorzuhebender Generalität des Buchwald-Liganden, 2-(2',6'-Dimethoxybiphenyl)-dicyclohexylphosphin (Abbildung 22). Die Synthese von tatsächlich tetraorthosubstituierten Biphenylen, ausgehend von Arylchloriden und Arylboronsäuren; ist bislang nur mit dem hier beschriebenen IBiox12-Liganden möglich.

Eine Verkürzung der Syntheseroute wäre für kommende IBiox-Generationen wünschenswert; sprich, dass für eine Ligandenvariation, die Synthese nicht immer beim Keton beginnen muss. Eine Möglichkeit zur späten und flexiblen Funktionalisierung der Reste wäre demnach erforderlich.



Schema 28. Denkbare Vorläufer für späte Manipulationen am Liganden.

Ein möglicher Kandidat für ein „spätes“ Ligandentuning wäre $\text{IBiox}(\text{CH}_2\text{OH})_4 \cdot \text{HOTf}$



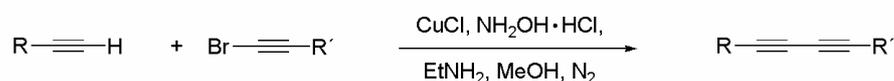
Schema 28), der durch einfache Eigenschaften ebenfalls günstig auf die Stabilität der Komplexe auswirken. Eine koordinierende Transformationen (Silylschutzgruppen, Etherbildung etc.) in unterschiedliche Liganden umgewandelt werden könnte. Die Sauerstoffgruppe könnte sich aufgrund ihrer zusätzlichen koordinierenden Einheit, wäre generell ein neues Element in den IBiox-Liganden. Ein C-H-Aktivierungspfad, der möglicherweise für eine Deaktivierung verantwortlich ist, wäre somit auch ausgeschlossen. Elektronische Variationen des IBiox-Carbens, könnten durch Ersatz des Sauerstoffs im Trizyklus durch Schwefel erreicht werden.

Diese oder ähnliche Variationen wappnen die IBiox-Liganden auch für zukünftige Herausforderungen in der homogenen Katalyse. Über ein weiteres Anwendungsgebiet, das im Rahmen dieser Arbeit für die bestehenden IBiox-Triflate ausgearbeitet wurde, wird im folgenden Kapitel berichtet.

6 SONOGASHIRA-REAKTION

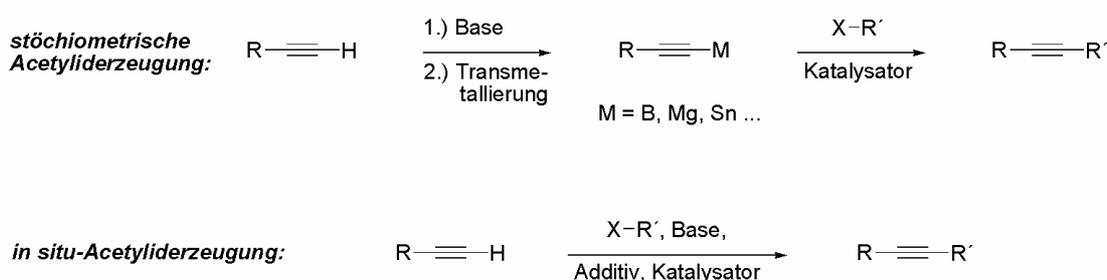
6.1 Entwicklung der Sonogashira-Reaktion

Kreuzkupplungsreaktionen, in denen Alkine als nukleophile Kupplungspartner eingesetzt werden, sind seit den Anfängen der Kreuzkupplungschemie bekannt. Darunter gehört die aus den 50iger Jahren stammende Cadiot-Codkiewicz-Reaktion¹⁹⁷ zu den ersten klassischen kupferkatalysierten C-C-Bindungsknüpfungen zwischen zwei sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen (Schema 29). Nach den ersten richtungsweisenden Berichten Kumadas über nickelkatalysierte Kupplungsreaktionen,¹⁹⁸ den Pionierarbeiten von Kharasch¹⁹⁹ und Kochi²⁰⁰ folgend, war es selbstverständlich, auch Acetylide als nukleophile Kupplungspartner zu verwenden.



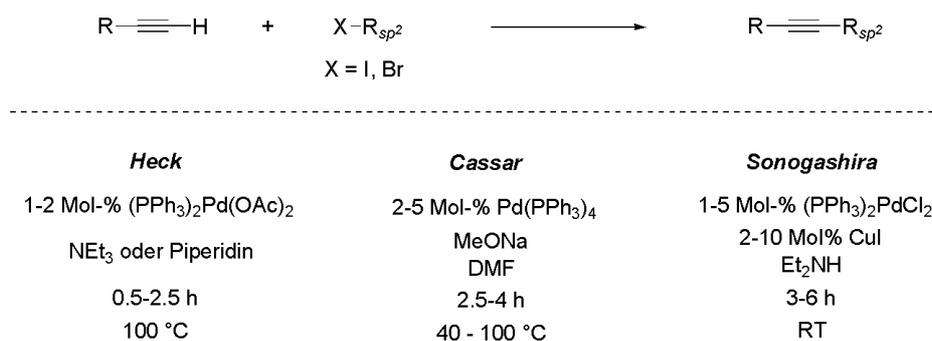
Schema 29. Cadiot-Chodkiewicz Heterokupplung.

Eine Vielzahl von Protokollen mit verschiedenen Acetyliddonoren²⁰¹ (Mg,^{202,203} B,²⁰⁴⁻²⁰⁸ Sn,²⁰⁹⁻²¹¹ Zn,²¹²⁻²¹⁴ Al,²¹⁵⁻²¹⁸ In,²¹⁹⁻²²¹ Ge²²²⁻²²⁴ usw.) wurden bereits in dieser Frühphase der Kreuzkupplungschemie, hauptsächlich in der Gruppe von Negishi,¹¹¹ ausgearbeitet und entwickelten sich in den Folgejahren unter den Namen ihrer Stammkupplungsreaktionen („Kumada“: Magnesiumacetylid, „Suzuki“: Boracetylid, „Stille“: Zinnacetylid usw.) eigenständig weiter. Sie alle besitzen ihre inhärenten Vorteile wie Selektivität, Einfachheit in der Handhabung der Reagenzien und relativ milde Reaktionsbedingungen. Jedoch haben sie alle einen Nachteil: Das stöchiometrische Acetylidäquivalent muss meist in einem separaten Schritt unter stark basischen Bedingungen vorgeformt werden (Schema 30).



Schema 30. Stöchiometrische und *in situ*-Variante in Kreuzkupplungen von Acetylidnukleophilen im Vergleich.

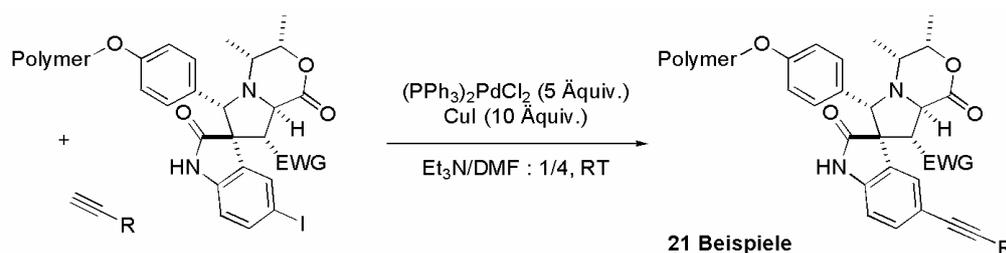
Dem hingegen erscheint vom Standpunkt einer effizienteren und praktikableren Chemie die *in situ*-Generierung des Acetylids mit einer Base in Anwesenheit des elektrophilen Kupplungspartners und des Katalysators als erstrebenswert. Ähnliche Ansätze zur *in situ*-Anionenerzeugung finden sich heutzutage in Reaktionen wie z. B. der α -Arylierung von Carbonylverbindungen^{51,52,62,64,225-230} und den C-N- und C-O-Kupplungen von Aminen^{231,232} bzw. von Alkoholen²³³⁻²³⁸ wieder. Diese Idee schon wesentlich früher für terminale Alkine verwirklichend, erschienen im Jahr 1975 drei unabhängig voneinander entwickelte Protokolle (Schema 31): während Heck²³⁹ und Cassar²⁴⁰ eine kupferfreie Kupplungsreaktion unter harschen Reaktionsbedingungen vorstellten, erlaubte das zusätzliche Additiv Kupferiodid im Sonogashira-Protokoll²⁴¹ eine wesentlich mildere Reaktionsführung, um eine Reihe verschiedener Alkine mit Aryl-/Alkenyliodiden und -bromiden zu verknüpfen.



Schema 31. Die drei Protokolle zur sp-sp²-Kreuzkupplung aus dem Jahre 1975.

Aus ihren Anfangstagen erwachsen, findet sich die Sonogashira-Reaktion heute als ein leistungsfähiges Synthesewerkzeug zur Einführung einer Alkineinheit für ein breites Spektrum von Anwendungen in der chemischen Forschung wieder.^{201,242,243} Ihr Einsatzgebiet reicht dabei von der klassischen Synthesechemie (Totalsynthese)²⁴⁴, über den materialwissenschaftlichen Sektor (Polymer, Makromolekulare Chemie) bis hin zu biologischen Fragestellungen²⁴⁵⁻²⁴⁷. Dabei treten insbesondere ihre Anpassungsfähigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber den unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen hervor.

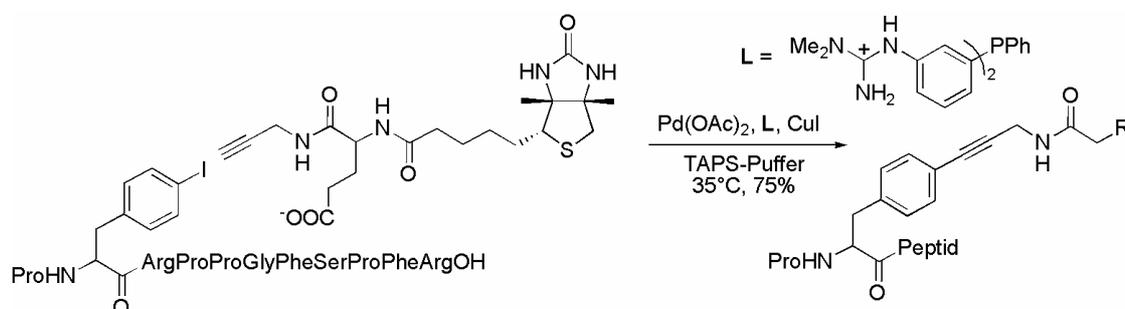
Ein Beispiel dafür ist Schreibers Spirooxindolbibliotheksynthese, in dem sowohl ihre Kompatibilität mit der Festphasensynthese, als auch ihre Toleranz gegenüber vielen Funktionalitäten im Grundkörper der Spirooxindols zum Ausdruck kommen (Schema 32).²⁴⁸



Schema 32. Überstöchiometrische Sonogashira-Reaktion in Bibliotheksynthese von Spirooxindolen.

Das Anpassen von verwendeten Liganden an die erforderlichen Reaktionsbedingungen ermöglicht auch ihren Einsatz in biologischen bzw. wässrigen Systemen: bei Dibowski und Schmidtchen vermittelt ein durch Guanidinreste wasserlöslich gemachter Phosphinligand die Alkinierung von Biotin mit einem Oligopeptid (Schema 33).²⁴⁷

Neben der reinen Adaption der ursprünglichen Bedingungen für die Anwendung in mannigfachen Bereichen, wird die Sonogashira-Reaktion zusätzlich durch wesentliche Neuerungen auf der Katalysator- bzw. Ligandenseite bereichert. Dabei geht es vor allem um eine Entwicklung von Systemen, die den industriellen Bedürfnissen entgegenkommen, d.h. einfache Rückgewinnung des Katalysators durch Immobilisierung²⁴⁹⁻²⁵⁷ oder Heterogenisierung²⁵⁸⁻²⁶¹, einfache Isolierung der Produkte²⁶² und umweltfreundliche Verfahren^{245,263-271} in wässrigen Lösungsmitteln. In die gleiche Richtung zielen die Bemühungen, mit kupfer-^{143,256,270,272-288} und palladiumfreien^{287,289-299} Varianten oder mit anderen Übergangsmetallen (Nickel,^{260,300,301} Ruthenium^{272,302}), niedrigen Katalysatorbeladungen³⁰³ bzw. „keinem“ Katalysator^{304,305} die C-C-Knüpfung durchzuführen. Auch moderne Reaktionsführungen, wie die Verwendung von Mikrowellentechnologie^{287,295,296,300} oder ionische Flüssigkeiten,^{286,288,306} finden sich in Kombination mit den oben genannten Methoden.



Schema 33. Ein wasserlöslicher Ligand ermöglicht die Sonogashira-Kupplung im wässrigen System.

Dennoch gilt für das Gros der Sonogashira-Reaktionen, dass unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) nur die ökonomisch ungünstigen Iodide routinemäßig eingesetzt werden. Für Arylbromide hingegen gibt es hauptsächlich Protokolle, die hohe Reaktionstemperaturen benötigen. Dazu zählen die Arbeiten, die auf klassische Katalysatoren wie $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ oder $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ zurückgreifen. Bekannt sind außerdem temperaturstabile Palladiumkomplexe von Bispyridinen (Najera),²⁶⁹ Bispyrimidinen (Buchmeiser)²⁵⁷ und Palladacyclen (Herrmann,³⁰⁷ Najera,²⁸⁴ Eberhardt³⁰⁸) (Abbildung 32).

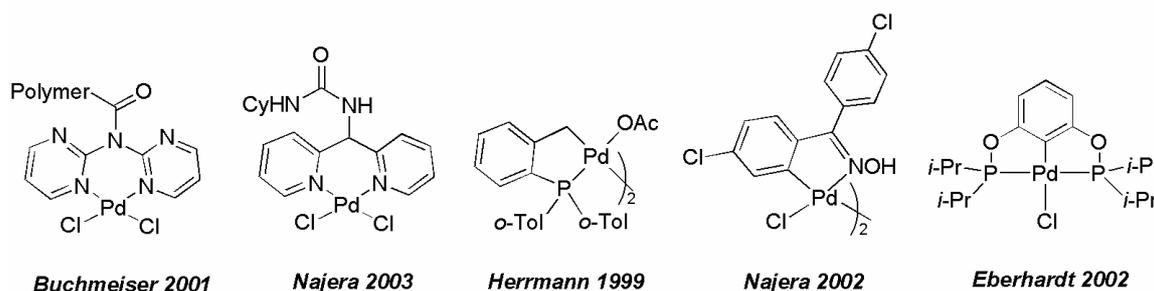


Abbildung 32. Palladiumkomplexe für die Aktivierung von Arylhalogeniden in der Sonogashira-Reaktion.

Jedoch zeichnet sich der allgemeine Trend der Kreuzkupplungschemie hin zu aktiveren Katalysatoren, die auch weniger reaktive Halogenide aktivieren können, auch für die Sonogashira-Reaktion ab. Neben der Suche nach milderem und optimierten Bedingungen³⁰⁹ gewinnt die Entdeckung neuer Liganden an Bedeutung. Dies ermöglicht vermehrt das Zurückgreifen auf die einfacheren, preiswerteren und breit gefächerteren Startmaterialien. Dabei profitiert die Sonogashira-Reaktion von den Errungenschaften, die in den verwandten Kupplungsreaktionen bei der Aktivierung von unreaktiven Substraten erreicht worden sind.^{18,310}

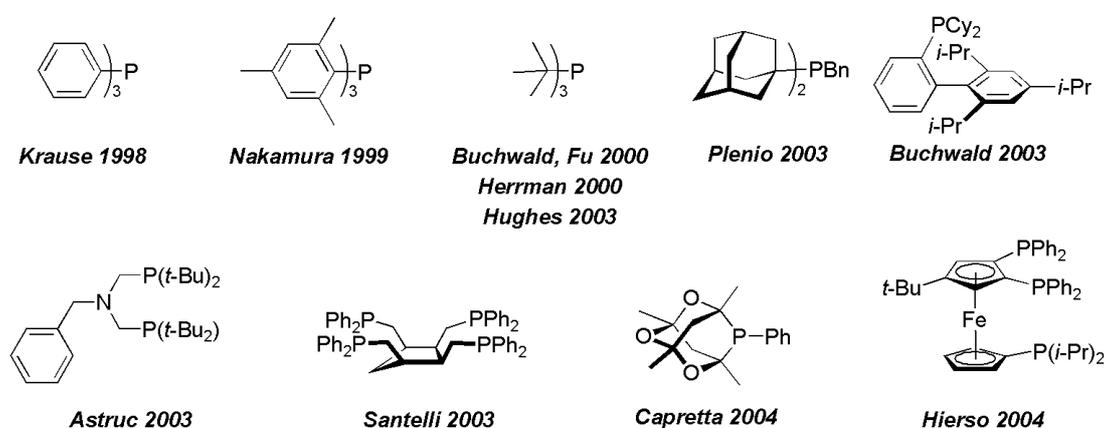


Abbildung 33. Phosphine als Liganden für die Sonogashira-Reaktion von Arylhalogeniden (ArBr, ArCl).

Die dort erfolgreich angewendeten Liganden finden sich seit den späten 90iger Jahren auch im Einsatzgebiet der Sonogashira-Reaktion wieder. Zu diesen, aus Kreuzkupplungschemischer Sicht „bevorzugten“ Liganden, gehören insbesondere die sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen Phosphine (Abbildung 33) und Carbene (Abbildung 34).

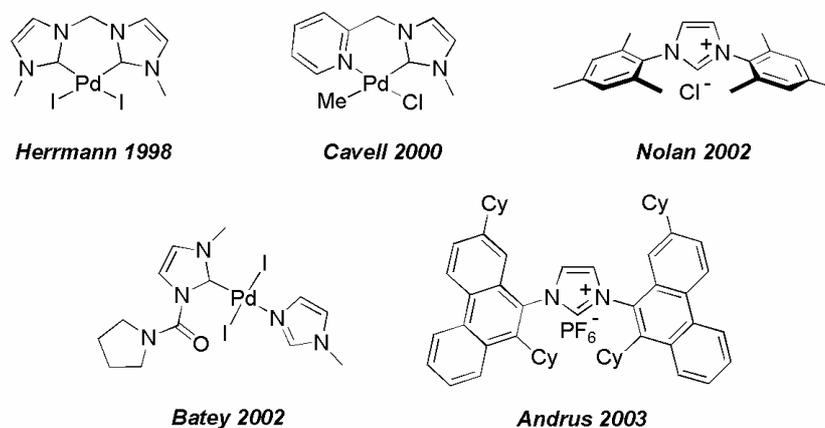
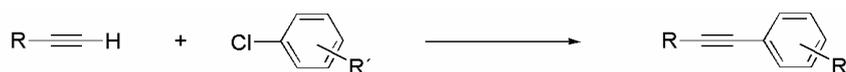


Abbildung 34 Carbene als Liganden für die Sonogashira-Reaktion mit Arylbromiden.

Unter ihnen sind die Ergebnisse von Herrmann,¹⁴³ die Buchwalds in Kooperation mit Fu³¹¹ und die von Hughes²⁸⁰ hervorzuheben. Durch Einsatz von $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ in Kombination mit Palladiumsalzen konnten sie Arylbromide erstmals unter milden Bedingungen mit terminalen Acetylenen kuppeln.



Buchmeiser 2001	Nolan 2002	Eberhard 2002	Choudary 2002
0.007-0.004 Mol-% Kat.	3 Mol-% Pd(OAc) ₂ 6 Mol-% IMes HCl 2 Mol-% CuI	5 Mol-% Kat. 10-100 Mol-% ZnCl ₂	1 Mol-% LDH-Pd ⁰
Bu ₃ N, THF, 65 °C 65 %	Cs ₂ CO ₃ , DMAc, 80 °C 51 %	Cs ₂ CO ₃ , Dioxan, 140 °C 40-91 %	Et ₃ N, THF/H ₂ O, 80 °C 60-95 %
Astruc 2003	Plenio 2003	Buchwald 2003	Santelli 2004
1 Mol-% Pd(OAc) ₂ 1 Mol-% Ligand	2 Mol-% Na ₂ PdCl ₄ 4 Mol-% Ligand 1.5 Mol-% CuI	1 Mol-% (CH ₃ CN) ₂ PdCl ₂ 3 Mol-% Ligand	0.1-0.001 Mol-% [Pd(allyl)Cl] ₂ 0.2-0.002 Mol-% Ligand
Et ₃ N, 25-80 °C 4-30 %	Na ₂ CO ₃ , Toluol o. Xylol, 120 °C 54-96 %	Cs ₂ CO ₃ , CH ₃ CN, 70 °C 77-94 %	K ₂ CO ₃ , DMF, 140 °C 15-96 %

Abbildung 35. Bedingungen und Katalysatoren für die Sonogashira-Reaktion mit Arylchloriden. Für nicht ausgedruckte Katalysatoren oder Liganden siehe vorherige Abbildungen.

Diese Erfolge in der Nutzbarmachung der weniger reaktiven Arylbromide haben letztendlich auch zu hochreaktiven Palladiumkatalysatoren geführt, die in der Lage sind, selbst Arylchloride für die Sonogashira-Reaktion zu aktivieren. Neben den ersten Beispielen heterogener Katalysatoren dieser Art von Buchmeiser²⁵⁷ und Choudary²⁶¹ wurden auch homogene Katalysatoren von Nolan,¹⁵⁰ Eberhardt³⁰⁸ und Astruc²⁸² für einige wenige Beispiele beschrieben. Die ersten effizienten und für ein relativ breites Spektrum an Substraten geeigneten Katalysatoren führten Plenio³¹² und Buchwald³¹³ ein (Abbildung 35).

Neben der Anwendung von sterisch anspruchsvollen und elektronreichen Liganden, haben sich auch die Standardbedingungen der Sonogashira-Reaktion (Amine als Base und Lösungsmittel) für diese Systeme wesentlich verändert. Mehrfach wird bei den neueren Protokollen auf anorganische Basen in Kombination mit polaren Lösungsmitteln zurückgegriffen, um anscheinend die hochreaktiven Katalysatorspezies der Art (L-Pd⁰) zu stabilisieren, ohne sie jedoch koordinativ zu deaktivieren.

6.2 Motivation

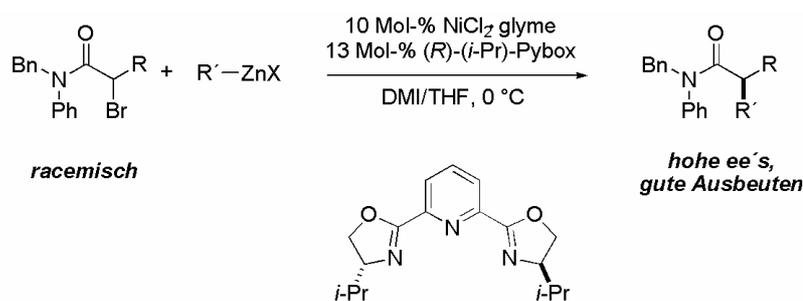
Ziel dieses Teilprojektes war es, neben den bereits aufgezeigten Reaktivitäten in der Aktivierung von Arylhalogeniden (Suzuki-Reaktion und intramolekulare α -Arylierung von Amiden), auch den Nutzen der IBiox-Liganden im Bereich der Aktivierung von Alkylhalogeniden zu demonstrieren. Dazu wurde ihre Anwendbarkeit in der Alkyl-Sonogashira-Reaktion genauer untersucht. Vom Standpunkt der benötigten Ligandeneigenschaften, wie sie im Folgenden erläutert werden, erschien auch sie als aussichtsreiches Anwendungsgebiet für die IBiox-Liganden.

6.3 Ligandeneigenschaften – Mechanistische Aspekte

Aus dem Bereich der Katalysatoren, die für die Aktivierung von Arylchloriden für Kreuzkupplungen verwendet werden, sind in jüngerer Zeit neue Impulse für eine gleichartige Aktivierung von Alkylhalogeniden hervorgegangen.^{310,314-318} Lange Zeit vernachlässigt, hat sich auch hier der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Liganden mit hoher Elektronendonorkapazität als erfolgreiches Ligandenkonzept für die Erweiterung der Eduktpalette von sp^2 -zentrierten Halogeniden auf sp^3 -zentrierte erwiesen. In den letzten Jahren ist es unter anderem mit ihrer Hilfe gelungen, die, wegen mangelnder Bereitschaft zu oxidativen

Addition und Neigung zu Nebenreaktionen (β -Hydrideliminierung), als notorisch schwierig zu kuppelnden Alkylhalogenide in das Syntheserepertoire der etablierten Kreuzkupplungen aufzunehmen.³¹⁴

Nicht nur für die reaktiveren Alkyljodide, sondern auch für die weitaus weniger bereitwillig reagierenden sekundären Alkylbromide und vereinzelt sogar für Alkylchloride, stehen bereits verschiedene Katalysatoren für deren Kreuzkupplungen zu Verfügung. Vorreiter in diesem noch jungen Arbeitsgebiet ist die Arbeitsgruppe von Professor Fu. Durch intensives Ligandenscreening und Reaktionsbedingungsoptimierungen erarbeitete sie eine Reihe von Vorschriften für Namensreaktionen aus dem Bereich der Kreuzkupplungen zum Einsatz von Alkylelektrophilen. Selbst eine enantioselektive Variante der Alkyl-Negishi-Kupplung für aktivierte, sekundäre Bromide ist aus diesen Bemühungen hervorgegangen (Schema 34).³¹⁹



Schema 34. Enantioselektive Alkyl-Negishi-Reaktion nach Fu.

Neben Palladiumkomplexen sind einige andere, meist stark elektronenreiche und reaktivere Komplexe der späten Übergangsmetalle für die Aktivierung von Alkylelektrophilen in Gebrauch.^{314,317} Gemeinsames Merkmal dieser Katalysatoren ist ihre hohe Elektronendichte am Metall. Sie wird hervorgerufen durch π -Komplexbildung (z.B. Li_2CuCl_4),^{200,320,321} niedrige Oxidationsstufen („ $\text{Fe}^{-2\epsilon}$ “)³²² oder eben durch einen elektronenreichen Liganden (nächster Abschnitt). Erst dadurch wird die essentielle schnelle oxidative Insertion in die $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-Halogen}$ -Bindung ermöglicht.

Eine Übersicht der, in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen mit Alkylhalogeniden verwendeten, Liganden (Abbildung 36) lässt erkennen, welche Eigenschaften sich positiv auf das katalytische Geschehen auszuwirken scheinen. Diese Faktoren sollten auch für die Alkyl-Sonogashira-Reaktion von tragender Bedeutung sein, und spiegeln sich ebenfalls in den Charakteristika der IBiox-Liganden wider.

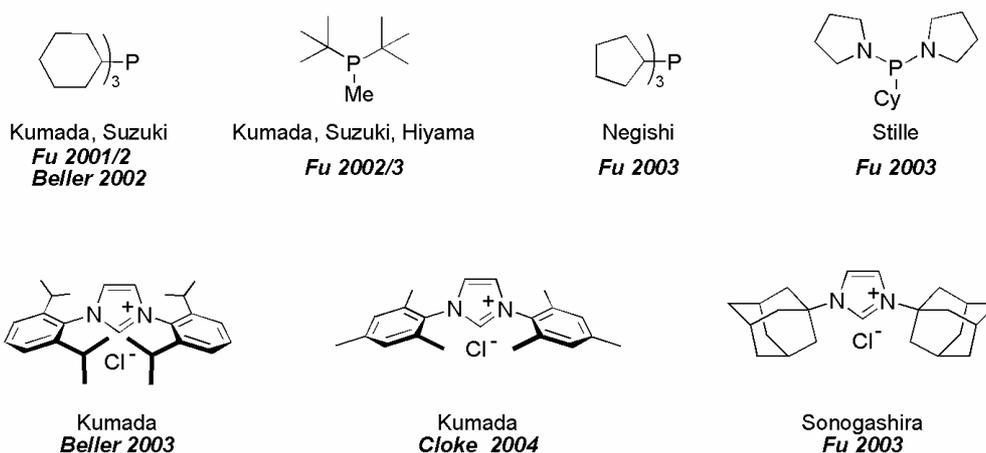


Abbildung 36. Liganden für verschiedene palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen von Alkylbromiden, -tosylaten und -chloriden.

Als raumbeanspruchende Liganden gewährleiten sie alle, dass ein einfachligiertes, monomeres Ligand-Metallfragment vorliegt, und sorgen damit für eine hohe Konzentration aktiver Katalysatorpezies. Dies ist hauptsächlich wichtig für den ersten Schritt des Katalysezyklus, der oxidativen Addition des Metallzentrums an das Alkylhalogenid. Vorgelagerte Ligandendissoziationen werden begünstigt bzw. sind nicht nötig (Abbildung 37).

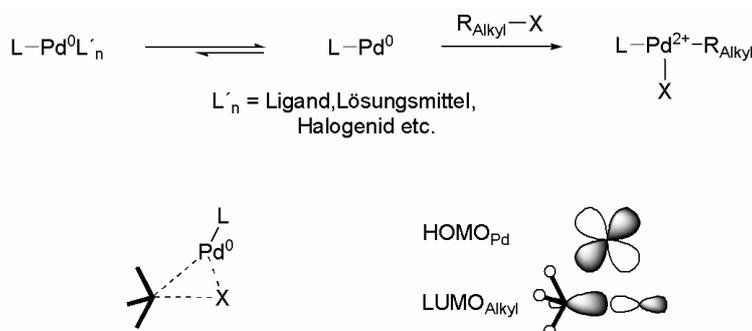


Abbildung 37. Oxidative Addition, Annäherung und Grenzorbitale nach Bickelhaupt des ligandenstabilisierten L-Pd⁰-Fragments an ein Alkylhalogenid.³²³⁻³²⁵

Als gute Elektronendonoren erzeugen diese Liganden ein hinreichend nukleophiles Metall, das in die Halogen-Kohlenstoffbindung insertieren kann. Sein genauer Angriffsweg ist dabei unklar. Möglich wären eher eine frontale Annäherung der Grenzorbitale, ein seitlicher Angriff der C-X-Bindung oder ein S_N2-ähnlicher Mechanismus. Da die Reaktionsgeschwindigkeit nachgewiesenermaßen empfindlich gegenüber sterischem Einfluss³²⁶ im Ligand selbst oder im Alkylhalogenid ist – α-, β-, γ-Substitution verlangsamen die Oxidative Addition erheblich – und

zyklische Halogenide als „einfache“ Substrate gelten, ist ein seitlicher Angriff nahe liegender und wird auch von theoretischen Modellen³²³⁻³²⁵ unterstützt. Daraus leitet sich für den Liganden ein enges Anforderungsprofil für seinen sterischen Anspruch ab: Zum einen muss er groß genug sein, das Katalysatormonomer zu stabilisieren, zum anderen muss er den seitlichen Insertionsschritt räumlich zulassen.

Den Regeln einer klassischen nukleophilen Substitution folgend und analog den häufig auch in anderen Kreuzkupplungsreaktionen beobachteten Reaktivitätstrends, reagieren primäre Halogenide mit abnehmender Reaktivität in der Reihenfolge $I > Br \sim OTf > Cl$. Dieser Reaktivitätsabstufung entsprechend verwundert es nicht, dass schon früh Alkyljodide als Elektrophile in einer von $Pd(PPh_3)_4$ katalysierten Suzuki-Reaktion³²⁷ genutzt wurden (Abbildung 38), Bromide und Chloride aber erst dieser Tage mit den gegenwärtig neuen Liganden für die Palladiumkatalyse erschlossen werden. Für sekundäre Alkylbromide sind diesen Reaktivitätsabstufungen zufolge erst wenige Beispiele für Gruppe 10 katalysierte Reaktionen publiziert worden.³¹⁴

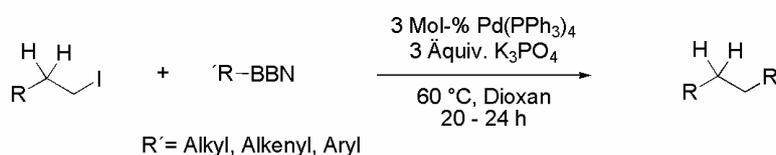


Abbildung 38. Suzuki-Reaktion mit Alkyljodiden aus dem Jahre 1992.

Gerade in Betracht auf die Alkyl-Sonogashira-Reaktion bestehen spezielle Anforderungen an die Feinabstimmung der einzelnen Schritte, da der nukleophile Reaktionspartner, das Alkin bzw. das Acetylid oder auch das Produktalkin, durch die koordinierenden Eigenschaften ihrer π -Systeme die Elementarschritte des Katalysezyklusses beeinflussen. Kinetische Studien von Amatore und Jutand mit Arylhalogeniden und elektronisch unterschiedlichen Alkinen legen nahe, dass für Aryljodide die oxidative Addition nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Katalysezyklus ist, sondern eher die Transmetallierung bzw. Ligandendissoziation des Alkins (linker Teil in Abbildung 39).³²⁸⁻³³⁰

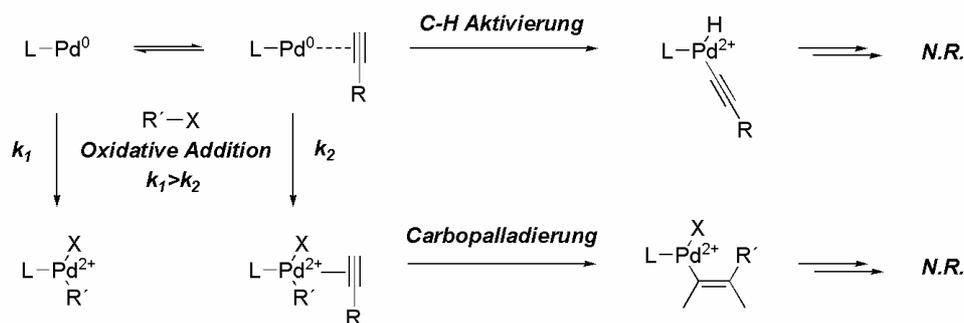


Abbildung 39. Verlangsamung der Oxidativen Addition durch Koordination des Alkins und Initiierung der Nebenreaktionen (N.R.).

Das Szenario ändert sich für Arylbromide, für die die oxidative Addition eher zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu werden scheint. Ähnliches sollte auch für Alkylhalogenide gelten, deren oxidative Addition generell im Vergleich zu Arylhalogeniden langsamer verläuft. Ohne die Möglichkeit einer hilfreichen Präkoordination des Katalysators an ein π -System des Elektrophils, so wie es bei sp^2 -Halogeniden der Fall ist, steigt damit auch die Anfälligkeit der Sonogashira-Reaktion für Nebenreaktionen. Durch die starke Wechselwirkung des Alkins mit dem Metall werden Nebenreaktionen, an denen nur das Alkin beteiligt ist, ohne Inkorporation des Alkylrestes, begünstigt. Es wird angenommen, dass die Nebenreaktionen entweder durch einen C-H Aktivierungsschritt^{289,331,332} oder eine Carbopalladierung^{333,334} initiiert werden (rechter Teil Abbildung 39).

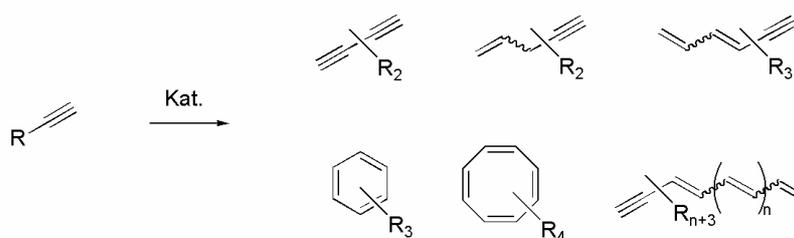


Abbildung 40. Nebenreaktionen des Alkins, die für niedervalente Katalysatoren beschrieben sind.

Zu den Nebenreaktionen³³⁵⁻³³⁸ des Alkins gehören vor allem dessen oxidative Dimerisierung,³³⁹⁻³⁴¹ Hydrodimerisierung,³⁴²⁻³⁴⁵ Oligomerisierung^{346,347} (lineare oder zyklische Trimerisierung) bzw. Polymerisierung^{280,348-350}. Das sind Reaktionen, die auch gezielt ausgearbeitet worden sind, sofern man an den Produkten interessiert war (Abbildung 40). Niedrigkoordinierte Katalysatoren, so wie sie in den palladiumkatalysierten Alkylkreuzkupplungsreaktionen verwendet werden, sind besonders anfällig für Präkoordination des Alkins und den daraufhin einsetzenden Nebenreaktionen. Auswege aus dieser Diskrepanz zwischen langsamer oxidativer Addition des

Alkylhalogenids und Präkoordination des Alkins sind zum einen die Verwendung von polaren Lösungsmitteln und heterogenen Basen, um einen lösungsmittelstabilisierten Ruhezustand des Katalysators zu gewährleisten. Zum anderen versucht man die lokale Konzentration des Alkins am Katalysatorzentrum anderweitig niedrig zu halten. Obligate Mittel dafür sind die langsame Zugabe des Alkins³¹³ oder die Bildung des eigentlichen terminalen Alkins während der Reaktion aus labilen Vorläufern (TMS- oder *i*-Propanolgeschützte Alkine).¹⁵⁰ Sterisch anspruchsvolle Liganden könnten hier wiederum hilfreich sein, indem freie Koordinationsstellen abgeschirmt werden und für eine niedrige lokale Alkinkonzentration am Metall sorgen. Oxidative Dimerisierung kann meist durch Entgasen oder reduktive Reaktionsbedingungen unterdrückt werden.³⁵¹

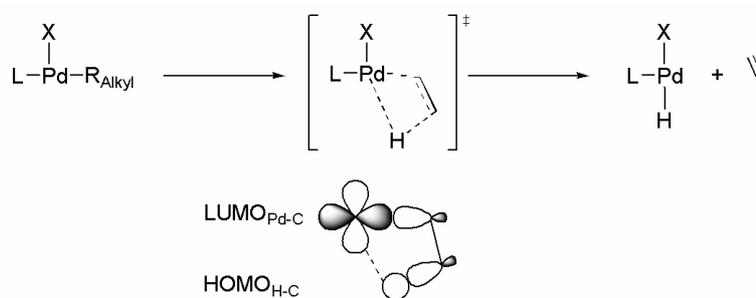


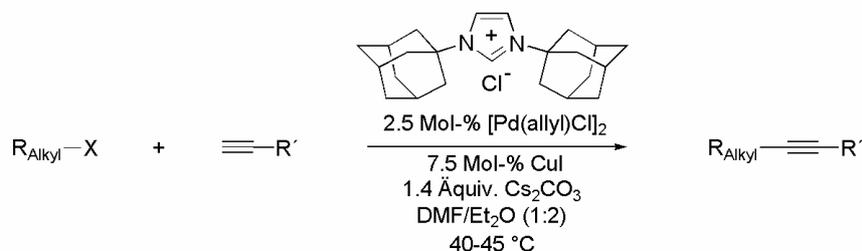
Abbildung 41. β -Hydrideliminierung und das zugehörige Grenzorbitalschema.

Das Problem der Labilität des entstandenen Metallalkylkomplexes in Richtung β -Hydrideliminierung (Abbildung 41), kann einerseits durch einen schnelleren Folgeschritt - Transmetallierung oder CO-Insertion³⁵² - oder wiederum durch den Einfluß des Liganden unterdrückt werden. Hierbei sollten die sterisch anspruchsvollen Liganden günstige Bedingungen schaffen. Unter Verwendung von monodentaten, sterisch anspruchsvollen Phosphinen (*t*-Bu₃P, *o*-Tol₃P) konnte Hartwig dreifach koordinierte, ypsilonförmige Aryl-Monophosphin-Palladiumspezies, das sind die Produkte nach der oxidativen Addition, isolieren und röntgenographisch charakterisieren.^{165,166,353} Mit ihnen konnte auch die Einfachheit der Folgereaktionen aufgezeigt werden. Gleichzeitig stabilisieren sterisch anspruchsvolle Liganden die Alkylkomplexe, wie bidentate Liganden, indem sie die Koordinationssphäre des Metalls gegen eine einfache periplanare Annäherung des β -Wasserstoffs an eine freie Koordinationsstelle behindern. Ein seltener Alkylpalladium(II)komplex konnte durch diese Art der Stabilisierung sogar von Fu kristallisiert und charakterisiert werden.¹²⁰

Für eine schnelle Transmetallierung sorgen auch die Additive, namentlich das am häufigsten verwendete Kupferiodid. Die Rolle der Additive, ist zwar nicht vollständig aufgeklärt,

es wird aber angenommen, dass durch Koordination an das freie Alkin der pK_A des terminalen Protons herabgesetzt wird. Die Deprotonierung zum Acetylid durch schwache Basen wird so erst möglich. Yamamoto wies nach, dass isolierte Kuperacetylide ihre organischen Reste auf Palladium und Platin transmetallieren können, den Ligandentransfer beschleunigen und somit auch die *cis/trans*-Isomerisierung, die für die folgende reduktive Eliminierung im Katalysezyklus nötig ist, unterstützen.³⁵⁴

Die reduktive Eliminierung von einem elektronenreichen Metallzentrum, so wie es durch Alkyl- und Acetylidliganden erzeugt wird, ist im Vergleich zu einem, das Arylreste als Liganden trägt, erschwert.³⁵⁵ Sterischer Anspruch vom Liganden, der die zu kuppelnden Reste zusammenführt, wird als förderlich angesehen.¹⁶⁷ Außerdem wird die nötige *cis*-Anordnung der zu eliminierenden Reste wegen eines möglichen T-förmigen Intermediates direkt gewährleistet.



Schema 35. Alkyl-Sonogashira-Reaktion nach Fu.

All diese Überlegungen in Hinsicht auf die verwendeten Liganden scheinen auch für das Katalysatorsystem, das von Fu für die erste Alkyl-Sonogashira-Reaktion entwickelt worden ist, zu gelten (Schema 35). Der sterisch anspruchsvolle bisadamantylsubstituierte Carbenligand stabilisiert die vermutlich aktive Spezies $L_1\text{-Pd}^0$ und ermöglicht durch seine elektronische Natur die oxidative Addition des Alkylhalogenids. Die fein abgestimmte Kombination aus heterogener Base, Additiv und polarem/unpolarem Lösungsmittelgemisch unterstützt die Stabilisierung des Katalysators, und sorgt für eine abgestimmte Deprotonierungs-, Transmetallierungs-, reduktive Eliminierungssequenz.

In Analogie zu den Betrachtungen, die zu einem erfolgreichen Einsatz der IBiox-Liganden in der Suzuki-Reaktion von sterisch anspruchsvollen Substraten geführt haben – auch hier war der gleiche bisadamantylsubstituierte Carbenligand für ungehinderte Substrate verwendet worden¹⁷² – schien es aussichtsreich die IBiox-Liganden, die ebenfalls all die oben genannten Charakteristika besitzen, in der Alkyl-Sonogashira-Reaktion einzusetzen. Zusätzlich sollte der flexible sterische Anspruch der IBiox-Liganden, im Gegensatz zu dem strikt raumausfüllenden

Adamantylresten im Protokoll von Fu, auch Raum für die wesentlich schwieriger zu kuppelnden sekundären Alkylbromide lassen.

6.4 Ergebnisse und Diskussion

Einstiegspunkt in dieses Projekt waren die von Fu und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten Bedingungen für die Kreuzkupplung von primären Alkylbromiden mit terminalen Alkinen (Reaktionsschema über Tabelle 9).³⁵⁶ Erste Experimente mit gleichen Kupplungspartnern und unter identischen Bedingungen, allerdings unter Verwendung des Palladiumkomplexes [IBiox7PdCl₂]₂ anstatt des von Fu verwendeten IAd-Liganden, zeigten, dass auch der IBiox7-Ligand für diese Transformation geeignet schien. Die noch optimierungsbedürftigen Ausbeuten im Vergleich zu den reproduzierbaren Ergebnissen Fus waren insofern nicht ganz unerwartet, da Fu selbst in der Veröffentlichung eine ganze Reihe an sterisch anspruchsvollen Bisalkylimidazoliumsalzen beschrieben hatte, deren Einsatz ebenfalls vergleichbare Ausbeuten geliefert hatten (Tabelle 9).

$$n\text{-Non-Br} \quad \equiv \quad n\text{-Hex} \quad \xrightarrow[\text{DMF/Et}_2\text{O (1:2), 45 }^\circ\text{C, 16 h}]{\text{Ligand, 2.5\% }[(\pi\text{-allyl})\text{PdCl}_2], 7.5\% \text{ CuI, 1.4 \u00c5quiv. Cs}_2\text{CO}_3} \quad n\text{-Non} \equiv n\text{-Hex}$$

1.3 \u00c5quiv.

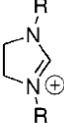
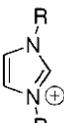
Eintrag	Ligand	Ausbeute (%) ^a
1	10% PPh ₃	<5
2	10% PCy ₃	<5
3	10% P(<i>t</i> -Bu) ₂ Me	<5
4	10% PCy(1-pyrrolidinyl) ₂	<5
5	 BF ₄ [⊖]	<5
6	 BF ₄ [⊖]	58
7	 Cl [⊖]	67
8	 Cl [⊖]	81
9	 Cl [⊖]	80
10	 Cl [⊖]	<5
11	 Cl [⊖]	<5

Tabelle 9. Vergleich von verschiedenen Liganden von Fu; ^a) GC-Ausbeuten; Mittelwert von zwei L\u00e4ufen; ^b) ohne Palladium; ^c) ohne CuI.

Umso erfreulicher war zu sehen, dass ebenfalls Cyclohexylbromid, ein zyklisches sekund\u00e4res Alkylbromid, das bislang nicht als Kupplungspartner in der Sonogashira-Reaktion beschrieben worden war, mit 1-Decin unter den Standardbedingungen (60 °C) zu kuppeln war. Im GC-MS zeigten sich neben dem gew\u00fcnschten Kupplungsprodukt (ca. 30% GC-Ausbeute)

sowohl das Startmaterial (Cyclohexylbromid) auch die typischen Nebenprodukte aus oxidativer Dimerisierung und einfacher Dimerisierung des Alkins sowie Isomerisierung des Produktalkins. Aufgrund der Flüchtigkeit der Nebenprodukte (Cyclohexen und Cyclohexan) des Cyclohexylbromids, die von β -Hydrideliminierung bzw. Bromid/Wasserstoffaustausch herrühren, wurde für die weiteren Optimierungen Cycloheptylbromid verwendet, um die Nebenprodukte auch per GC-MS registrieren zu können. Generell tauchten die Nebenprodukte nur in geringen Mengen (<10%) auf. Aus diesen ersten explorativen Experimenten ging auch die nötige Temperaturerhöhung im Vergleich zu den milden 45 °C im Vorläuferprotokoll hervor. Generell ist eine Temperatur von über 55 °C nötig, damit die Reaktion befriedigend verläuft.

Aufgrund der benötigten, höheren Reaktionstemperatur (60 °C ist mit Diethylether im geschlossenen System nicht vereinbar!) und auch zur nötigen Verbesserung der Ausbeuten, wurde zuerst ein Vergleich von verschiedenen Lösungsmittel/Base-Kombinationen unternommen. Dabei kamen polare Lösungsmittel (DMF, MeCN, NMP, DMSO) in Verbindung mit anorganischen Basen (Cs_2CO_3 , $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, CsOAc , K_2CO_3 , K_3PO_4), die in gängigen Sonogashira-Protokollen gebraucht werden bzw. typisch für solche Katalysatorsysteme sind, zum Einsatz.

Hier zeigte sich eindeutig, dass DMF den anderen Lösungsmitteln überlegen war. In der Kombination mit den Basen in abnehmender Reihenfolge $\text{K}_3\text{PO}_4 > \text{K}_2\text{CO}_3 \approx \text{Cs}_2\text{CO}_3 > \text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ war DMF das Lösungsmittel, das zumindest in allen Fällen Produkt lieferte. Der beste Lauf ergab eine isolierte Ausbeute von 60%. Die anderen Lösungsmittel reichten nicht an die guten Ausbeuten und Generalität von DMF heran.

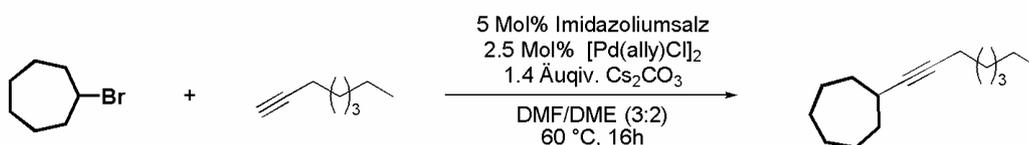
Die Auswertung der Experimente mit DMSO als Lösungsmittel, zeigte, obwohl beide Startmaterialien konsumiert wurden, in allen Fällen so gut wie gar kein Produkt. Hingegen wurden in Acetonitril beide Startmaterialien kaum umgesetzt. Nur in Verbindung mit K_2CO_3 sind geringe Mengen an Produktalkin zu detektieren gewesen. NMP schnitt bei Verwendung von K_3PO_4 ähnlich gut wie DMF/ K_2CO_3 ab. In Kombination mit K_2CO_3 entstand nicht das erwartete Produkt, sondern fast selektiv ein um zwei Wasserstoffatome schwereres Produkt.

Ein unproduktiver Verbrauch der Startmaterialien ist für das Alkylbromid hauptsächlich mit β -Hydrideliminierung zu erklären. Das Alkin oligomerisierte wahrscheinlich zu den, im GC-MS nicht weiter zu beobachtbaren, höhermolekularen Oligomeren. In diesen Zusammenhang ist die Bildung eines dunkelbraunen Films auf der Lösungsmitteloberfläche der Reaktionsgemische erwähnenswert. Er war nicht mischbar mit den stark polaren Lösungsmitteln, aber mit Pentan,

Hexan, Toluol und Ether. Wahrscheinlich handelte es sich hierbei um die unpolaren Nebenprodukte der Alkinoligomerisierung.

Um einen ähnlichen Effekt des Diethylethers aus der Publikation von Fu nachzuahmen, und um eine Homogenisierung (vorheriger Abschnitt) des Reaktionsgemisches zu erreichen, wurden dem DMF/ K_3PO_4 -System unpolare Lösungsmittel (DME, Hexan, Toluol) im Verhältnis 2:1 beigemischt, bei konstantem Gesamtvolumen. Die Zugabe von Toluol und Hexan führte dabei zu dramatischen Einbußen an Produkt, während DME eine leichte Verbesserung ergab. In späteren Experimenten zeichnet sich dieses Lösungsmittelsystem als das weniger störungsanfällige aus. Nachträglich wurde das Lösungsmittelverhältnis von DMF/DME auf 3:2 feinabgestimmt. Eine Umkehr des Verhältnisses brachte die Reaktion zum Erliegen.

Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass das von Fu verwendete Cu/Pd-Verhältnis auch für das hier entwickelte System optimal war. Kupfer war ebenfalls essentiell für die Reaktion; das Blindexperiment ohne Kupferiodid lieferte kein Produkt. Von gleicher Bedeutung war eine Reaktionstemperatur von über 55 °C. Ein erneuter, direkter Vergleich von Cäsiumcarbonat und Kaliumphosphat unter den adaptierten Bedingungen, ließ leichte Vorteile zu Gunsten der teureren Carbonatbase erkennen. Insgesamt konnte durch die Veränderung der Reaktionsbedingungen eine Verbesserung der Ausbeute von ungefähr 30% erreicht werden.



Imidazoliumsalt	Ausbeute (%) ^a
IBioxMe ₄ •HOTf	57
IBiox6•HOTf	62
IBiox7•HOTf	61
IBiox8•HOTf	60
IBiox12•HOTf	55
IBioxPent ₄ •HOTf	55
IMes•HCl	51
IAd•HCl	41

Tabelle 10. Vergleich der IBiox-Liganden untereinander und mit Standardimidazoliumsalzen; ^aGC-Ausbeute, Mittelwert aus zwei Experimenten.

Neben dem Einsatz des vorgeformten Komplexes $[\text{IBiox7PdCl}_2]_2$, konnte die Reaktion auch mit *in situ*-Methoden, allerdings mit etwas schlechteren Resultaten ($\sim 10\%$ weniger Produkt), durchgeführt werden. Dabei konnte eine, an den Reaktionsbedingung der vorgestellten Suzuki-Reaktion angelehnte, Generierung des freien Carbens mit KH und katalytischen Mengen an KO t -Bu in DME angewendete werden. Die filtrierte Carbenlösung, vermischt mit verschiedenen Palladiumvorläufern ($\text{Pd}(\text{OAc})_2 > \text{PdCl}_2 > \text{K}_2\text{PdCl}_4 > [\text{Pd}(\pi\text{-allyl})\text{Cl}]_2$), lieferte dann einen aktiven Katalysator. Noch einfacher, aber genauso effektiv, war das direkte Vermischen des Imidazoliumsalzes mit allen anderen Reagenzien, analog der Veröffentlichung von Fu. Dies ermöglichte einen einfachen Vergleich der verschiedenen IBiox-Liganden, ohne die einzelnen Komplexe gesondert synthetisieren zu müssen.

Bei dem Vergleich der Liganden zeigte sich, dass anders als bei der Suzuki-Reaktion von sterisch anspruchsvollen Substraten, alle Liganden ähnliche Ausbeuten lieferten. Ein Optimum in der Reihe der Liganden scheint zwischen IBiox6 und IBiox7 zu liegen. Der sterisch weniger anspruchsvolle IBioxMe $_4$ -Ligand bzw. die mit großen Ringen ausgestatteten und die zwei Standardcarbene IAd und IMes ergaben reproduzierbar schlechtere GC-Ausbeuten unter den verwendeten Bedingungen. Identische Vergleichsexperimente unter Fu-Bedingungen (DMF/Ether) produzierten 20-30% weniger an Produkt. Somit waren es sowohl die Veränderung der Reaktionsbedingungen, als auch der Einsatz der IBiox-Liganden, die die Ausbeuten verbesserten.

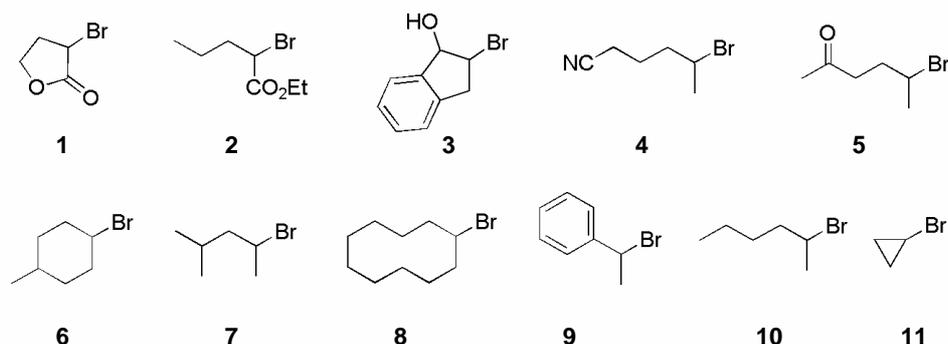


Abbildung 42. Problematische, sekundäre Alkylbromide für das Sonogashira-Protokoll.

Um einen schnellen Überblick über die Anwendungsbreite des Katalysatorsystems zu bekommen, wurden eine Reihe von kommerziell erhältlichen und präparativ einfach zugänglichen sekundären Alkylbromiden und terminalen Alkinen unter den erarbeiteten Reaktionsbedingungen umgesetzt. In Abbildung 42 sind die Alkylbromide aufgelistet, die sich nicht zufrieden stellend zum gewünschten Produkt umsetzen ließen.

Die speziellen Gründe dafür sind aus der routinemäßigen GC-MS-Analyse der Reaktionsgemische nicht mit Sicherheit abzuleiten. Zu den Faktoren die augenscheinlich problematisch sind zählt zu allererst sterischer Anspruch. Dies gilt vor allem für die Bromide **6** (Substitution in 3-Stellung am Cyclohexylring), **7** (γ -Substitution), **8** und **9**. Sie wurden während der Reaktion kaum umgesetzt, während das Alkin wahrscheinlich zum Oligomer abreagierte. Cyclodecylbromid (**8**) wurde wie die anderen Genannten nicht vollständig umgesetzt, es tauchten aber signifikante Mengen an Cyclodecen im GC-MS auf. Benzylbromid (**9**) und die Ester **1** und **2** sind aktivierte Alkylbromide. Sie nahmen ebenfalls kaum an der Reaktion teil, und zeigten ein vielfältiges Spektrum an Nebenprodukten. Außerdem schienen sich koordinierende Funktionalitäten in den Bromiden **3-5** nicht mit dem Katalysator zu vertragen. Für die unbefriedigenden Ausbeuten beim Einsatz der Bromide **10** und **11** war Flüchtigkeit des Edukts bzw. Produkts wahrscheinlich die Hauptursache. Für 2-Bromohexan (**10**) ergaben sich gute GC-Ausbeuten, aber die Isolierung bereitete Schwierigkeiten, während Cyclopropylbromid (**11**) wegen seines geringen Siedepunktes wahrscheinlich schon während der Reaktion in die Gasphase übergang. Beim Versuch 1-Chlorododecan mit 1-Octin zu kuppeln bildet sich nur wenig Produkt ($\sim 40\%$ GC-Ausbeute). Temperaturerhöhung verbesserte die Ausbeute nicht. Cyclohexylchlorid verhielt sich inert gegenüber dem Katalysatorsystem.

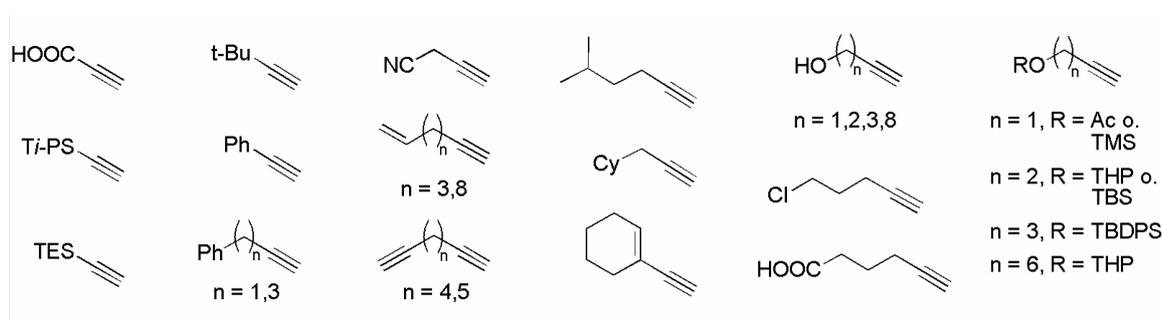


Abbildung 43. Terminale Alkine, die unter den Reaktionsbedingungen nicht kreuzkuppelten.

Bei Variation auf der Seite der terminalen Alkine in der Testreaktion mit Cycloheptylbromid, erwiesen sich nur unfunktionalisierte Alkine als zuverlässige Kupplungspartner für die Alkyl-Sonogashira-Reaktion. Dabei zeichneten sich erhebliche Einschränkungen ab, die bislang nicht überwunden werden konnten. Problemlos reagierten nur terminale, lineare Alkylalkine. Sowohl elektronisch unterschiedliche (silyl-, carboxyl-, und phenylsubstituierte), als auch funktionalisierte Alkine nahmen nicht in der gewünschten Art und Weise an der Reaktion teil (Abbildung 43).

Nicht ohne weiteres einzusehen ist, inwiefern selbst Funktionalitäten (Phenyl, Alken, Chlorid, Acetat, freie und silyl- oder THP-geschützte Alkohole), die sich entfernt zur Alkineinheit befinden, die Reaktion zum Erliegen bringen konnten. Unerwartet war dies auch insofern, als dass diese funktionellen Gruppen im Bromid auftauchen konnten bzw. als Additive (Alkohole, Amine) keinen minimierenden Effekt auf die Ausbeute der Testreaktion hatten. Zusätzlich zu diesen Einschränkungen war sterischer Anspruch auch im Alkinteil ein sich negativ auswirkender Faktor. So nahmen *t*-butyl-, neopentyl- oder 2-cyclohexylsubstituierte Alkine nicht an der Reaktion teil.

Des Weiteren veränderten die elektronischen Eigenschaften der Dreifachbindung ihr Reaktionsverhalten enorm. Während normalerweise in der Sonogashira-Reaktion mit Arylhalogeniden vergleichsweise elektronenarme Alkine wie Phenyl- und Silylacetylene gegenüber alkylsubstituierten Alkinen als bevorzugte, einfache Substrate gelten, beobachtete man mit dem IBiox-Katalysatoren einen gegenläufigen Trend: terminale Alkylalkine reagierten zum Produkt, Silylalkine dimerisierten hauptsächlich und es war nur wenig Kupplungsprodukt zu beobachten. Mit Phenylacetylen wurde in keinem Fall ein Produktpeak im GC-MS beobachtet. Trotz unterschiedlichster Variationen (weiter unten) der Standardbedingungen gelang es nicht, die Dimerisierung bzw. Oligomerisierung (Trimerisierung war im GC-MS noch nachzuweisen, höhermolekulare Verbindungen fielen bei Zugabe von DCM oder Ethylacetat aus) zu unterdrücken.

Nennenswert ist, dass selbst primäre Alkylbromide mit Phenylacetylen mit dem hier vorgestellten Katalysatorsystem nicht kreuzzukuppeln waren; eine Reaktion die von Fu zumindest unter Einsatz hoher Katalysatorbeladung (15 Mol-%) und niedriger Ausbeute (61%) für ein Beispiel durchgeführt werden konnte. Man kann hier mutmaßen, dass das adamantylsubstituierte Carben das Metall besser gegen die Koordination von Phenylacetylen abschirmt. Zur Erklärung für die umgekehrte Reaktivität der Alkine im Falle der Alkyl-Sonogashira-Reaktion könnte ein vergleichsweise schnellerer C-H-Aktivierungsschritt der terminalen C-H-Bindung in Nachbarschaft weniger elektronenreiche Dreifachbindungen sein. Präkoordination von relativ elektronenarmen Alkinen an das elektronenreiche Palladium sollte bevorzugt sein. Somit würden die Nebenreaktionen schneller initiiert werden, als die oxidative Addition des Alkylbromids stattfinden könnte (Abbildung 44 obere Reaktion).

Erstaunlich war auch, dass die ansonsten problemlos vonstatten gehende Testreaktion (Reaktionsschema über Tabelle 10) im Konkurrenzexperiment mit Phenylacetylen vollkommen unterdrückt wurde. Dies legt die Vermutung nahe, das Phenylacetylen im Vergleich zu

Alkylacetylenen bevorzugt an Pd^0 bzw. Pd^{2+} koordiniert und vielleicht so deaktivierend wirkt. Wie in der Einleitung erwähnt, werden dadurch die Reaktionswege für Homokupplungen bevorzugt. Die beobachteten Nebenreaktionen sind für ähnliche Katalysatorsysteme (sterisch anspruchsvolle Liganden, elektronenreiche Liganden) bereits dokumentiert (siehe Einleitung dieses Kapitels).³⁵⁷

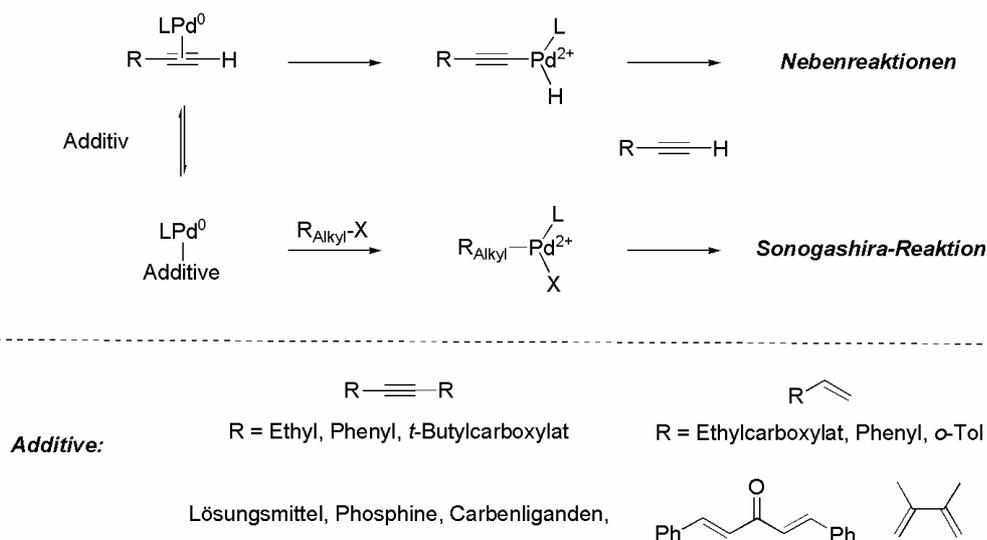


Abbildung 44. Gewünschter Effekt der Additive, um Koordination des Alkins zurückzudrängen.

Versuche, durch Additive einen positiven Einfluss auf den Verlauf der Reaktion mit Phenylacetylen zu nehmen (Abbildung 44 untere Reaktion), führten zu keiner Verbesserung. Generell fand eine vom Alkylbromid unabhängige Reaktion des Phenylacetylen statt, so dass nach der Reaktion erhebliche Mengen an Alkylbromid übrig blieben, Phenylacetylen aber zu Gunsten von Trimeren bzw. Oligomeren aufgebraucht worden war. Zu den unternommenen Veränderungen der Standardbedingungen zählten die Verwendung verschiedener anorganischer Basen (CsF , NaOMe , Cs_2HCO_3 , K_3PO_4 , $\text{KO}^i\text{-Bu}$) oder Aminbasen (NEt_3 , $\text{HN}^i\text{-Pr}_2$, DABCO). Um den Transmetallierungsschritt direkt zu beeinflussen, wurden statt CuI andere Cu(I) -Salze eingesetzt, (kein CuI , CuBr , CuCl , CuCN , $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$) oder stattdessen Silbersalze (AgI , AgNO_3 , AgOTf , Ag_2CO_3 , Ag_2O). Ein erneutes Lösungsmittelscreening (DMF , MeCN , NMP , DMSO) konnte die Nebenreaktion des Phenylacetylen ebenso wenig unterdrücken, wie die Zugabe von anderen Phosphinliganden (PPh_3 , $\text{P}^o\text{-Tol}_3$, AsPh_3 , $\text{P}(\text{Furyl})_3$, $\text{P}^i\text{-Bu}_3$, PCy_3 , $\text{P}^i\text{-Pr}_3$, PMe_3).

Durch den Einsatz der Additive sollte die Präkoordination des Phenylacetylen unterbunden werden. Damit sollte eine niedrige lokale Konzentration an Alkin erzeugt werden,

und als Folge dessen der Katalysator in einen anderen Ruhezustand versetzt werden (Abbildung 44). Stark koordinierende Additive (Diene und Alkine) äquimolar, im Überschuss oder zusätzliche Äquivalente an Carbenligand unterdrückten zwar die Oligomerisierung, verhinderten aber auch gleichzeitig die oxidative Addition des Halogenids.

Um durch At-Komplexbildung (Zugabe von LiCl oder NaI) die oxidative Addition zu begünstigen oder ein kationisches Palladium zu erzeugen (Vorbehandeln des Palladiumkomplexes mit AgBF_4 oder Zugabe von Bu_4NBr , LiPF_6) erwiesen sich ebenfalls als nicht erfolgreiche Strategien.



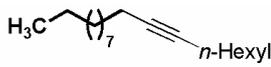
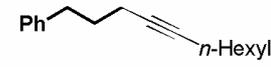
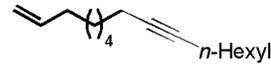
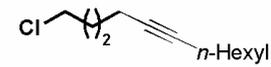
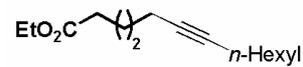
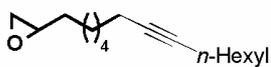
Eintrag	Produkt	Ausbeute (%)
1		77
2		66
3		61
4		60
5		78
6		62

Tabelle 11. Alkyl-Sonogashira-Reaktion mit primären Alkylbromiden.

Nichtsdestotrotz konnte das auf den IBiox-Liganden aufbauende Katalysatorsystem verwendet werden, um unter milden Reaktionsbedingungen eine Reihe von Alkylalkinen unterschiedlicher Länge (Einträge 3, 5 und 6, Tabelle 12) sowohl mit primären, als auch mit sekundären Alkylbromiden kreuzzukuppeln (Tabelle 11 und Tabelle 12).

Funktionelle Gruppen wie Aromaten oder endständige Doppelbindungen (Einträge 2 und

3, Tabelle 11; Eintrag 9, Tabelle 12) wurden ebenso im Alkylbromid toleriert, wie Chlorid, Ester und Epoxid (Einträge 4,5 und 6, Tabelle 11; Einträge 8 und 10, Tabelle 12). Diese Funktionalitäten würden bei der klassischen Acetylierung mit Lithiumacetylid nicht toleriert.

Als sekundäre Alkylbromide konnten nicht nur unterschiedlich große, zyklische Bromide, sondern auch die anspruchsvolleren, offenkettigen eingesetzt werden, und lieferten dabei gute Ausbeuten (Einträge 7-10, Tabelle 12). Das Produkt, ausgehend von Cyclooctylbromid (Eintrag 4, Tabelle 12), konnte nur mit 54% Ausbeute erhalten werden, da sich relativ viel β -Hydrideliminierungsprodukt bildete. Ein acetatgeschützter Alkohol (Eintrag 7, Tabelle 12) konnte ebenfalls ohne Schwierigkeiten umgesetzt werden.

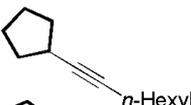
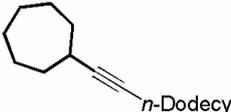
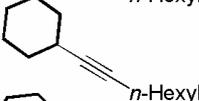
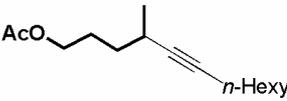
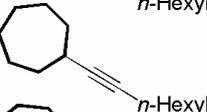
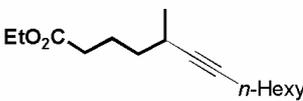
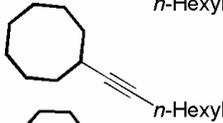
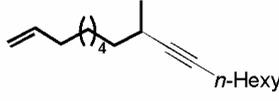
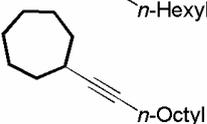
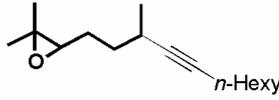
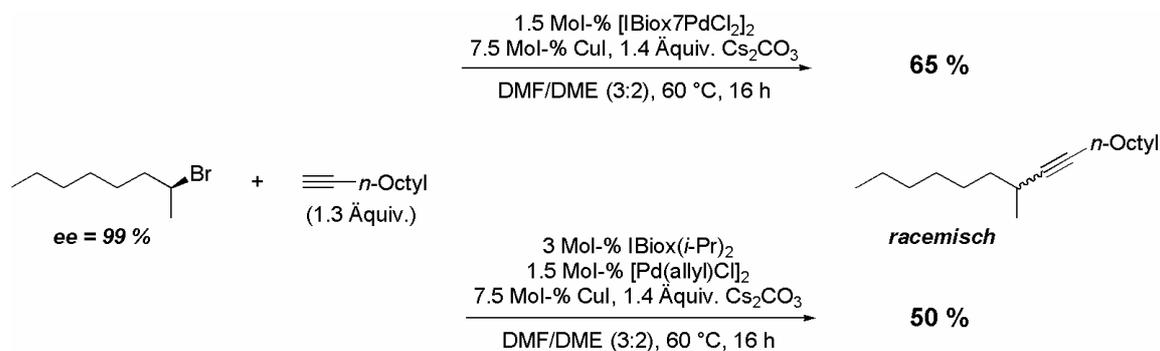
Eintrag	Produkt	Ausbeute (%)	Eintrag	Produkt	Ausbeute (%)
1		65	6		77
2		71	7		63
3		70	8		76
4		54	9		67
5		71	10		57

Tabelle 12. Alkyl-Sonogashira-Reaktion mit sekundären Alkylbromiden.

Die Produkte waren generell mit Spuren (< 5%) an homogekuppelten Alkin verunreinigt, die aufgrund der ähnlichen Polaritäten der Substanzen nicht säulenchromatographisch abzutrennen waren. Im GC-MS ließen sich auch Isomere der Produktalkine (Alkine, Diene) nachweisen. Eine zusätzliche Verunreinigung, dessen Ursprung bislang nicht klar ist, enthielt Sauerstoff, der sowohl im MS(EI) als auch im IR als starke Carbonylbanden (~ 1700 u. ~ 1680 cm^{-1}) und Hydroxylbande (3417 cm^{-1}) identifiziert wurde. Die Produkte scheinen aufgrund ihrer elektronenreichen Dreifachbindung oxidations- und/oder feuchtigkeitsempfindlich zu sein.

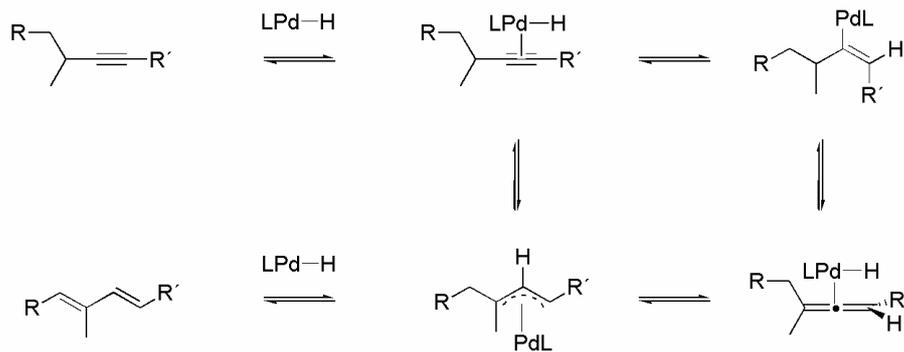
Spuren von Restkatalysator können eine Oxidation oder Anlagerung von Wasser ans Alkin führen. Solche Reaktionen sind gut dokumentiert.

Da der Einsatz von sekundären Bromiden die Möglichkeit einer enantioselektiven Reaktionsführung nahe legte, wurde auch diese untersucht. Das verwendete enantiomerenreine Bromid wurden aus dem chiralen Alkohol durch einfache Bromierung mit PBr_3 hergestellt und per chiraler GC auf seine Enantiomerenreinheit überprüft. Unter Standardbedingung wurde das gewohnte Sonogashira-Produkt in 65% Ausbeute isoliert (Schema 36). Allerdings ergab die gaschromatographische ee-Bestimmung, dass während der Reaktion die Stereoinformation vollkommen verloren worden war. Auch der Einsatz eines chiralen IBiox-Liganden, $(\text{IBiox}(i\text{-Pr})_2)_2$, im *in situ*-Protokoll lieferte in dieser Hinsicht kein anderes Ergebnis.



Schema 36. Versuche zur enantioselektiven Alkyl-Sonogashira-Reaktion.

Augenscheinliche Gründe für die Racemisierung könnten ein labiler Alkyl-Palladiumkomplex sein oder eine Übertragung des Alkylrestes auf andere Palladiumzentren per Rückseitenangriff. In Anbetracht der Größe der Liganden und der vermuteten Stabilität des Intermediates sind solche Mechanismen eher unwahrscheinlich. Ein „inner sphere electron transfer/caged ion pair“-Mechanismus wäre ein mit den Charakteristika des Katalysators vereinbarer Racemisierungsmechanismus.³⁵⁸



Schema 37. Möglicher Racemisierung/Isomerisierungsmechanismus nach Trost.³⁴⁵ Mögliche Ladungen wurden nicht berücksichtigt.

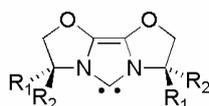
Ebenso würde eine palladiumkatalysierte Racemisierung des Produktes durch eine Allenzwischenstufe auch das Auftreten von Isomeren (Alkinen, Dienen) in allen anderen Reaktionen erklären können. Ein möglicher Isomerisierungs-/Racemisierungsmechanismus, der eine Palladiumhydridspezies beinhaltet, ist in Schema 37 gezeigt.³⁴⁵ Eine experimentelle Überprüfung dieser Hypothese, bei der das anderweitig enantiomerenreine hergestellte Produkt unter den Reaktionsbedingungen auf sein Racemisierungsverhalten hin getestet wird, steht noch aus.

6.5 Schlussfolgerungen

Es bleibt festzuhalten, dass die Alkyl-Sonogashira-Reaktion mit Hilfe der IBiox-Liganden erstmals auch mit sekundären Alkylbromiden durchgeführt werden konnte und dabei gute Ausbeuten erzielt wurden. Die Schwierigkeiten, die Fu im Falle der primären Alkylbromide ebenfalls beobachtet (beschränkte Variationsbreite im 1-Alkinpart) traten hier im Fall der sekundären Alkylbromide verstärkt zu Tage, da Nebenreaktionen aufgrund der verlangsamten oxidativen Addition bevorzugt wurden. Neue Katalysatoren und Reaktionsbedingungen, die diese Schwierigkeiten überwinden werden, sind zu erwarten. Richtungweisend für neue IBiox-Liganden könnte das sich im Ligandenscreening andeutende Optimum der Ligandengröße - relativ klein, aber sterisch nicht zu flexibel - sein. Modifizierte IBiox-Liganden, so wie sie am Ende von Kapitel 5 angesprochen wurden, eröffnen hier aussichtsreiche Perspektiven.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, mit neu entwickelten IBioX-Liganden (Abbildung 45) grundlegende Probleme im Bereich der Kreuzkupplungschemie zu überwinden.

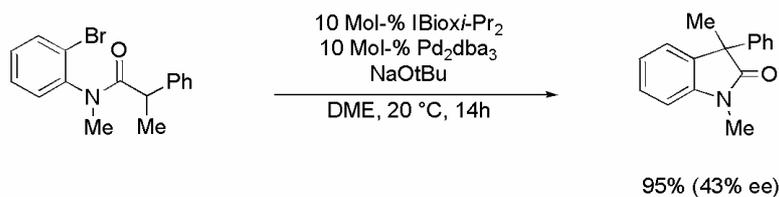


IBioX-Ligand

Imidazoliumartiges NHC, abgeleitet vom **BioX**azolin

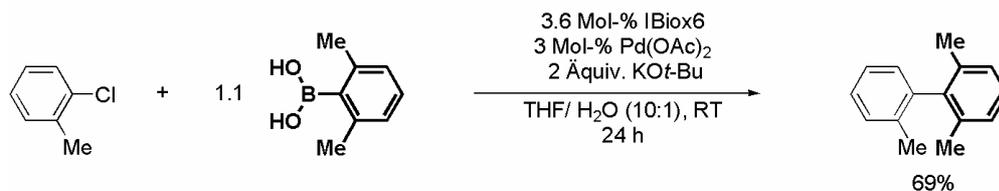
Abbildung 45. Grundstruktur IBioX-Ligand.

Mit den bereits vorhandenen, chiralen IBioX-Triflatsen wurde der Schritt hin zu ihrer ersten Anwendung in der Kreuzkupplungschemie getan. In der intramolekularen α -Arylierung von Bromobenzamiden (Schema 38) wurden mit dem enantiomerenreinen C_2 -symmetrischen Liganden IBioXi-Pr₂ auf Anhiieb Enantiomerenüberschüsse von bis zu 43% unter literaturbekannten Reaktionsbedingungen, erzielt.



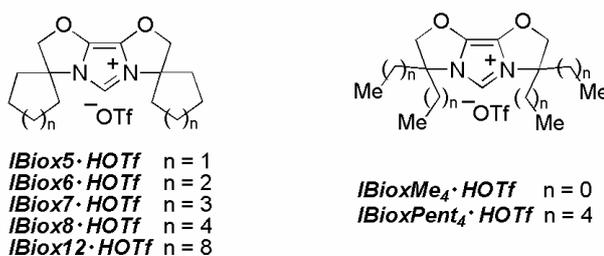
Schema 38. Chirale IBioX-Liganden besitzen die Fähigkeit zur Stereoinduktion.

Die Klasse der achiralen IBioX-Liganden erwies sich als erfolgreich in der Suzuki-Reaktion von sterisch anspruchsvollen Substraten. Triorthosubstituierte Biaryle konnten erstmalig mit einem auf IBioX6 basierten Katalysator bei Raumtemperatur synthetisiert werden (Schema 39).



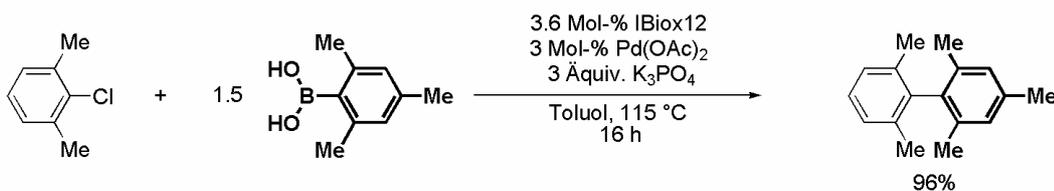
Schema 39. Synthese von triorthosubstituierten Biarylen bei Raumtemperatur.

Diese neue Reaktivität wurde mit dem Ligandenkonzept des „flexiblen sterischen Anspruchs“ versucht zu rationalisieren. IBiox6 war damit der erste Vertreter einer ganzen Familie neuer IBiox-Liganden, die in dieser Arbeit aufgebaut wurden (Schema 40). Ihre Mitglieder ließen sich alle aus den entsprechenden Aminoalkoholen herstellen.



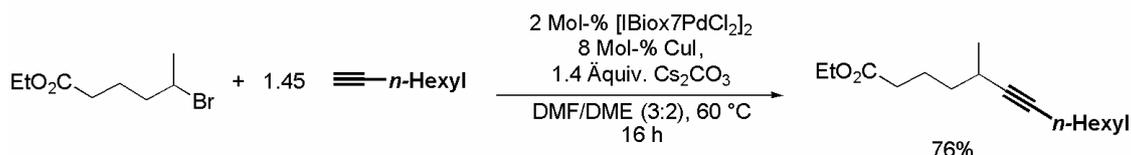
Schema 40. Neue IBiox-Liganden.

Untersuchungen zur σ -Donorstärke der Liganden und ihres Komplexierungsverhaltens wurden unternommen. Erst mit den neuen, mit ausladenden Cycloalkyresten bestückten IBiox-Liganden konnten ein Katalysator entwickelt werden, der als erster in der Lage war, die Suzuki-Reaktion von sterisch gehinderten Arylchloriden und ebensolchen Arylboronsäuren zu katalysieren, um tetraorthosubstituierte Biaryle aufzubauen (Schema 41).



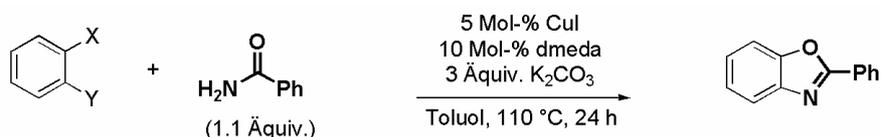
Schema 41. Sterisch gehinderte Arylchloride und Arylboronsäuren wurden mit IBiox12 als Liganden gekuppelt.

Darüber hinaus konnten mit den IBiox-Liganden sekundäre Alkylbromide in der Sonogashira-Reaktion eingesetzt werden (Schema 42). Diese Reaktion war bislang nur mit primären Alkylbromiden möglich gewesen.



Schema 42. Sonogashira-Reaktion mit sekund\u00e4ren Alkylbromiden.

Des Weiteren wurde auf der Suche nach neuen Synthesestrategien f\u00fcr die IBiox-Liganden eine neuartige, kupferkatalysierte C-N/C-O-Dominoreaktion zur Synthese von Benzoxazolen entwickelt. Ausgehend von Dihaloaromaten konnten Benzoxazole auch regiospezifisch hergestellt werden.



Schema 43. Neuartige kupferkatalysierte Dominoreaktion zur Synthese von Benzoxazolen.

Ein Großteil dieser Arbeit ist bereits ver\u00f6ffentlicht worden:

“Oxazolines as chiral building blocks for imidazolium salts and *N*-heterocyclic carbene ligands”; Glorius, F.; Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, Ch. *Chem. Commun.* **2002**, 2704.

“An *N*-heterocyclic carbene ligand with flexible steric bulk allows Suzuki cross-coupling of sterically hindered aryl chlorides at room temperature”; Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. W.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3690.

“A domino copper-catalyzed C-N-/C-O-coupling for the conversion of primary amides

into benzoxazoles”; Altenhoff, G.; Glorius, F. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1161-1164.

“Sterically demanding, bioxazoline-derived *N*-heterocyclic carbene ligands with restricted flexibility for catalysis”; Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. W.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195-15201.

8 EXPERIMENTELLER TEIL

8.1 Allgemeine Bemerkungen

Alle Reaktionen wurden in unter Vakuum ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre nach einer modifizierten Schlenktechnik oder in einer Glovebox der Firma MBraun durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Destillation über folgenden Reagenzien getrocknet und unter Argon aufbewahrt: Dimethoxyethan, Dichlormethan (CaH_2); Diethylether, THF (Mg-Anthracen); Ethanol, Methanol (Mg); Hexan, Pentan, Toluol (Na/K-Legierung); DMF (Desmodur®, Zinnlaureat).

Die Reaktionskontrolle erfolgte durch GC-MS bzw. durch Dünnschichtchromatographie. Dabei wurden Fertigfolien (Polygram SIL G/UV, Firma Macherey-Nagel, Darmstadt) verwendet mit Hexan/EtOAc, CH_2Cl_2 /Methanol o.ä. in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen als Laufmittel. Die Detektion wurde unter UV-Licht der Wellenlänge 254 bzw. 366 nm und durch Eintauchen in eine wässrige, schwefelsaure Lösung von Cerammoniumnitrat/Ammoniummolybdat oder eine ethanolische Lösung von Ammoniummolybdatophosphorsäure (5%-ig) oder basische KMnO_4 -Lösung und anschließendes Erhitzen vorgenommen.

GC-MS: Hewlett Packard HP 6890 mit Massendetektor HP 5973 (Kapillarsäule HP-5MS, Crosslinked 5% Phenylmethylsiloxan, Länge 30 m, Durchmesser 0.25 mm).

Säulenchromatographische Reinigungen wurden unter leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie) an Kieselgel (Merck, Typ 9385, 230 - 400 mesh, 60 Å Porendurchmesser) durchgeführt. Als Elutionsmittel wurden die jeweils angegebenen Lösungsmittelgemische verwendet.

NMR-Spektroskopie

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden an Geräten des Typs AMX 300, (^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz), DPX 300 (^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz), AV 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.5 MHz), der Firma Bruker vorgenommen. Chemische Verschiebungen (δ) in ppm sind relativ zu CDCl_3 (7.26 ppm) und die Kopplungskonstanten (J) in Hertz angegeben.

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Nicolet FT-7199-Spektrometer aufgenommen. Charakteristische Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Massenspektroskopie

Die Aufnahmen der EI-Messungen erfolgte an einem Finnigan MAT 8200 und Finnigan MAT 8400 Spektrometer. ESI-Messungen wurde an einem Hewlett Packard HP 5989 B MS-Engine durchgeführt. Die hochauflösenden Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 95 Spektrometer aufgenommen. Die GC-MS-Kopplungen wurden an einem HP 5890 Gerät mit Massendetektor Finnigan MAT SSQ 7000 durchgeführt. LC-MS-Kopplungen wurden an einem Hewlett-Packard HP 1090 mit Massendetektor HP 5989 B MS-Engine durchgeführt.

Analytische Gaschromatographie

Zur quantitativen Analyse der Reaktionsmischungen wurde die analytische Gaschromatographie an einem Hewlett Packard HP 5890, Hewlett Packard HP 6890 oder Agilent 6890 (GC-MS) Gerät durchgeführt. Standardmäßig wurde eine Kapillarsäule des Typs HP-5MS (Crosslinked 5% Phenylmethylsiloxan, Länge 30 m, Durchmesser 0.25 mm) verwendet. Der quantitativen Auswertung lag die Integration über die Substanzpeaks ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren zugrunde.

Drehwertbestimmungen

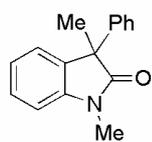
Drehwerte wurden an einem Digital Polarimeter 343 plus der Firma Perkin Elmer bei $\lambda = 589 \text{ nm}$ (Natrium-Linie) in einer 10 cm Küvette bei 20°C gemessen.

8.2 Alpha-Arylierung

Die drei verwendeten Bromanilide (Schema 10) wurden aus 2-Brom-*N*-methylanilin durch Methylierung nach Barluenga³⁵⁹ und anschließender Acylierung mit dem entsprechenden Säurechlorid⁴⁹ hergestellt. Racemische Vergleichsproben für die ee-Bestimmung per HPLC wurden mit IPr•HOTf als Liganden unter identischen Reaktionsbedingungen, wie die Katalysen selbst, synthetisiert.

8.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Oxoindolen aus 2-Bromaniliden

Unter Argon wurden der Palladiumvorläufer (0.05 mmol), Imidazoliumsalz (0.055 mmol) und NaO*t*-Bu (72 mg, 0.75 mmol) in DME (4 mL) für eine Minute bei Raumtemperatur gerührt. 2-Bromanilid (0.5 mmol) wurde zugegeben, und das Reaktionsgemisch unter den angegebenen Bedingungen gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin abgekühlt und extrahiert (gesätt. NH₄Cl / Ether), die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und konzentriert. Anschließend chromatographische Reinigung mit Silicagel (Hexan/EtOAc) ergab das Oxoindol. Enantiomerenüberschüsse wurden per HPLC Chiracel OD-H, UV = 220 nm, bestimmt. Analytische Daten der isolierten Oxoindole stimmen mit publizierten überein.⁴⁹



1,3-Dimethyl-3-phenyloxindol (Tabelle 1, Eintrag 1). Der allgemeinen

Vorschrift mit Pd₂(dba)₃ (23 mg, 0.025 mmol), IBioxi-Pr₂•HOTf (21 mg, 0.055 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid (159, 0.5 mmol)

folgend, ergab nach 5 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:5) das Oxoindol (103 mg, 85%) als ein leicht gelbes Öl.

R_f = 0.51 (EtOAc/Hexan = 3:2); **[α]_D²⁴** = +28.1 (c = 1.3, CH₂Cl₂); **ee** = (+)28% [HPLC] Chiracel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 98:2; 0.5 mL/min, 289 K, 3.6 MPa, *t_R* = 22.5 min (-), 26.1 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 2). Der allgemeinen Vorschrift mit Pd(OAc)₂ (11 mg, 0.05 mmol), IBioxi-Pr₂·HOTf (21 mg, 0.055 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid (159, 0.5 mmol) folgend, ergab nach 5 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:5) das Oxoindol (112 mg, 92%) als ein leicht gelbes Öl.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +37.7$ ($c = 1.05$, CH₂Cl₂); **ee** = (+)32% [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 98:2; 0.5 mL/min, 289 K, 3.6 MPa, $t_{\text{R}} = 22.6$ min (-), 26.3 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 3). Der allgemeinen Vorschrift mit [(IBioxi-Pr₂)₂PdI₂] (41 mg, 0.05 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid (159, 0.5 mmol) folgend, ergab nach 20 h bei 90 °C und Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:5) das Oxoindol (114 mg, 95%) als ein leicht gelbes Öl.

ee = (+)30% [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 98:2; 0.5 mL/min, 289 K, 3.2 MPa, $t_{\text{R}} = 22.5$ min (-), 26.1 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 4). Der allgemeinen Vorschrift mit Pd₂(dba)₃ (23 mg, 0.025 mmol), IBioxi-Bu₂·HOTf (23 mg, 0.055 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid (159, 0.5 mmol) folgend, ergab nach 14 h bei Raumtemperatur und Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:5) das Oxoindol (114 mg, 95%) als ein leicht gelbes Öl.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +46.2$ ($c = 0.99$, CH₂Cl₂); **ee** = (+)43% [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 98:2; 0.5 mL/min, 289 K, 2.4 MPa, $t_{\text{R}} = 24.5$ min (-), 28.1 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 5). Der allgemeinen Vorschrift mit Pd₂(dba)₃ (3 mg, 0.0025 mmol), IBioxi-Bu₂·HOTf (3 mg, 0.006 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid (159, 0.5 mmol) folgend, ergab nach 14 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:5) das Oxoindol (115 mg, 97%) als ein leicht gelbes Öl.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +37.9$ ($c = 1.23$, CH₂Cl₂); **ee** = (+)36% [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 98:2; 0.5 mL/min, 289 K, 3.4 MPa, $t_{\text{R}} = 24.3$ min (-), 28.2 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 6). Der allgemeinen Vorschrift mit Pd(OAc)₂ (11 mg, 0.05 mmol), IBiox*t*-Bu₂·HOTf (23 mg, 0.055 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid (159, 0.5 mmol) folgend, ergab nach 14 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:5) das Oxindol (107 mg, 90%) als ein leicht gelbes Öl.

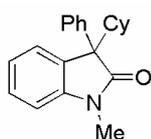
$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +36.2$ (*c* = 1, CH₂Cl₂); **ee** = (+)34% [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 98:2; 0.5 mL/min, 289 K, 3.6 MPa, *t_R* = 22.5 min (-), 26.1 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 7). Der allgemeinen Vorschrift mit Pd₂(dba)₃ (23 mg, 0.025 mmol), IBioxBn₂·HOTf (27 mg, 0.055 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid (159, 0.5 mmol) folgend, ergab nach 14 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:5) das Oxindol (107 mg, 90%) als ein leicht gelbes Öl.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +12.9$ (*c* = 0.96, CH₂Cl₂); **ee** = (+)11% [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 9:1; 0.5 mL/min, 308 K, 3.2 MPa, *t_R* = 22.5 min (-), 26.1 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 8). Der allgemeinen Vorschrift mit Pd₂(dba)₃ (23 mg, 0.025 mmol), IBiox*i*-PrAd·HOTf (Ligand D in Abbildung 7) (27 mg, 0.055 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-phenylpropanamid (159, 0.5 mmol) folgend, ergab nach 16 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:5) das Oxindol (108 mg, 91%) als ein leicht gelbes Öl.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +25.8$ (*c* = 1.02, CH₂Cl₂); **ee** = (+)21% [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 9:1; 0.5 mL/min, 308 K, 3.2 MPa, *t_R* = 22.3 min (-), 25.9 min (+).



3-Cyclohexyl-1-methyl-3-phenyloxindol (Tabelle 1, Eintrag 9). Der

allgemeinen Vorschrift mit Pd₂(dba)₃ (23 mg, 0.025 mmol), IBiox*i*-Pr₂·HOTf (21 mg, 0.055 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-2-cyclohexyl-*N*-methyl-2-phenylacetamid (193, 0.5 mmol) folgend, ergab nach 14 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc/NEt₃ = 20:2:1) das Oxindol (137 mg, 92%) als ein leicht gelbes Öl.

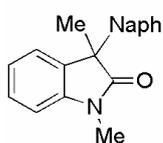
$R_f = 0.48$ (Hexan/EtOAc = 4:1); $[\alpha]_D^{20} = +35.8$ ($c = 1.28$, CH_2Cl_2); $ee = (+)27\%$ [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 99:1; 0.5 mL/min, 298 K, 2.6 MPa, $t_R = 24.6$ min (-), 28.3 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 10). Der allgemeinen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11 mg, 0.05 mmol), IBioxi-Pr2•HOTf (21 mg, 0.055 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-2-cyclohexyl-*N*-methyl-2-phenylacetamid (193, 0.5 mmol) folgend, ergab nach 14 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc/NEt₃ = 20:2:1) das Oxindol (135 mg, 89%) als ein leicht gelbes Öl.

$[\alpha]_D^{20} = +17.5$ ($c = 0.97$, CH_2Cl_2); $ee = (+)13\%$ [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 99:1; 0.5 mL/min, 298K, 2.6 MPa, $t_R = 24.0$ min (-), 27.5 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 11). Der allgemeinen Vorschrift mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11 mg, 0.05 mmol), IBiox-*t*-Bu₂•HOTf (23 mg, 0.055 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-2-cyclohexyl-*N*-methyl-2-phenylacetamid (193, 0.5 mmol) folgend, ergab nach 2 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc/NEt₃ = 20:2:1) das Oxindol (145 mg, 95%) als ein leicht gelbes Öl.

$[\alpha]_D^{20} = +40.1$ ($c = 0.95$, CH_2Cl_2); $ee = (+)30\%$ [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 99:1; 0.5 mL/min, 298 K, 2.6 MPa, $t_R = 22.3$ min (-), 25.9 min (+).



1,3-Dimethyl-3-(1-naphthyl)oxindol (Tabelle 1, Eintrag 12). Der allgemeinen Vorschrift mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (12 mg, 0.013 mmol), IBiox-*t*-Bu₂•HOTf (13 mg, 0.03 mmol), NaO-*t*-Bu (34 mg, 0.375 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-(1-naphthyl)propanamid (92, 0.25 mmol) folgend, ergab nach 18 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc = 4:1) das Oxindol (81 mg, 90%) als einen farblosen Feststoff.

$R_f = 0.64$ (Hexan/EtOAc = 4:1); $ee = (+)33\%$ [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 3:1; 0.5 mL/min, 289 K, 3.5 MPa, $t_R = 12.5$ min (-), 20.7 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 13). Der allgemeinen Vorschrift mit Pd₂(dba)₃ (2 mg, 0.002 mmol), IBiox*t*-Bu₂•HOTf (3 mg, 0.003 mmol), NaO*t*-Bu (34 mg, 0.375 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-(1-naphthyl)propanamid (92, 0.25 mmol) folgend, ergab nach 72 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc = 4:1) das Oxoindol (14 mg, 31%) als einen farblosen Feststoff.

ee = (-)34% [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 3:1; 0.5 mL/min, 298 K, 3.5 MPa, *t*_R = 12.4 min (-), 20.8 min (+).

(Tabelle 1, Eintrag 14). Der allgemeinen Vorschrift mit Pd₂(dba)₃ (0.2 mg, 0.0002 mmol), IBiox*t*-Bu₂•HOTf (0.3 mg, 0.0003 mmol), NaO*t*-Bu (34 mg, 0.375 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-(1-naphthyl)propanamid (92, 0.25 mmol) folgend, ergab nach 72 h bei 90 °C und Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc = 4:1) das Oxoindol (10 mg, 11%) als einen farblosen Feststoff.

Enantiomerenüberschuss wurde nicht bestimmt.

(Tabelle 1, Eintrag 15). Der allgemeinen Vorschrift mit Pd₂(dba)₃ (12 mg, 0.013 mmol), IBiox*i*-PrMes•HOTf (Ligand E in Abbildung 7) (13 mg, 0.03 mmol), NaO*t*-Bu (34 mg, 0.375 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-(1-naphthyl)propanamid (92, 0.25 mmol) folgend, ergab nach 72 h bei Raumtemperatur und Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc = 4:1) das Oxoindol (73 mg, 91%) als einen farblosen Feststoff.

ee = (+) 19% [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 9:1; 0.5 mL/min, 298 K, 3.5 MPa, *t*_R = 12.4 min (-), 20.8 min (+).

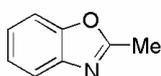
(Tabelle 1, Eintrag 16). Der allgemeinen Vorschrift mit Pd₂(dba)₃ (12 mg, 0.013 mmol), IBiox*i*-PrPr•HOTf (Ligand F in Abbildung 7) (14 mg, 0.03 mmol), NaO*t*-Bu (34 mg, 0.375 mmol) und *N*-(2-Bromphenyl)-*N*-methyl-2-(1-naphthyl)propanamid (92, 0.25 mmol) folgend, ergab nach 72 h bei 50 °C und Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc = 4:1) das Oxoindol (75 mg, 95%) als einen farblosen Feststoff.

ee = (+)27% [HPLC] Chiralcel OD-H (250 x 4.6) mm, *n*-Heptan/2-Propanol = 9:1; 0.5 mL/min, 298 K, 3.5 MPa, t_R = 12.5 min (-), 20.9 min (+).

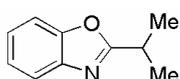
8.3 Benzoxazole

8.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Benzoxazolen aus 2-Brombenzamid

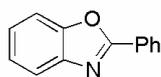
2-Brombenzamid (1.0 mmol), K_2CO_3 (276 mg, 2.0 mmol) und CuI (10 mg, 0.05 mmol) wurden an der Luft in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen. Das Gläschen wurde evakuiert, und mit Argon begast. Unter Argon wurde Toluol (3 mL) und *N,N'*-Dimethylethylendiamin (11 μ L, 0.1 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch im verschlossenen Gläschen bei 110 °C für 24 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin abgekühlt und extrahiert (25%-ige NH_4OH /EtOAc), die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und konzentriert. Anschließende chromatographische Reinigung mit Silicagel ergab das Benzoxazol.



2-Methylbenzoxazol (Schema 15). Der allgemeinen Vorschrift mit *N*-2-Bromphenylacetamide (215 mg, 1.0 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:20) das Benzoxazol (109 mg, 81%) als leicht rotes Öl. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶⁰

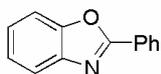


2-(1,1-Dimethylethyl)benzoxazol (Schema 15). Der allgemeinen Vorschrift mit *N*-2-Bromphenyl-(1,1-dimethylethyl)amid (215 mg, 1.0 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:20) das Benzoxazol (166 mg, 94%) als leicht gelbes Öl. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶⁰



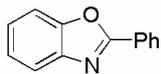
2-Phenylbenzoxazol (Schema 15). Der allgemeinen Vorschrift mit *N*-2-Bromphenyl-benzamide (276 mg, 1.0 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:20) das Benzoxazol (194 mg, 98%) als farbloses Pulver. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶⁰

8.3.2 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Benzoxazolen aus Dihaloaromaten und Amiden



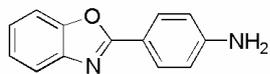
2-Phenylbenzoxazol (Tabelle 2, Eintrag 1). 1,2-Dibrombenzol (120 μL , 1.0 mmol), Benzamid (133 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (414 mg, 3.0 mmol) und CuI (10

mg, 0.05 mmol) wurden an der Luft in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen. Das Gläschen wurde evakuiert und mit Argon begast. Toluol (3 mL) und *N,N'*-Dimethylethyldiamin (11 μL , 0.1 mmol) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch im verschlossenen Gläschen bei 110 $^\circ\text{C}$ für 24 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin abgekühlt und extrahiert (25%-ige $\text{NH}_4\text{OH}/\text{EtOAc}$), die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und konzentriert. Anschließende chromatographische Reinigung mit Silicagel ergab das Benzoxazol (176 mg, 90%) als farbloses Pulver. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶⁰



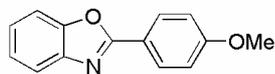
2-Phenylbenzoxazol (Tabelle 2, Eintrag 2). Ein 100 mL Rundkolben wurde Benzamid (2.66 g, 22 mmol), K_2CO_3 (8.28 g, 60 mmol), CuI (180 mg, 1.0 mmol) beschickt, drei Mal evakuiert und mit Argon begast. Toluol (60 mL), *N,N'*-

Dimethylethyldiamin (220 μL , 2.0 mmol) und 1,2-Dibrombenzol (2.4 mL, 20 mmol) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 h bei 110 $^\circ\text{C}$ gerührt. Extraktion (25%-iger $\text{NH}_4\text{OH}/\text{EtOAc}$) gefolgt von Säulenchromatographie ergab das Benzoxazol (3.72 g, 95%) als leicht braunen Feststoff. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶⁰



2-(4-Aminophenyl)benzoxazol (Tabelle 2, Eintrag 3). Der

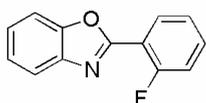
allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 1,2-Dibrombenzol (120 μL , 1.0 mmol), 4-Aminobenzamid (153 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (414 mg, 3.0 mmol), CuI (10 mg, 0.05 mmol) und *N,N'*-Dimethylethyldiamin (11 μL , 0.1 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie ($\text{EtOAc}/\text{Hexan} = 1:10$) das Benzoxazol (142 mg, 67%) als braunen Feststoff. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶¹



2-(4-Methoxy)benzoxazol (Tabelle 2, Eintrag 4). Der allgemeinen

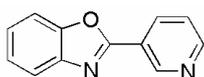
Arbeitsvorschrift mit 1,2-Dibrombenzol (120 μL , 1.0 mmol), 4-methoxybenzamide (169 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (414 mg, 3.0 mmol),

CuI (10 mg, 0.05 mmol) und *N,N*'-Dimethylethylendiamin (11 μ L, 0.1 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:11) das Benzoxazol (161 mg, 95%) als leicht gelbes Pulver. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶²

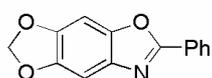


2-(2-Fluorphenyl)benzoxazol (Tabelle 2, Eintrag 5). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 1,2-Dibrombenzol (120 μ L, 1.0 mmol), 2-Fluorbenzamid (152 mg, mmol), K_2CO_3 (414 mg, 3.0 mmol), CuI (10 mg, 0.05 mmol) und *N,N*'-Dimethylethylendiamin (10 μ L, 0.1 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:10) das Benzoxazol (183 mg, 86%) als farblosen Feststoff.

R_f = 0.52 (EtOAc/Hexan = 1:4); **IR** (KBr) 3320, 3062, 1654, 1623, 1585, 1543, 1492, 1477, 1451, 1313, 1247, 1228, 1197, 1111, 1027, 834, 796, 775, 760, 746; **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.21 (m, 1H), 7.83 (m, 1H), 7.58 (m, 1H), 7.52-7.43 (m, 1H), 7.35 (m, 2H), 7.30-7.20 (m, 2H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 160.7 (d, J_{CF} = 258 Hz), 159.3 (d, J_{CF} = 5 Hz), 150.4, 141.7, 133.0 (d, J_{CF} = 8 Hz), 130.4 (d, J_{CF} = 1 Hz), 125.4, 124.6, 124.4 (d, J_{CF} = 4 Hz), 120.3, 116.9 (d, J_{CF} = 21 Hz), 115.4 (d, J_{CF} = 10 Hz), 110.6; **MS** (EI), m/z (%) 213 (100), 185 (14), 123 (5), 92 (7), 63 (17); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{13}H_8FNO$: 213.0590, gefunden 213.0592.



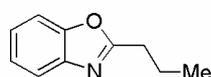
2-(3-Pyridinyl)benzoxazol (Tabelle 2, Eintrag 6). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 1,2-Dibrombenzol (120 μ L, 1.0 mmol), Nicotinamid (134 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (414 mg, 3.0 mmol), CuI (10 mg, 0.05 mmol) und *N,N*'-Dimethylethylendiamin (11 μ L, 0.1 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:10) das Benzoxazol (152 mg, 78%) als leicht gelbes Pulver. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶³



2-Phenyl-[1,3]dioxolo[4',5':4,5]benzo[1,2-d]oxazol (Tabelle 2, Eintrag 7). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 5,6-Dibrom-1,3-benzodioxol (286 mg, 1.0 mmol), Benzamid (133 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (414 mg, 3.0 mmol), CuI (10 mg, 0.05 mmol) und *N,N*'-Dimethylethylendiamin (11 μ L, 0.1 mmol) folgend, ergab

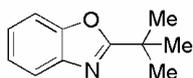
nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:12) das Benzoxazol (212 mg, 88%) als farblosen Feststoff.

R_f = 0.43 (EtOAc/Hexan = 1:4); **IR** (KBr) 3105, 3038, 2894, 2871, 2777, 1556, 1498, 1461, 1447, 1332, 1311, 1296, 1275, 1148, 1058, 1043, 1019, 928, 848, 829, 788, 771, 690; **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 8.17-8.12 (m, 2H), 7.51-7.45 (m, 3H), 7.15 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.02 (s, 2H); **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ 162.5, 146.3, 145.7, 145.6, 136.0, 130.8, 128.8, 127.3, 126.9, 101.6, 99.4, 92.5; **MS** (EI), m/z (%) 239 (100), 153 (9), 105 (6), 77 (5), 53 (7), 50 (6); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$; 239.0582, gefunden 239.0583.



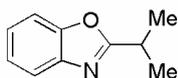
2-Propylbenzoxazol (Tabelle 2, Eintrag 8). Der allgemeinen

Arbeitsvorschrift mit 1,2-Dibrombenzol (120 μL , 1.0 mmol), Butyramid (96 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (600 mg, 4.3 mmol), CuI (10 mg, 0.1 mmol) und N,N' -Dimethylethylendiamin (11 μL , 0.1 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:10) das Benzoxazol (110 mg, 70%) als leicht gelbe Flüssigkeit. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶⁴



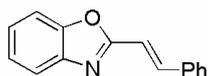
2-*t*-Butylbenzoxazol (Tabelle 2, Eintrag 9). Der allgemeinen

Arbeitsvorschrift mit 1,2-Dibrombenzol (120 μL , 1.0 mmol), Pivalamid (113 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (414 mg, 3.0 mmol), CuI (10 mg, 0.05 mmol) und N,N' -Dimethylethylendiamin (11 μL , 0.1 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:10) das Benzoxazol (161 mg, 92%) als leicht gelbes Pulver. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶⁰

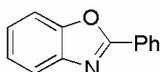


2-*i*-Propylbenzoxazol (Tabelle 2, Eintrag 10). Der allgemeinen

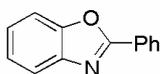
Arbeitsvorschrift mit 1,2-Dibrombenzol (120 μL , 1.0 mmol), Isobutyramid (96 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (414 mg, 3.0 mmol), CuI (10 mg, 0.05 mmol) und N,N' -Dimethylethylendiamin (11 μL , 0.1 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:10) das Benzoxazol (110 mg, 76%) als leicht rote Flüssigkeit. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶¹



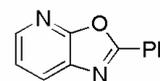
2-(2-Styryl)benzoxazol (Tabelle 2, Eintrag 11). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 1,2-Dibrombenzol (120 μL , 1.0 mmol), Zimtsäureamid (166 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (414 mg, 3.0 mmol), CuI (10 mg, 0.05 mmol) und N,N' -Dimethylethylendiamin (11 μL , 0.1 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:10) das Benzoxazol (170 mg, 76%) als leicht gelbes Pulver. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶²



2-Phenylbenzoxazol (Tabelle 3, Eintrag 2). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 1,2-Diiodbenzol (123 μL , 1.0 mmol), Benzamid (133 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (600 mg, 4.3 mmol), CuI (20 mg, 0.1 mmol) und N,N' -Dimethylethylendiamin (22 μL , 0.2 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:10) das Benzoxazol (174 mg, 89%) als leicht gelben Feststoff. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶⁰



2-Phenylbenzoxazol (Tabelle 3, Eintrag 5). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 2-Bromchlorbenzol (117 μL , 1.0 mmol), Benzamid (133 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (600 mg, 4.3 mmol), CuI (20 mg, 0.1 mmol) und N,N' -Dimethylethylendiamin (22 μL , 0.2 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:10) das Benzoxazol (185 mg, 95%) als farbloses Pulver. Analytische Daten stimmten mit publizierten überein.³⁶⁰

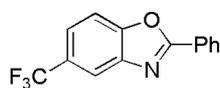


2-Phenyl-oxazolo[5,4-b]pyridin (Tabelle 3, Eintrag 6). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 3-Brom-2-chlorpyridin (192 mg, 1.0 mmol), Benzamid (133 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (414 mg, 3.0 mmol), CuI (10 mg, 0.05 mmol) und N,N' -Dimethylethylendiamin (11 μL , 0.1 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 3:7) das Benzoxazol (151 mg, 77%) als farblosen Feststoff.^{365,366}

R_f = 0.44 (EtOAc/Hexan = 2:3); **IR** (KBr) 3064, 1618, 1605, 1545, 1483, 1451, 1403, 1292, 1233, 1059, 918, 815, 798, 770, 704, 686; **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 8.31 (dd, 1H, J = 4.9 Hz, J = 1.5 Hz), 8.27-8.22 (m, 2H), 8.02 (dd, 1H, J = 7.9 Hz, J = 1.5 Hz), 7.54-7.47 (m, 3H), 7.30 (dd, 1H, J = 7.9, J = 4.9); **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ 163.0, 159.8, 144.6, 133.9, 132.2, 129.0,

128.2, 127.8, 126.5, 121.0; **MS** (EI), m/z (%) 196 (100), 168 (43), 140 (6), 103 (6), 84 (5), 77 (10), 51 (6), 38 (12); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{12}H_8N_2O$: 198.0637, gefunden 196.0639.

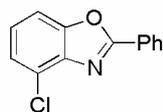
Vergleich mit den NMR-Daten von Eintrag 6 in Tabelle 3 mit denen des Regioisomers (^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 165.6, 156.3, 146.6, 143.0, 132.4, 129.0, 128.0, 126.4, 120.0, 118.1) in Schema 16, das aus 2-Amino-3-hydroxypyridin hergestellt wurde,¹⁰² erlaubte die Zuordnung der Regiochemie.



2-Phenyl-5-trifluormethyl-benzoxazol (Tabelle 3, Eintrag 7). Der

allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 3-Brom-4-chlorbenzotrifluorid (149 μ L, 1.0 mmol), Benzamid (133 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (600 mg, 4.3 mmol), CuI (20 mg, 0.1 mmol) und N,N' -Dimethylethylendiamin (22 μ L, 0.2 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:10) das Benzoxazol (154 mg, 73%) als farblosen Feststoff. Die Regiochemie wurde in Analogie zu den Einträgen 6, 8 und 9 in Tabelle 3 zugeordnet.

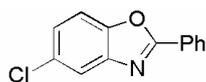
R_f = 0.57 (EtOAc/Hexan = 1:4); **IR** (KBr) 3071, 3039, 1630, 1559, 1490, 1451, 1440, 1332, 1276, 1230, 1203, 1167, 1153, 1130, 1114, 1051, 1024, 932, 878, 826, 707, 675; **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 8.28-8.23 (m, 2H), 8.71 (m, 1H), 7.70-7.50 (m, 5H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 164.7, 152.5, 142.3, 132.2, 129.0, 127.9, 127.4 (q, J_{CF} = 216 Hz), 127.4 (q, J_{CF} = 27 Hz), 122.3 (q, J_{CF} = 4 Hz), 117.6 (q, J_{CF} = 4 Hz), 111.0; **MS** (EI), m/z (%) 263 (100), 235 (11), 132 (6), 77 (10), 63 (9); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{14}H_8F_3NO$: 263.0558, gefunden 263.0558.



4-Chlor-2-phenylbenzoxazol (Tabelle 3, Eintrag 8). Der allgemeinen

Arbeitsvorschrift mit 1-Brom-2,6-dichlorbenzol (227 mg, 1.0 mmol), Benzamid (133 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (600 mg, 4.3 mmol), CuI (20 mg, 0.1 mmol) und N,N' -Dimethylethylendiamin (22 μ L, 0.2 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (EtOAc/Hexan = 1:200) das Benzoxazol (172 mg, 75%) als farblosen Feststoff.

R_f = 0.55 (EtOAc/Hexan = 1:4); **IR** (KBr) 3083, 1614, 1597, 1552, 1489, 1471, 1448, 1418, 1347, 1245, 1186, 1060, 1024, 955, 922, 864, 784, 750, 702, 686, 642; **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 8.34-8.25 (m, 2H), 7.57-7.25 (m, 4H), 7.38-7.45 (m, 2H); **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ 163.6, 151.3, 140.0, 131.9, 128.8, 127.9, 126.5, 125.4, 124.8, 124.6, 109.1; **MS** (EI), m/z (%) 229 (100), 201 (12), 77 (16), 63 (19), 51 (5); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{ClNO}$: 229.0294, gefunden 229.0298.

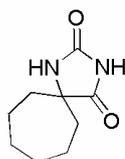


5-Chlor-2-phenylbenzoxazol (Tabelle 3, Eintrag 9). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 2-Brom-1,4-dichlorbenzol (227 mg, 1.0 mmol), Benzamid (133 mg, 1.1 mmol), K_2CO_3 (600 mg, 4.3 mmol), CuI (20 mg, 0.1 mmol) und N,N' -Dimethylethylendiamin (22 μL , 0.2 mmol) folgend, ergab nach Säulenchromatographie (Triethylamin/Hexan = 1:100) das Benzoxazol (166 mg, 72%) als farblosen Feststoff.

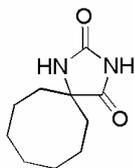
8.4 IBiox-Ligandensynthese

8.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Hydantoin

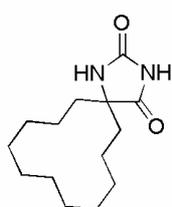
Das Keton (1.0 Äquiv.) wurde zu einer Suspension von Ammoniumcarbonat (4.5 Äquiv.) und Kaliumcyanid (2.0 Äquiv.) 50%-iger wässrigem Ethanol ($\sim 0.6\text{ M}$) gegeben und bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ für 6 h gerührt. Nach Abdestillation des Ethanol fiel beim Abkühlen auf $5\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht das Hydantoin aus. Es wurde abfiltriert und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Trocknen an der Luft über Nacht und anschließendes azeotropes Trocknen mit Toluol am Rotationsverdampfer lieferte das Hydantoin als farbloses Pulver.



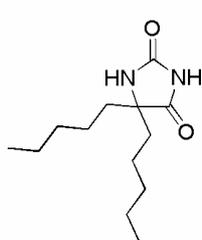
Cycloheptyl-5-hydantoin (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Cycloheptanon (46.1 g, 411 mmol), KCN (53.3 g, 818 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (186.8 g, 1.943 mol) folgend, ergaben nach Trocknung das Hydantoin (71.0 g, 96%) als farbloses Pulver. Analytische Daten stimmen mit publizierten überein.³⁶⁷



Cyclooctyl-5-hydantoin (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Cyclooctanon (24.2 g, 192 mmol), KCN (25.0 g, 384 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (79.7 g, 829 mmol) folgend, ergaben nach Trocknung das Hydantoin (19.3 g, 51%) als farbloses Pulver. Analytische Daten stimmen mit publizierten überein.³⁶⁷



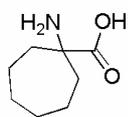
Cyclododecyl-5-hydantoin (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Cyclododecanon (27.3 g, 150 mmol), KCN (19.5 g, 300 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (62.4 g, 649 mmol) folgend, ergaben nach Trocknung das Hydantoin (14.3 g, 38%) als farbloses Pulver. Analytische Daten stimmen mit publizierten überein.³⁶⁷



Dipentyl-5-hydantoin (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Dipentylketon (20.0 g, 117 mmol), KCN (15.0 g, 234 mmol) und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (51.0 g, 527 mmol) folgend, ergaben nach Trocknung das Hydantoin (26.1 g, 92%) als farbloses Pulver. Analytische Daten stimmen mit publizierten überein.³⁶⁸

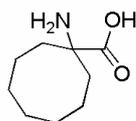
8.4.2 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Aminosäuren

Das Hydantoin wurde für 3 Tage in wässriger NaOH (3 M, 2 mL/mmol Hydantoin) refluxiert. Unter Eiskühlung wurde das Reaktionsgemisch mit konz. Salzsäure auf pH 6 gebracht, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit eiskaltem Wasser gewaschen. Trocknen an der Luft über Nacht und anschließendes azeotropes Trocknen mit Toluol am Rotationsverdampfer lieferte die Aminosäure als farbloses Pulver.



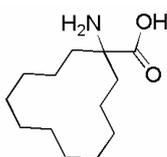
1-Aminocycloheptylcarbonsäure (Schema 21). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit Cycloheptyl-5-hydantoin (71.0 g, 388 mmol) folgend, ergab nach Trocknung die Aminosäure (61.0 g, 99%) als farbloses Pulver. Analytische

Daten stimmen mit publizierten überein.³⁶⁹

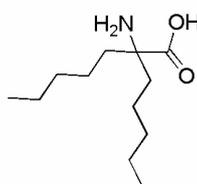


1-Aminocyclooctylcarbonsäure (Schema 21). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit Cyclooctyl-5-hydantoin (19.3 g, 196.1 mmol) folgend, ergab nach Trocknung die Aminosäure (13.8 g, 82%) als farbloses Pulver. Analytische

Daten stimmen mit publizierten überein.³⁶⁹



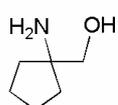
1-Aminocyclododecylcarbonsäure (Schema 21). LIT Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit Cyclododecyl-5-hydantoin (14.3 g, 57 mmol) folgend, ergab nach Trocknung die Aminosäure (12.8 g, 99%) als farbloses Pulver.



1-Amino-(1,1-dipentyl)carbonsäure (Schema 21). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit Dipentyl-5-hydantoin (26.1 g, 109 mmol) folgend, ergab nach Trocknung die Aminosäure (23.4 g, 99%) als farbloses Pulver. Analytische Daten stimmen mit publizierten überein.³⁶⁸

8.4.3 Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der Aminosäuren

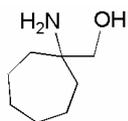
Zu einer gerührten Suspension von NaBH_4 (3.5 Äquiv.) in THF (0.5 M) wurde die Aminosäure (1 Äquiv.) in kleinen Portionen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 5 °C abgekühlt, und eine Lösung von H_2SO_4 (1.25 Äquiv.) in Diethylether (6.25 M) tropfenweise bei einer Innentemperatur von 10–15 °C zugetropft. Nach 15 h bei Raumtemperatur wurde die Reaktion mit MeOH gestoppt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der gesamte Rückstand wurde mit wässrig. NaOH (5N) für 3 h refluxiert. Nach Abkühlen extrahierte man den Aminoalkohol mit CH_2Cl_2 . Die organische Phase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, eingengt und das Rohprodukt per Kugelrohrdestillation unter verminderten Druck destilliert.



(1-Aminocyclopentyl)methanol (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit 1-Aminocyclopentancarbonsäure (3.12 g, 24.23 mmol) folgend, ergaben (1-Aminocyclopentyl)methanol (2.10 g, 75%) als farbloses Öl. (Der Aminoalkohol ist

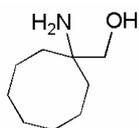
auch kommerziell erhältlich.)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 3.24 (s, 2H), 2.61 (bs, 3H), 1.71-1.394 (m, 6H), 1.36-1.19 (m, 2H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 69.3, 62.2, 37.4, 24.2; **IR** (film) 3341, 3273, 3177, 2953, 2866, 1591, 1452, 1332, 1265, 1214, 1129, 1058, 1010, 948, 736; **MS** (EI), *m/z* (%) 115 (< 1), 86 (13), 84 (100), 73 (10), 67 (17), 56 (9), 54 (5), 42 (13), 41 (17), 39 (6), 30 (14); **HRMS** (EI), berechnet für C₆H₁₃NO+H: 116.1075, gefunden 116.1075.



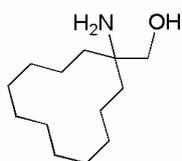
(1-Aminocycloheptyl)methanol (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit 1-Aminocycloheptansäure (71.8 g, 457.4 mmol) folgend, ergaben (1-Aminocycloheptyl)methanol (45.0 g, 69%) als farbloses Öl.

R_f = 0.38 (CH₂Cl₂/MeOH = 10:1); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 3.20 (s, 2H), 2.22 (bs, 3H), 1.64-1.26 (m, 12H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 69.7, 55.9, 38.4, 30.4, 22.5; **IR** (film) 3313, 3268, 3131, 2923, 2853, 2724, 1608, 1460, 1358, 1254, 1238, 1203, 1135, 1030, 1055, 1031, 1010, 973, 959, 889, 849, 846, 821, 788, 709, 584; **MS** (EI), *m/z* (%) 112 (100), 95 (7), 86 (14), 73 (8), 41 (14), 30 (27); **HRMS** (EI), berechnet für C₈H₁₈NO+H: 144.1388, gefunden 144.1387.



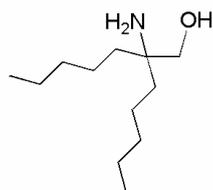
(1-Aminocyclooctyl)methanol (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit 1-Aminocyclooctansäure (13.8 g, 80.7 mmol) folgend, ergaben (1-Aminocyclooctyl)methanol (7.7 g, 61%) als farbloses Öl.

R_f = 0.26 (CH₂Cl₂/MeOH = 10:1); **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 3.23 (s, 2H), 2.12 (bs, 3H), 1.57-1.36 (m, 14H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 69.0, 55.3, 33.4, 28.4, 25.1, 22.4; **IR** (film) 3338, 3267, 2081, 2908, 2846, 2818, 2702, 1591, 1475, 1467, 1448, 1377, 1358, 1313, 1242, 1151, 1134, 1063, 1029, 1006, 971, 892, 828, 754, 737; **MS** (EI), *m/z* (%) 158 (<1), 126 (100), 86 (10), 73 (9), 67 (7), 55 (5), 41 (5), 30 (7); **HRMS** (EI), berechnet für C₉H₁₉NO+H: 158.1545, gefunden 158.1543.



(1-Aminocyclododecyl)methanol (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit 1-Aminocyclododekansäure (12.8 g, 56.4 mmol) folgend, ergaben (1-Aminocyclododecyl)methanol (9.86 g, 82%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.33$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 10:1$); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 3.24 (s, 2H), 1.76 (bs, 3H), 1.34-1.24 (m, 22H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 68.9, 55.5, 31.9, 26.4, 26.0, 22.5, 22.0, 18.9; **IR** (KBr) 3360, 3284, 3147, 2933, 2862, 1579, 1469, 1442, 1328, 1262, 1248, 1188, 1081, 1066, 1048, 948, 923, 904, 770, 740, 624; **MS** (EI), m/z (%) 213 (1), 182 (100), 86 (8), 73 (8), 55 (5); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NO}+\text{H}$: 214.2171, gefunden 214.2174.

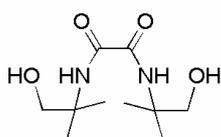


(1-Amino-1,1-dipentyl)methanol (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit (1-Amino-(1,1-dipentyl))-carbonsäure (57.4 g, 266.4 mmol) folgend, ergaben (1-Amino-1,1-dipentyl)methanol (17.7 g, 33%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.41$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 10:1$); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 3.25 (s, 2H), 2.20 (bs, 3H), 1.34-1.20 (m, 16H), 0.83 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 67.6, 54.2, 36.0, 23.7, 22.2, 13.4; **IR** (film) 3343, 3276, 3187, 2956, 2931, 2859, 1695, 1587, 1466, 1378, 1342, 1317, 1156, 1061, 916, 726; **MS** (EI), m/z (%) 171 (12), 170 (100), 130 (27), 57 (6), 55 (5), 43 (6), 41 (5), 30 (6); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NO}+\text{Na}$: 244.1990, gefunden 224.1983.

8.4.4 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Amidoalkohole

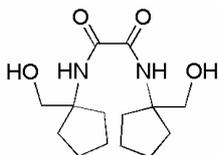
Der Aminoalkohol (2.1 Äquiv.) und Diethyloxalat (1.0 Äquiv.) wurden zusammen bei 90 °C für 16 h in Toluol (~0.2 M) gerührt. Der Amidoalkohol kristallisiert während des Abkühlens in farblosen Nadeln aus. Abdekantieren der überstehenden Lösung und Waschen des Feststoffes mit kaltem Toluol und Hexan ergab den Amidoalkohol in reiner Form.



AmidoalkoholMe₄ (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit 2-Amino-2-methyl-propan-1-ol (7.0 g, 77.5 mmol) folgend, ergab nach Kristallisation den Amidoalkohol (8.4 g, 92%) als weißes Pulver.

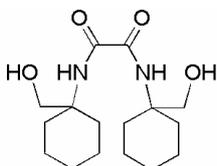
$R_f = 0.24$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 10:1$); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.57 (s, 2H, NH), 4.27 (bs, 2H, OH), 3.58 (s, 4H, OCH_2), 1.29 (s, 12H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 159.7 (ONC),

69.1 (CH₂), 56.0 (C(CH₃)₂), 23.7 (CH₃); **IR** (KBr) 3477, 3434, 3385, 3305, 2973, 2932, 2887, 1765, 1655, 1518, 1456, 1378, 1255, 1173, 1063, 1040, 999, 903, 829, 733, 700, 602, 559; **MS** (EI), *m/z* (%) 232 (1), 201 (47), 161 (11), 129 (23), 116 (10), 89 (5), 73 (27), 58 (100), 57 (5), 55 (16), 42 (11), 29 (5); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₀H₂₀N₂O₄: 232.1423, gefunden 232.1422.



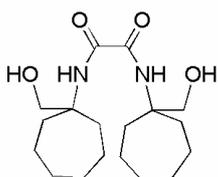
Amidoalkohol5 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit (1-Aminocyclopentyl)methanol (1.15 g, 10.0 mmol) folgend, ergab nach Kristallisation den Amidoalkohol (1.5 g, 99%) als weißes Pulver.

R_f = 0.52 (CH₂Cl₂/MeOH = 10:1); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.63 (s, 2H, NH), 3.77 (bs, 2H, OH), 3.65 (s, 4H, OCH₂), 1.94-1.52 (m, 16H, CH₂); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 160.1 (ONC), 67.2 (OCH₂), 66.7 (C(CH₂)₃), 35.1 (CH₂), 24.0 (CH₂); **IR** (KBr) 3406, 3327, 3256, 3054, 2964, 2871, 1657, 1560, 1518, 1469, 1443, 1402, 1337, 1312, 1244, 1098, 1051, 1009, 907, 851, 635, 544; **MS** (EI), *m/z* (%) 284 (5), 253 (67), 187 (11), 155 (63), 142 (14), 99 (6), 89 (12), 84 (100), 82 (7), 81 (46), 79 (6), 54 (8), 41 (14), 31 (6); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₄H₂₄N₂O₄: 284.1736, gefunden 284.1738.



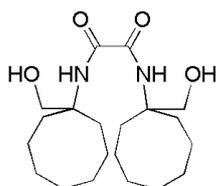
Amidoalkohol6 (Schema 21). Diethyloxalat und Aminoalkohol⁶ wurden zusammen Toluol/1,2-Dichlorethan (50 mL/75 mL) bei 80 °C für 30 h gerührt. Anschließend wurde die klare Lösung abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Säulenchromatographie (EtOAc/MeOH = 20:1-7:1) erhielt man den Amidoalkohol (2.80 g, 84%) als leicht gelben Feststoff.

R_f = 0.64 (CH₂Cl₂/MeOH = 10:1); **IR** (KBr) 3429, 3349, 3054, 2966, 2934, 2860, 1664, 1514, 1453, 1045, 847, 703, 629; **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 (s, 2H, NH), 3.84 (s, 2H, OH), 3.72 (s, 4H, OCH₂), 1.93-1.88 (m, 4H, CH₂), 1.60-1.33 (m, 16H, CH₂); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 159.8 (ONC), 68.3 (OCH₂), 58.5 (C(CH₂)₃), 31.9 (CH₂), 25.4 (CH₂), 21.4 (CH₂); **MS** (EI), *m/z* (%) 312 (3), 281 (76), 201 (11), 169 (100), 156 (11), 141 (5), 124 (8), 98 (94), 95 (43), 81 (23), 67 (12), 55 (11); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₆H₂₈N₂O₄: 312.2049, gefunden 312.2051.



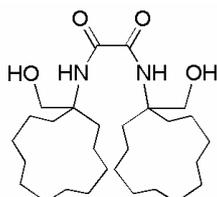
Amidoalkohol7 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit (1-Aminocycloheptyl)methanol (45 g, 314.2 mmol) folgend, ergab nach Kristallisation den Amidoalkohol (42.8 g, 84%) als weißes Pulver.

$R_f = 0.38$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 10:1$); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.53 (s, 2H, OH), 4.19 (bs, 2H, NH), 3.62 (s, 4H, OCH_2), 1.94-1.77 (m, 4H, CH_2), 1.77-1.63 (m, 4H, CH_2), 1.63 (m, 16H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 159.6 (ONC), 68.3 (OCH_2), 62.5 ($\text{C}(\text{CH}_2)_3$), 35.4 (CH_2), 30.1 (CH_2), 22.7 (CH_2); **IR** (KBr) 3281, 2923, 2853, 1667, 1522, 1467, 1451, 1438, 1380, 1355, 1248, 1219, 1083, 1042, 931, 792, 756, 705, 668, 551, 459; **MS** (EI), m/z (%) 340 (1), 309 (74), 183 (100), 170 (6), 138 (8), 112 (71), 109 (18), 95 (18), 89 (9), 79 (3), 67 (16), 55 (13), 30 (7); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$: 340.2362, gefunden 340.2361.



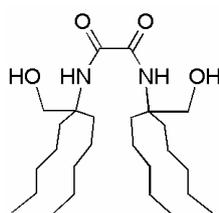
Amidoalkohol8 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit (1-Aminocyclooctyl)methanol (7.7 g, 48.9 mmol) folgend, ergab nach Kristallisation den Amidoalkohol (8.1 g, 90%) als weißes Pulver.

$R_f = 0.77$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 10:1$); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD} = 100:1$) δ 3.61 (s, 4H, OCH_2), 2.80 (s, 4H, OH und NH), 1.91-1.78 (m, 4H, CH_2), 1.75-1.63 (m, 4H, CH_2), 1.51 (bs, 20H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 159.4 (ONC), 66.4 (OCH_2), 61.9 ($\text{C}(\text{CH}_2)_3$), 29.7 (CH_2), 28.0 (CH_2), 24.6 (CH_2), 21.7 (CH_2); **IR** (KBr) 3318, 2916, 2869, 2844, 1664, 1520, 1481, 1466, 1437, 1249, 1218, 1061, 1020, 741, 665, 607, 548; **MS** (EI), m/z (%) 368 (1), 337 (47), 197 (100), 184 (5), 152 (7), 126 (59), 123 (11), 109 (18), 81 (20), 67 (20), 55 (16), 43 (5), 41 (11), 30 (6); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$: 391.2573, gefunden 391.2574.



Amidoalkohol12 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit (1-Aminocyclododecanyl)methanol (9.4 g, 43.9 mmol) folgend, ergab nach Kristallisation den Amidoalkohol (10.5 g, 99%) als weißes Pulver.

$R_f = 0.60$ (EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.54 (s, 2H, NH), 4.06 (bs, 2H, OH), 3.64 (s, 4H, OCH_2), 1.69-1.53 (m, 8H, CH_2), 1.53-1.18 (m, 36H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 159.5 (ONC), 66.7 (OCH_2), 62.4 ($\text{C}(\text{CH}_2)_3$), 28.8 (CH_2), 26.4 (CH_2), 26.0 (CH_2), 22.4 (CH_2), 21.9 (CH_2), 18.5 (CH_2); **IR** (KBr) 3363, 3274, 2935, 2853, 2670, 1680, 1500, 1470, 1446, 1377, 1347, 1251, 1232, 1049, 996, 724, 632, 557, 503; **MS** (EI), m/z (%) 480 (1), 450 (32), 449 (85), 431 (5), 285 (8), 253 (100), 240 (10), 182 (70), 109 (16), 95 (15), 89 (12), 83 (27), 67 (8), 55 (18), 43 (5); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4\text{H}$: 481.4005, gefunden 481.4006.

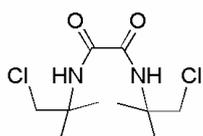


AmidoalkoholPent₄ (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit (1-Amino-1,1-dipentyl)methanol (12.5 g, 62.2 mmol) folgend, ergab nach Kristallisation den Amidoalkohol (17.7 g, 62%) als weißes Pulver.

$R_f = 0.62$ (EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.54 (s, 2H, NH), 3.70 (s, 2H, OH), 1.59 (m, 4H, OCH_2), 1.35-1.05 (m, 32H, CH_2), 0.87 (t, 12H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 163.5 (ONC), 64.5 (OCH_2), 59.0 ($\text{C}(\text{CH}_2)_3$), 33.6, 31.8, 23.0, 22.0 (CH_2), 13.6 (CH_3); **IR** (KBr) 3269, 2952, 2927, 2858, 1671, 1527, 1240, 1080, 1034, 658; **MS** (EI), m/z (%) 426 (33), 425 (100), 385 (6), 273 (9), 242 (14), 241 (92), 228 (13), 196 (7), 171 (9), 170 (70), 130 (11), 112 (6), 97 (11), 89 (10), 83 (13), 69 (18), 57 (9), 55 (24), 43 (15); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$: 479.3825, gefunden 479.3821.

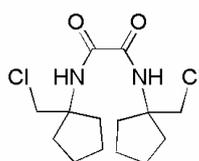
8.4.5 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Amidochloride

SOCl_2 (2.9 Äquiv.) wurde zu einer Suspension des Amidoalkohols (1 Äquiv.) in Toluol ($\sim 0.1\text{M}$) bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei gleicher Temperatur weitergerührt und 3 h bei $90\text{ }^\circ\text{C}$. Das Amidochlorid erhielt man als leicht gelbes Pulver nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum.



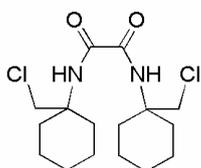
AmidochloridMe₄ (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit AmidoalkoholMe₄ (8.0 g, 34.2 mmol) folgend, ergab nach Extraktion (20%-ige NaOH/MTBE) das Amidochlorid (8.9 g, 96%) als ein hellgelbes Pulver.

$R_f = 0.78$ (EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.40 (s, 2H, NH), 6.84 (s, 4H, ClCH_2), 1.39 (s, 12H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 159.2 (ONC), 54.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 50.5 (ClCH_2), 24.0 (CH_3); **IR** (KBr) 3322, 2989, 2962, 1667, 1506, 1469, 1445, 1389, 1370, 1250, 826, 745, 720, 641, 566; **MS** (EI), m/z (%) 268 (10), 234 (7), 232 (19), 221 (18), 219 (54), 190 (6), 181 (12), 179 (37), 136 (10), 135 (10), 134 (14), 129 (9), 100 (21), 94 (6), 93 (32), 92 (19), 90 (11), 89 (12), 86 (19), 85 (12), 84 (10), 63 (10), 58 (100), 57 (11), 56 (82), 55 (94), 46 (9), 39 (14), 29 (20); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$: 268.0745, gefunden 268.0743.



Amidochlorid5 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Amidoalkohol5 (1.77 g, 6.2 mmol) folgend, ergab nach Extraktion (20%-ige NaOH/MTBE) das Amidochlorid (1.9 g, 95%) als ein hellgelbes Pulver.

$R_f = 0.75$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 10:1$); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.43 (s, 2H, NH), 3.83 (s, 4H, ClCH_2), 2.07-1.96 (m, 4H, CH_2), 2.91-1.61 (m, 12H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 159.3 (ONC), 65.1 ($\text{C}(\text{CH}_2)_3$), 48.6 (ClCH_2), 36.3 (CH_2), 24.1 (CH_2); **IR** (KBr) 3366, 3323, 2973, 2873, 1697, 1669, 1497, 1433, 1336, 1310, 1285, 1233, 1214, 832, 723, 685, 633, 575, 550; **MS** (EI), m/z (%) 320 (12), 273 (12), 271 (35), 207 (6), 205 (20), 203 (9), 167 (5), 162 (13), 161 (5), 160 (12), 155 (25), 126 (9), 117 (14), 89 (47), 84 (44), 83 (6), 82 (24), 81 (100), 80 (26), 79 (12), 54 (5), 46 (10), 41 (11); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$: 320.1058, gefunden 320.1059.

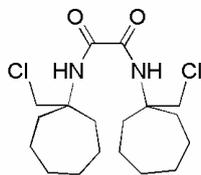


Amidochlorid6 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Amidoalkohol6 (2.70 g, 8.6 mmol) folgend, ergab nach Extraktion (20%-ige NaOH/MTBE) das Amidochlorid (2.80 g, 93%) als ein hellgelbes Pulver.

$R_f = 0.78$ (CH_2Cl_2); **IR** (KBr) 3352, 2941, 2861, 1673, 1507, 1452, 737, 668, 606, 532; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.28 (s, 2H, NH), 3.87 (s, 4H, ClCH_2), 2.20-2.17 (m, 4H, CH_2), 1.64-1.41 (m, 14H, CH_2), 1.33-1.29 (m, 2H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 159.2 (OCN), 56.6 ($\text{C}(\text{CH}_2)_3$), 49.2 (ClCH_2), 32.3 (CH_2), 25.2 (CH_2), 21.4 (CH_2); **MS** (EI), m/z (%) 350 (6), 348 (8),

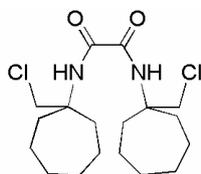
313 (10), 299 (31), 219 (20), 174 (22), 169 (29), 131 (15), 95 (100), 89 (39), 81 (34), 67 (14);

HRMS (EI), berechnet für $C_{16}H_{26}N_2O_2$: 348.1371, gefunden 348.1370.



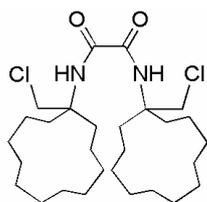
Amidochlorid7 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Amidoalkohol7 (42.8 g, 125.6 mmol) folgend, ergab nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum das Amidochlorid (44.6 g, 95%) als ein hellgelbes Pulver.

$R_f = 0.77$ (EtOAc/MeOH = 10:1); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.27 (s, 2H, NH), 3.84 (s, 4H, $ClCH_2$), 2.04 (m, 4H, CH_2), 1.78 (m, 4H, CH_2), 1.78-1.44 (m, 16H, CH_2); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 159.1 (ONC), 60.3 ($C(CH_2)_3$), 49.1 (ClC), 35.8 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.3 (CH_2); **MS** (EI), m/z (%) 376 (3), 329 (21), 327 (60), 291 (6), 263 (5), 233 (11), 231 (14), 195 (12), 190 (16), 188 (34), 183 (69), 154 (5), 152 (8), 145 (6), 144 (6), 138 (8), 112 (57), 110 (15), 109 (100), 108 (28), 107 (6), 89 (26), 82 (16), 79 (6), 67 (30), 55 (18), 41 (15); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{18}H_{30}Cl_2N_2O_4$: 376.1684, gefunden 376.1688.



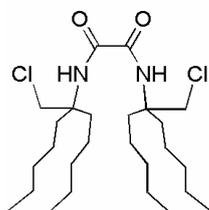
Amidochlorid8 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Amidoalkohol8 (8.0 g, 21.7 mmol) folgend, ergab nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum das Amidochlorid (8.8 g, 99%) als ein hellgelbes Pulver.

$R_f = 0.74$ (EtOAc); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.14 (s, 2H, NH), 3.88 (s, 4H, $ClCH_2$), 2.13-2.01 (m, 4H, CH_2), 1.80-1.70 (m, 4H, CH_2), 1.60-1.45 (m, 20H, CH_2); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 158.7 (ONC), 59.8 ($C(CH_2)_3$), 47.5 ($ClCH_2$), 30.1 (CH_2), 27.5 (CH_2), 24.6 (CH_2), 21.4 (CH_2); **IR** (KBr) 3359, 2933, 2857, 1674, 1501, 1476, 1448, 1367, 1253, 1070, 755, 726, 656, 583, 507; **MS** (EI), m/z (%) 368 (6), 357 (9), 355 (27), 247 (10), 245 (14), 209 (19), 204 (14), 202 (31), 197 (45), 174 (5), 166 (19), 158 (6), 138 (8), 130 (11), 126 (29), 123 (100), 122 (26), 121 (7), 104 (5), 96 (23), 93 (5), 89 (25), 81 (45), 79 (7), 69 (17), 55 (23), 46 (5), 41 (17); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{20}H_{34}Cl_2N_2O_4Na$: 427.1895, gefunden 427.1893.



Amidochlorid12 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Amidoalkohol12 (10.3 g, 21.4 mmol) folgend, ergab nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum das Amidochlorid (11.1 g, 99%) als ein hellgelbes Pulver.

$R_f = 0.79$ (EtOAc/MeOH = 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.08 (s, 2H, NH), 3.83 (s, 4H, ClCH_2), 1.93-1.76 (m, 4H, CH_2), 1.62-1.47 (m, 4H, CH_2), 1.47-1.17 (bs, 36H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 158.7 (ONC), 59.9 ($\text{C}(\text{CH}_2)_3$), 46.7 (ClC), 29.0 (CH_2), 26.0 (CH_2), 25.9 (CH_2), 22.2 (CH_2), 21.8 (CH_2), 18.6 (CH_2); **IR** (KBr) 3375, 2930, 2851, 1688, 1499, 1470, 1445, 1375, 1348, 1309, 1277, 1253, 1220, 758, 728, 629, 595, 512; **MS** (EI), m/z (%) 516 (7), 482 (16), 481 (22), 480 (31), 469 (14), 468 (12), 467 (38), 303 (19), 301 (17), 267 (11), 265 (23), 260 (39), 259 (18), 258 (100), 224 (6), 223 (12), 222 (44), 196 (6), 194 (10), 180 (12), 179 (54), 178 (46), 150 (6), 149 (9), 137 (6), 135 (12), 124 (6), 123 (25), 122 (5), 111 (7), 110 (10), 109 (38), 104 (7), 97 (50), 96 (23), 95 (46), 94 (9), 93 (7), 91 (11), 89 (38), 83 (55), 82 (19), 81 (34); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$: 516.3249, gefunden 516.3245.

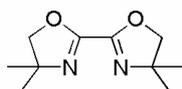


AmidochloridPent₄ (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit AmidoalkoholPent₄ (10.1 g, 22.1 mmol) folgend, ergab nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum das Amidochlorid (10.8 g, 99%) als ein braunes Öl.

$R_f = 0.75$ (Hexan /EtOAc = 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.08 (s, 2H, NH), 3.79 (s, 4H, ClCH_2), 1.82-1.71 (m, 4H, CH_2), 1.68-1.54 (m, 4H, CH_2), 1.32-1.23 (bs, 30H, CH_2), 0.83 (t, 6H, CH_3); **IR** (KBr) 3377, 3310, 2956, 2932, 2861, 1687, 1676, 1501, 1458, 1379, 1293, 1255, 1217, 726; **MS** (EI), m/z (%) 492 (6), 457 (6), 456 (7), 445 (12), 444 (9), 443 (32), 423 (22), 422 (8), 421 (33), 399 (9), 291 (10), 289 (12), 253 (8), 248 (37), 247 (15), 246 (100), 241 (24), 219 (26), 210 (12), 198 (8), 170 (24), 168 (7), 167 (29), 166 (15), 150 (11), 148 (36), 123 (6), 112 (11), 111 (19), 110 (17); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$: 515.3147, gefunden 515.3143.

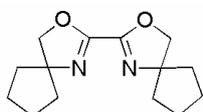
8.4.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Bioxazoline

Zu einer Lösung des Amidochlorids (1 Äquiv.) in THF (~0.05 M) wurde eine ethanolische Lösung von NaOH (2.1 Äquiv., ~0.38 M; unter Rückfluss NaOH in Ethanol gelöst und abgekühlt) zugegeben. Nach 30 min bei Raumtemperatur wurde die Mischung bei 90 °C für 3 h weitergerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in MTBE aufgenommen, mit gesätt. Na₂CO₃-Lösung gewaschen und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Das Bioxazolin erhielt man nach Entfernen des Lösungsmittels als farblosen kristallinen Feststoff.



BioxMe₄ (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit AmidochloridMe₄ (10.9 g, 40.3 mmol) folgend, ergab das Bioxazolin (7.4 g, 93%) als farblosen kristallinen Feststoff.

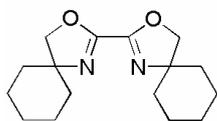
$R_f = 0.38$ (EtOAc); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 4.06 (s, 4H, OCH₂), 1.31 (s, 12H, CH₃); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 153.2 (ONC), 79.7 (OCH₂), 68.5 (C(CH₃)₂), 27.7 (CH₃); **IR** (KBr) 2968, 2932, 2903, 2872, 1617, 1466, 1367, 1354, 1345, 1245, 1190, 1109, 947, 915, 804, 628; **MS** (EI), m/z (%) 196 (58), 181 (97), 166 (8), 153 (10), 151 (15), 141 (20), 140 (21), 125 (28), 113 (15), 112 (12), 111 (49), 109 (5), 84 (75), 73 (5), 68 (16), 57 (20), 56 (100), 55 (55), 41 (41), 39 (18), 30 (12), 29 (27); **HRMS**(EI), berechnet für C₁₀H₁₆N₂O₂: 196.1212, gefunden 196.1214.



Biox5 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Amidochlorid5 (1.9 g, 5.9 mmol) folgend, ergab das Bioxazolin (1.3 g, 89%) als farblosen kristallinen Feststoff.

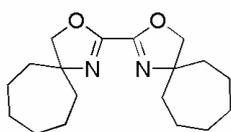
$R_f = 0.58$ (EtOAc); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 4.19 (OCH₂), 1.99-1.88 (m, 4H, CH₂), 1.88-1.77 (m, 4H, CH₂), 1.65-1.55 (m, 8H, CH₂); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 153.2 (ONC), 78.9 (OCH₂), 77.3 (C(CH₂)₃), 39.9 (CH₂), 14.50 (CH₂); **IR** (KBr) 2961, 2868, 1746, 1615, 1470, 1448, 1354, 1353, 1210, 1138, 1088, 949; **MS** (EI), m/z (%) 248 (24), 219 (65), 218 (5), 178 (10), 167 (12), 166 (13), 164 (8), 151 (9), 139 (10), 138 (10), 137 (11), 126 (5), 97 (5), 96 (21), 94 (8), 82 (19),

81 (30), 79 (11), 69 (19), 67 (37), 56 (5), 54 (8), 41 (35), 39 (10); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O_2$: 248.1524, gefunden 248.1525.



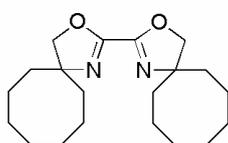
Biox6 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Amidochlorid6 (2.7 g, 7.7 mmol) folgend, ergab das Bioxazolin (2.1 g, 96%) als farblosen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.59$ (EtOAc); **IR** (KBr) 2930, 2853, 1623, 1453, 1106, 947, 793, 613; **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.14 (s, 4H, OCH_2), 1.84-1.73 (m, 8H, CH_2), 1.62-1.51 (m, 6H, CH_2), 1.40-1.24 (m, 6H, CH_2); **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 153.2 (OCN), 78.1 (OCH_2), 72.0 ($C(CH_2)_3$), 37.2 (CH_2), 25.0 (CH_2), 22.7 (CH_2); **MS** (EI), m/z (%) 276 (100), 248 (44), 234 (92), 220 (51), 205 (21), 193 (8), 180 (34), 166 (22), 153 (39), 138 (7), 124 (28), 110 (49), 95 (70), 81 (71), 67 (66), 55 (45); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{16}H_{24}N_2O_2$: 276.1838, gefunden 276.1839.



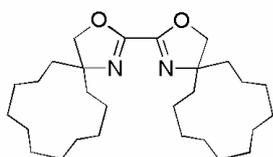
Biox7 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Amidochlorid7 (52.1 g, 138.4 mmol) folgend, ergab das Bioxazolin (39.4 g, 94%) als farblosen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.63$ (EtOAc); **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 4.06 (s, 4H, OCH_2), 1.92-1.80 (m, 4H, CH_2), 1.78-1.73 (m, 20H, CH_2); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 152.90 (ONC), 79.4 (OCH_2), 77.0 ($C(CH_2)_3$), 40.0 (CH_2), 30.0 (CH_2), 22.6 (CH_2); **IR** (KBr) 2922, 2848, 1618, 1459, 1442, 1357, 1198, 1128, 1104, 1088, 1065, 954, 926, 854, 836, 808, 754, 615; **MS** (EI), m/z (%) 304 (55), 303 (5), 276 (23), 261 (65), 248 (42), 247 (75), 246 (9), 235 (17), 234 (34), 233 (67), 218 (13), 206 (12), 204 (11), 195 (31), 194 (23), 178 (10), 167 (35), 165 (39), 154 (11), 152 (56), 150 (12), 127 (8), 126 (12), 124 (100), 109 (65), 108 (19), 107 (12), 97 (9), 91 (8), 82 (24), 80 (10), 79 (25), 77 (7), 69 (33), 67 (78), 56 (129), 54 (25), 43 (13), 42 (13), 41 (66), 39 (14), 29 (16); **HRMs** (EI), berechnet für $C_{18}H_{28}N_2O_2$: 304.2151, gefunden 304.2153.



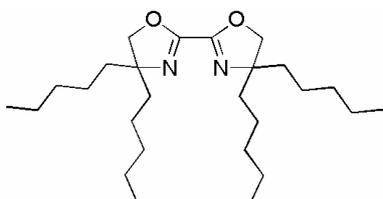
Biox8 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Amidochlorid8 (8.8 g, 21.7 mmol) folgend, ergab das Bioxazolin (6.7 g, 92%) als farblosen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.67$ (EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 4.03 (s, 4H, OCH_2), 1.98-1.80 (m, 4H, CH_2), 1.79-1.65 (m, 4H, CH_2), 1.65-1.32 (m, 20H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 152.8 (ONC), 77.8 (OCH_2), 75.1 ($\text{C}(\text{CH}_2)_3$), 35.3 (CH_2), 28.0 (CH_2), 24.5 (CH_2), 22.0 (CH_2); **IR** (KBr) 2920, 2855, 1610, 1470, 1443, 1355, 1237, 1166, 1137, 1106, 1077, 1005, 956, 885, 835, 799, 724, 635, 608; **MS** (EI), m/z (%) 332 (55), 303 (21), 289 (26), 275 (30), 261 (45), 248 (18), 247 (20), 233 (30), 220 (12), 219 (13), 209 (30), 194 (16), 179 (40), 166 (81), 152 (20), 139 (15), 138 (100), 96 (26), 81 (75), 69 (32), 67 (85), 55 (59), 41 (80); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$: 332.2464, gefunden 332.2466.



Biox12 (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Amidochlorid12 (10.9 g, 21.2 mmol) folgend, ergab das Bioxazolin (8.5 g, 90%) als farblosen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.75$ (EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 4.04 (s, 4H, OCH_2), 1.78-1.69 (m, 4H, CH_2), 1.59-1.29 (m, 4H, CH_2), 1.65-1.32 (m, 40H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 152.8 (ONC), 78.5 (OCH_2), 74.5 ($\text{C}(\text{CH}_2)_3$), 33.8 (CH_2), 26.2 (CH_2), 25.7 (CH_2), 22.4 (CH_2), 22.2 (CH_2), 18.9 (CH_2); **IR** (KBr) 2927, 2847, 1623, 1469, 1444, 1354, 1276, 1180, 1125, 1105, 1082, 1069, 948, 900, 826, 745, 727, 626; **MS** (EI), m/z (%) 444 (100), 416 (6), 415 (10), 305 (7), 250 (6), 223 (8), 222 (41), 195 (5), 194 (27), 96 (5), 95 (10), 83 (8), 81 (10), 55 (19); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$: 444.3716, gefunden 444.3718.

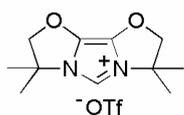


BioxPent₄ (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit AmidochloridPent₄ (9.3 g, 22.1 mmol) folgend, ergab das Bioxazolin (9.0 g, 97%) als farblosen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.79$ (Hexan/EtOAc = 4:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 4.11 (s, 4H, OCH_2), 1.66-1.50 (m, 4H, CH_2), 1.38-1.13 (m, 28H, CH_2), 0.86 (t, 12H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 152.9 (ONC), 75.9 (OCH_2), 74.4 ($\text{C}(\text{CH}_2)_3$), 39.0 (CH_2), 32.1 (CH_2), 23.2 (CH_2), 22.5 (CH_2), 14.4 (CH_3); **IR** (KBr) 2956, 2931, 2860, 1619, 1467, 1378, 1111, 959; **MS** (EI), m/z (%) 421 (19), 420 (66), 363 (21), 362 (6), 350 (30), 349 (100), 322 (9), 321 (13), 278 (8), 238 (7), 210 (7), 182 (8), 168 (16), 112 (10), 95 (14), 83 (8), 69 (18), 57 (8), 55 (23), 43 (20); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$: 420.3716, gefunden 420.3719.

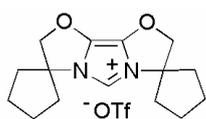
8.4.7 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Imidazoliumtriflate

Zu einer Suspension von AgOTf (1.45 Äquiv.), in CH₂Cl₂ (0.3 M) wurde Chlormethylpivalat (1.45 Äquiv.) zugegeben und die Suspension für 45 min stark gerührt. Die überstehende Lösung wurde daraufhin zu einer Lösung des Bioxazolins (1 Äquiv.), gelöst in wenig CH₂Cl₂, unter Eiskühlung zugegeben und die erhaltene braune Lösung in einer verschlossenen Ampulle bei 40 °C für 20 h gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Reaktion mit Methanol gestoppt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch (CH₂Cl₂/MeOH) aufgereinigt. Nachträgliche Kristallisation (CH₂Cl₂/Diethylether) lieferte das Imidazoliumtriflat als farblosen kristallinen Feststoff.



IBioxMe₄•HOTf (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit BioxMe₄ (6.6 g, 33.6 mmol) folgend, ergab nach säulenchromatographischer Reinigung (CH₂Cl₂ - CH₂Cl₂/MeOH = 10:1) und Kristallisation das Imidazoliumtriflat (10.0 g, 83%) als farblosen kristallinen Feststoff.

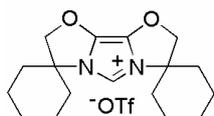
$R_f = 0.31$ (CH₂Cl₂/MeOH = 10:1); **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.71 (s, 1H, NCHN), 4.76 (s, 4H, CCH₂O), 1.72 (s, 12H, CH₃); **¹³C NMR** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ 125.2 (ONC), 120.8 (q, $J_{CF}^1 = 321$ Hz, OTf), 112.4 (NCHN), 88.4 (OCH₂), 64.6 (C(CH₃)₂), 25.0 (CH₃); **¹⁹F NMR** (282 MHz, CD₂Cl₂) δ -78.5; **IR** (KBr) 3107, 3023, 2986, 2960, 1728, 1524, 1466, 1447, 1398, 1380, 1349, 1322, 1261, 1226, 1202, 1158, 1033, 1001, 935, 825, 756, 640, 573, 518; **MS** (EI), m/z (%) 358 (1), 209 (100), 154 (11), 126 (19), 99 (8), 82 (7), 55 (30), 41 (14), 39 (5), 29 (7); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₁H₁₇N₂O₂ (Kation): 209.1290, gefunden 209.1292.



IBiox₅•HOTf (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Biox5 (0.5 g, 2.0 mmol) folgend, ergab nach säulenchromatographischer Reinigung (CH₂Cl₂/MeOH = 100:3 - 4:1) und Kristallisation das Imidazoliumtriflat (0.53 g, 65%) als farblosen kristallinen Feststoff.

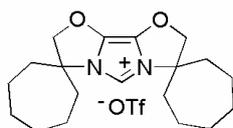
$R_f = 0.31$ (CH₂Cl₂/MeOH = 10:1); **¹H-NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.83 (s, 1H, NCHN), 4.83 (s, 4H, OCH₂), 2.42-2.30 (m, 4H, CH₂), 2.17-2.04 (8H, CH₂), 1.86-1.73 (4H, CH₂); **¹³C NMR** (100

MHz, CD₂Cl₂) δ 125.7 (ONC), 121.8 (q, $J_{CF}^1 = 320$ Hz, OTf), 112.6 (NCHN), 87.6 (OCH₂), 73.6 (C(CH₂)₂), 37.5 (CH₂), 24.0 (CH₂); ¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂) δ -78.5; IR (KBr) 3105, 2970, 2880, 1732, 1524, 1455, 1278, 1262, 1225, 1156, 1032, 938, 831, 756, 638, 572, 517; MS (EI), m/z (%) 261 (100), 232 (8), 180 (7), 152 (7), 108 (9), 100 (6), 81 (31), 79 (12), 41 (10); HRMS (EI), berechnet für C₁₅H₂₁N₂O₂ (Kation): 261.1603 gefunden 261.1603.



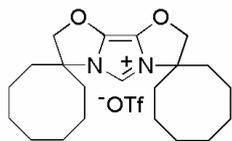
IBiox6·HOTf (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Biox6 (1.6 g, 5.8 mmol) folgend, ergab nach säulenchromatographischer Reinigung (CH₂Cl₂/MeOH = 20:1 - 10:1) und Kristallisation (THF (10 mL), Toluol (40 mL) und Pentan (40 mL)) das Imidazoliumtriflat (2.2 g, 85%) als farblosen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.58$ (CH₂Cl₂/MeOH = 10:1); IR (KBr) 3113, 2945, 2862, 1727, 1516, 1459, 1266, 1224, 1151, 1031, 957, 913, 825, 754, 637; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.12 (s, 1H, NCHN), 4.80 (s, 4H, OCH₂), 2.32 (td, $J = 3.8, 12.5$ Hz, 4H, CH₂), 2.10-1.98 (m, 8H, CH₂), 1.74-1.58 (m, 4H, CH₂), 1.46-1.37 (m, 4H, CH₂); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 124.6 (OCN), 120.8 (q, $J = 319$ Hz, CF₃), 113.9 (NCHN), 85.6 (OCH₂), 67.5 (C(CH₂)₃), 34.7 (CH₂), 23.5 (CH₂), 23.1 (CH₂); ¹⁹F NMR (300 MHz, CDCl₃) δ -78.5; MS (EI), m/z (%) 289 (100), 261 (5), 194 (5), 166 (5), 122 (12), 95 (20); HRMS (EI), berechnet für C₁₇H₂₅N₂O₂ (Kation): 289.1916, gefunden 289.1918.



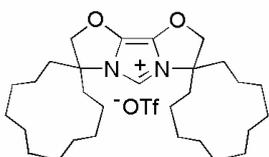
IBiox7·HOTf (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Biox7 (20 g, 65.8 mmol) folgend, ergab nach säulenchromatographischer Reinigung (CH₂Cl₂/MeOH = 20:1 - 10:1) und Kristallisation das Imidazoliumtriflat (29.2 g, 95%) als farblosen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.55$ (CH₂Cl₂/MeOH = 10:1); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.83 (s, 1H, NCHN), 4.75 (s, 4H, CCH₂O), 2.37-2.24 (m, 4H, CH₂), 2.15-2.05 (m, 4H, CH₂), 1.93-1.70 (m, 8H, CH₂), 1.70-1.58 (m, 4H), 1.56-1.44 (m, 4H, CH₂); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂) δ 124.9 (ONC), 121.0 (q, $J_{CF}^1 = 321$ Hz), 112.4 (NCHN), 87.1 (OCH₂), 71.3 (C(CH₂)₂), 37.9 (CH₂), 28.7 (CH₂), 22.6 (CH₂); ¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂) δ -78.8; IR (KBr) 3114, 2933, 2864, 1727, 1511, 1465, 1268, 1225, 1155, 1031, 940, 830, 755, 637, 573, 517; MS (EI), m/z (%) 317 (100), 289 (5), 273 (22), 207 (10), 180 (6), 136 (71), 109 (28), 100 (10), 93 (9), 91 (7), 81 (15), 79 (11), 69 (12), 67 (37), 55 (16), 41 (18), 39 (5); HRMS (EI), berechnet für C₁₉H₂₉N₂O₂ (M-H): 317.2229, gefunden 317.2226.



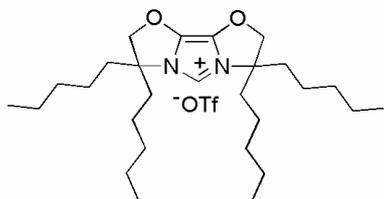
IBiox8·HOTf (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Biox8 3.1 g, 9.3 mmol) folgend, ergab nach säulenchromatographischer Reinigung CH_2Cl_2 to $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 100:12$ und Kristallisation das Imidazoliumtriflat (2.8 g, 61%) als farblosen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.56$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 10:1$); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.82 (s, 1H, NCHN), 4.78 (s, 4H, OCH_2), 2.45-2.35 (m, 4H, CH_2), 2.10-2.01 (m, 4H, CH_2), 1.89-1.70 (m, 10H, CH_2), 1.68-1.50 (m, 10H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ 125.0 (ONC), 121.0 (q, $J_{\text{CF}}^1 = 323$ Hz, OTf), 113.0 (NCHN), 87.6 (OCH_2), 71.5 ($\text{C}(\text{CH}_2)_2$), 33.4 (CH_2), 27.5 (CH_2), 24.0 (CH_2), 22.2 (CH_2); **IR** (KBr) 3084, 2926, 2862, 1731, 1515, 1474, 1449, 1278, 1257, 1224, 1186, 1152, 1030, 1009, 942, 888, 829, 755, 699, 637, 572, 517; **MS** (EI), m/z (%) 345 (83), 317 (5), 287 (5), 221 (9), 204 (6), 176 (5), 150 (100), 123 (7), 100 (8), 93 (7), 81 (26), 69 (16), 67 (15), 55 (10), 41 (9); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2$: 345.2542, gefunden 345.2539.



IBiox12·HOTf (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit Biox12 (5.5 g, 12.4 mmol) folgend, ergab nach säulenchromatographischer Reinigung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 100:12$) und Kristallisation das Imidazoliumtriflat (4.5 g, 60%) als farblosen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.53$ (EtOAc); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 8.71 (s, 1H, NCHN), 4.73 (s, 4H, CCH_2O), 2.29-2.17 (m, 4H, CH_2), 1.92-1.70 (m, 4H, CH_2), 1.69-1.55 (m, 4H, CH_2), 1.55-1.23 (m, 34H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ 125.2 (ONC), 121.0 (q, $J_{\text{CF}}^1 = 324$ Hz), 114.5 (NCHN), 87.3 (OCH_2), 70.9 ($\text{C}(\text{CH}_2)_2$), 30.8 (CH_2), 25.9 (CH_2), 22.3 (CH_2), 21.9 (CH_2), 19.5 (CH_2); $^{19}\text{F NMR}$ (282 MHz, CD_2Cl_2) δ -78.8; **IR** (KBr) 3094, 2934, 2862, 1773, 1516, 1472, 1447, 1333, 1262, 1224, 1154, 1031, 1000, 965, 943, 903, 828, 748, 726, 637, 572, 517; **MS** (EI), m/z (%) 457 (100), 278 (12), 206 (62), 100 (5), 97 (6), 95 (7), 83 (6), 81 (9), 69 (9), 55 (12), 41 (5); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_2$: 457.3794, gefunden 457.3785.



IBioxPent₄·HOTf (Schema 21). Der allgemeinen Vorschrift mit BioxPent₄ (8.5 g, 20.2 mmol) folgend, ergab nach säulenchromatographischer Reinigung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 100:12$) und Kristallisation das

Imidazoliumtriflat (8.5 g, 72%) als farblosen kristallinen Feststoff.

$R_f = 0.71$ (CH₂Cl₂/MeOH = 10:1); **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.91 (s, 1H), 4.82 (s, 4H), 2.02 (m, 8H), 1.511-1.24 (m, 20H), 1.10 (m, 4H), 0.89 (t, J = 6.94 Hz, 12H); **¹³C NMR** (100 MHz, CD₂Cl₂) δ 125.6, 114.0, 85.4, 70.4, 37.3, 31.5 (2C), 23.3, 22.4, 13.70; **IR** (KBr) 3090, 2958, 2933, 2862, 1722, 1514, 1462, 1262, 1224, 1157, 1031, 947, 755, 638, 573, 518; **MS** (EI), m/z (%) Probe zersetzt sich; **HRMS** (ESI(pos), MeOH/CH₂Cl₂), berechnet für C₂₇H₄₉N₂O₂: 433.3789, gefunden 433.3784.

8.5 Suzuki-Reaktion

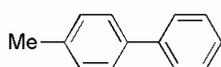
Nicht kommerziell erhältliche Arylchloride wurden aus den korrespondierenden Arylbromiden durch zweitägiges Kochen mit stöchiometrischen Mengen CuCl in DMF hergestellt.³⁷⁰ Nicht kommerziell erhältliche Arylboronsäuren wurden durch Lithiierung des korrespondierenden Bromids und anschließender Behandlung mit B(OMe)₃ hergestellt.^{371,372}

8.5.1 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Katalysatorlösung

In der Glovebox wurde eine Mischung von IBiox•HOTf (0.18 mmol), KH (10 mg, 0.25 mmol) und KO^tBu (3 mg, 0.03 mmol) in THF (0.5 ml) gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Die resultierende Suspension wurde durch wenig Sand filtriert, und das Reaktionsgefäß und der Filtersand mit THF gespült, bis das Volumen des Filtrates 2 mL (Messkolben) betrug. Zugabe von Pd(OAc)₂ (27 mg, 0.12 mmol) zum Filtrat ergab die klare braune Katalysatorlösung.

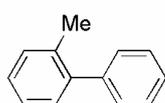
8.5.2 Allgemeine Vorschrift zu der Durchführung der Suzuki-Reaktion

Arylboronsäure und Base wurden mit 2.5 mL Lösungsmittel vermischt und für 5 min stark gerührt. Halogenaromat wurde zugegeben, gefolgt von 0.5 mL der zuvor hergestellten Katalysatorlösung (siehe oben). Nach angegebener Reaktionszeit und Temperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch über Silicagel gereinigt.



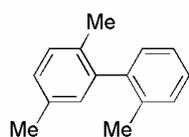
4-Methyl-biphenyl (Tabelle 4, Eintrag 1). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 1-Chlor-4-methyl-benzol (0.118 mL, 1.0 mmol), Phenylboronsäure (134 mg, 1.1 mmol) und CsF (304 mg, 2.0 mmol) in THF (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (138 mg, 82%) als farblosen Feststoff.

Mp 37-39 °C; **R_f**= 0.34 (Pentan); **IR** (film) 3080, 3054, 3029, 2938, 1944, 1908, 1878, 1749, 1657, 1601, 1568, 1519, 1488, 1445, 1403, 1379, 1340, 1313, 1266, 1155, 1129, 1113, 1076, 1039, 1008, 909, 823, 756, 736, 691, 546, 476; **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.76 (m, 2H), 7.67 (m, 2H), 7.58 (m, 2H), 7.49 (m, 1H), 7.41 (m, 2H), 2.55 (s, 3H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 141.1, 138.3, 136.9, 129.4, 128.7, 127.1, 126.9, 126.9, 21.0; **MS** (EI), *m/z* (%) 168 (100), 165 (19), 152 (16), 115 (5), 83 (6); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₃H₁₂: 168.0930, gefunden 168.0938.



2-Methyl-biphenyl (Tabelle 4, Eintrag 2). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 1-Chlor-2-methyl-benzol (0.119 mL, 1.0 mmol), Phenylboronsäure (134 mg, 1.1 mmol) und CsF (304 mg, 2.0 mmol) in THF (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (140 mg, 83%) als farbloses Öl.

R_f= 0.23 (Pentan); **IR** (film) 3059, 3020, 2953, 2925, 2866, 1950, 1599, 1479, 1457, 1439, 1381, 1267, 1158, 1120, 1073, 1052, 1035, 1010, 943, 915, 774, 748, 726, 702, 619, 563, 548, 513, 455; **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.58-7.51 (m, 2H), 7.50-7.44 (m, 3H), 7.43-7.36 (m, 4H), 2.42 (s, 3H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 141.9, 141.9, 135.3, 130.3, 129.8, 129.1, 128.7, 128.0, 127.2, 127.1, 126.7, 125.7, 20.4; **MS** (EI), *m/z* (%) 168 (100), 165 (29), 153 (27), 115 (6), 83 (9); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₃H₁₂: 168.0930, gefunden 168.0937.

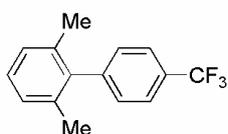


2,5,2'-Trimethyl-biphenyl (Tabelle 4, Eintrag 3). Der allgemeinen

Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 1-Chlor-2,5-dimethylbenzol (0.134 mL, 1.0 mmol), 2-Methyl-phenylboronsäure (150 mg, 1.1 mmol) und CsF (304 mg, 2.0 mmol) in THF (2.5 mL) folgend, ergab

nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (Pentan) das Biphenyl (184 mg, 84%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.25$ (Pentan); **IR** (film) 3058, 3016, 2947, 2921, 2864, 2733, 1913, 1612, 1602, 1573, 1499, 1482, 1453, 1379, 1278, 1178, 1157, 1139, 1114, 1033, 975, 942, 887, 811, 771, 740, 634, 596, 559, 462; **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.25-7.05 (m, 6H), 6.94 (s, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.00 (s, 3H); **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ 141.7, 141.4, 135.8, 134.9, 132.6, 129.9, 129.7, 129.6, 129.2, 127.8, 127.0, 125.5, 20.9, 19.8, 19.3; **MS** (EI), m/z (%) 196 (88), 181 (100), 178 (12), 165 (35), 83 (5), 76 (6); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$: 196.1252, gefunden 196.1252.

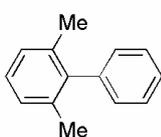


2,6-Dimethyl-4'-(trifluormethyl)-1,1'-biphenyl (Tabelle 4, Eintrag 4).

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (0.134 mL, 1.0 mmol), 4-

Trifluormethyl-phenylboronsäure (209 mg, 1.1 mmol) und CsF (304 mg, 2.0 mmol) in THF (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (213 mg, 85%) als farblosen Feststoff.

Mp 52-54 °C; $R_f = 0.28$ (Pentan); **IR** (KBr) 3022, 2981, 2946, 2921, 2857, 1932, 1616, 1581, 1522, 1465, 1443, 1404, 1382, 1322, 1146, 1102, 1065, 1026, 1006, 846, 829, 771, 749, 686, 615; **$^1\text{H NMR}$** (300 MHz, CDCl_3) δ 7.74 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz), 7.33 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz), 7.29-7.18 (m, 3H), 2.09 (s, 6H); **$^{13}\text{C NMR}$** (75 MHz, CDCl_3) δ 145.0, 140.4, 135.7, 129.5, 129.1 (q, $^2J(\text{CF}) = 32.4$ Hz), 127.6, 127.5, 125.5 (q, $^3J(\text{CF}) = 3.8\text{Hz}$), 124.3 (q, $^1J(\text{CF}) = 272.1$ Hz), 20.7; **MS** (EI), m/z (%) 250 (100), 235 (41), 215 (6), 181 (34), 165 (26), 89 (4); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3$: 250.0967, gefunden 250.0969.

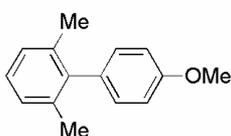


2,6-Dimethyl-biphenyl (Tabelle 4, Eintrag 5). Der allgemeinen

Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 1-Chlor-2,6-dimethylbenzol (0.133 mL, 1.0 mmol), Phenylboronsäure (134 mg, 1.1 mmol) und

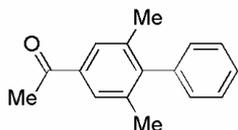
CsF (304 mg, 2.0 mmol) in THF (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (Pentan) das Biphenyl (144 mg, 79%) als farbloses Öl.

R_f = 0.22 (Pentan); **IR** (film) 3058, 3020, 2952, 2921, 2857, 2735, 1662, 1602, 1581, 1548, 1463, 1443, 1378, 1272, 1164, 1099, 1072, 1031, 1009, 990, 906, 767, 739, 703, 672, 564, 514; **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.43-7.34 (m, 2H), 7.33-7.25 (m, 1H), 7.17-7.04 (m, 5H), 2.02 (s, 6H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 141.8, 141.0, 136.0, 129.0, 128.4, 127.2, 127.0, 126.6, 20.8; **MS** (EI), *m/z* (%) 182 (100), 167 (76), 152 (16), 115 (5), 89 (9), 76 (8); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₄H₁₄: 182.1095, gefunden 182.1093.



2,6-Dimethyl-4'-methoxy-biphenyl (Tabelle 4, Eintrag 6). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 2-Chlor-1,3-dimethylbenzol (0.134 mL, 1.0 mmol), 4-Methoxyphenylboronsäure (167 mg, 1.1 mmol) und CsF (304 mg, 2.0 mmol) in THF (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (Hexan/Et₂O = 100:3) das Biphenyl (184 mg, 87%) als farblosen Feststoff.

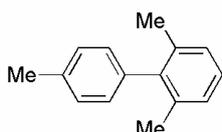
Mp 46-47 °C; **R_f** = 0.10 (Pentan); **IR** (film) 3062, 2999, 2953, 2855, 2834, 1610, 1575, 1516, 1465, 1441, 1377, 1288, 1240, 1175, 1105, 1041, 1001, 832, 806, 770, 638, 622, 569, 538, 521; **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.15-7.02 (m, 5H), 6.96-6.92 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.03 (s, 6H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 158.2, 141.5, 136.4, 133.2, 129.9, 127.1, 126.8, 113.8, 55.1, 20.8; **MS** (EI), *m/z* (%) 212 (100), 197 (23), 181 (15), 169 (10), 165 (14), 153 (11), 141 (4), 128 (4), 115 (4), 105 (4), 55 (8); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₅H₁₆O: 212.1201, gefunden 212.1200.



1-(2,6-Dimethyl-1,1'-biphenyl-4-yl)ethanon (Tabelle 4, Eintrag 8). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 µL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.0003 mmol), 1-(4-Chlor-3,5-dimethylphenyl)ethanon (182 mg, 1.0 mmol), Phenylboronsäure (135 mg, 1.1 mmol) und CsF (304 mg, 2.0 mmol) in THF (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei 60 °C und Chromatographie (Hexan/Et₂O = 100:1) das Biphenyl (210 mg, 94%) als gelblichen Feststoff.

Mp 70-72 °C; **R_f** = 0.26 (10% Et₂O in Hexan); **IR** (film) 3347, 3057, 3022, 3000, 2968, 2920, 2859, 1682, 1598, 1565, 1496, 1474, 1443, 1411, 1380, 1355, 1306, 1273, 1202, 1073, 1008, 979,

942, 896, 873, 769, 704, 641, 614, 581, 486, 473; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.69 (m, 2H), 7.45-7.40 (m, 2H), 7.37-7.32 (m, 1H), 7.11-7.08 (m, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.07 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 198.7, 146.8, 136.6, 140.1, 135.9, 128.6, 128.3, 127.2, 127.1, 26.6, 20.8; **MS** (EI), m/z (%) 224 (44), 209 (100), 181 (9), 165 (28), 104 (4), 89 (5), 76 (4), 43 (10); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$: 224.1201, gefunden 224.1199.

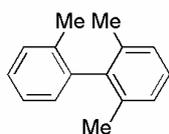


2,6,4'-Trimethyl-biphenyl (Tabelle 5, Eintrag 1). Der allgemeinen

Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 1-Chlor-4-methylbenzol (0.118 mL, 1.0 mmol), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (164 mg, 1.1 mmol) und $\text{KO}t\text{-Bu}$ (224 mg, 2.0 mmol) in

$\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ (10:1) (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (Pentan) das Biphenyl (137 mg, 70%) als farblosen Feststoff.

Mp 31-33 °C; R_f = 0.25 (Pentan); **IR** (film) 3045, 3019, 2950, 2921, 2862, 2733, 1658, 1615, 1581, 1519, 1465, 1443, 1398, 1377, 1210, 1181, 1164, 1108, 987, 966, 818, 769, 748, 726, 641, 564, 515, 446; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.27-7.02 (m, 7H), 2.42 (s, 3H), 2.07 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 141.8, 138.0, 136.2, 136.0, 129.1, 128.8, 127.2, 126.9, 21.2, 20.8; **MS** (EI), m/z (%) 196 (100), 181 (81), 179 (11), 165 (31), 152 (5), 89 (9), 83 (5), 76 (5); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$: 196.1252, gefunden 196.1251.

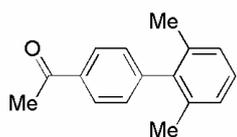


2,6,2'-Trimethyl-biphenyl (Tabelle 5, Eintrag 2). Der allgemeinen

Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 1-Chlor-2-methylbenzol (0.119 mL, 127 mg, 1.0 mmol), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (164 mg, 1.1 mmol) und $\text{KO}t\text{-Bu}$ (224 mg, 2.0 mmol) in

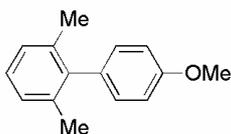
$\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ (10:1) (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (Pentan) das Biphenyl (135 mg, 69%) als farbloses Öl.

R_f = 0.35 (Pentan); **IR** (film) 3060, 3017, 2920, 2947, 2857, 2734, 1919, 1602, 1582, 1463, 1377, 1274, 1163, 1120, 1096, 1033, 1006, 985, 761, 747, 731, 665, 572, 561, 463; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.32-7.09 (m, 6H), 7.03-7.00 (1H), 1.97 (s, 3H), 1.94 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 141.2, 140.7, 136.0, 135.8, 130.1, 129.0, 127.4, 127.1, 127.1, 126.2, 20.6, 19.7; **MS** (EI), m/z (%) 196 (75), 181 (100), 165 (31), 83 (5); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}$: 196.1252, gefunden 196.1252.

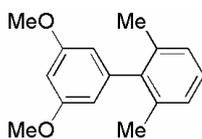


1-(2',6'-Dimethyl-biphenyl-4-yl)-ethanon (Tabelle 5, Eintrag 4). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 4-Chlor-acetophenon (0.130 mL, 1.0 mmol), 2,6-Dimethylboronsäure (164 mg, 1.1 mmol) und KO*t*-Bu (224 mg, 2.0 mmol) in THF/H₂O (10:1) (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (3% Et₂O in Hexan) das Biphenyl (213 mg, 95%) als farblosen Feststoff.

Mp 67-69 °C; **R_f** = 0.23 (Hexan/Et₂O = 10:1); **IR** (KBr) 3339, 3063, 2998, 2966, 2947, 2919, 2855, 1948, 1679, 1641, 1603, 1558, 1507, 1464, 1440, 1423, 1398, 1377, 1354, 1303, 1266, 1254, 1178, 1162, 1109, 1073, 1004, 956, 840, 775, 751, 730, 618, 605, 566, 555, 512, 483; **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 8.04 (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 7.18 (m, 1H), 7.10 (m, 2H), 2.65 (s, 3H), 2.02 (s, 6H); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 197.8, 146.4, 140.6, 135.6, 135.5, 129.3, 128.5, 127.4, 127.4, 26.5, 20.6; **MS** (EI), *m/z* (%) 224 (47), 209 (100), 181 (5), 165 (26), 97 (8), 89 (5), 43 (17); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₆H₁₆O: 224.1201, gefunden 224.1199.



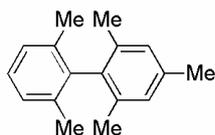
4'-Methoxy-2,6-dimethyl-biphenyl (Tabelle 5, Eintrag 5). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 4-Chloranisol (0.123 mL, 1.0 mmol), 2,6-Dimethylboronsäure (164 mg, 1.1 mmol) und KO*t*-Bu (224 mg, 2.0 mmol) in THF/H₂O (10:1) (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (3% Et₂O in Hexan) das Biphenyl (153 mg, 72%) als farblosen Feststoff. **R_f**-Wert, Schmelzpunkt and NMR-Daten sind identisch mit denen von Eintrag 6 in Tabelle 4.



2,6-Dimethyl-3',5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (Tabelle 5, Eintrag 6). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 1-Chlor-3,5-dimethoxybenzol (173 mg, 1.0 mmol), 2,6-Dimethylboronsäure (164 mg, 1.1 mmol) und KO*t*-Bu (224 mg, 2.0 mmol) in THF/H₂O (10:1) (2.5 mL) folgend, ergab nach 24 h bei Raumtemperatur und Chromatographie (Hexan/Et₂O = 10:1) das Biphenyl (184 mg, 76%) als farbloses Öl.

R_f = 0.49 (Hexan/Et₂O = 10:1); **IR** (film) 3063, 2999, 2954, 2835, 1605, 1591, 1456, 1421, 1377, 1344, 1327, 1296, 1250, 1205, 1154, 1104, 1065, 1033, 992, 929, 836, 772, 751, 730, 704, 625, 584, 539, 470; **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 7.17-7.07 (m, 3H), 6.45 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H), 6.30 (d, *J* =

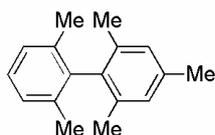
2.3, 2H), 3.78 (s, 6H), 2.08 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 160.8, 143.1, 141.8, 135.8, 127.2, 126.9, 106.9, 98.6, 55.2, 20.5; **MS** (EI), m/z (%) 242 (100), 227 (13), 211 (69), 199 (7), 196 (12), 181 (5), 167 (9), 165, (8), 152 (9), 141 (6), 128 (7), 120 (9), 155 (6); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$: 242.1307, gefunden 242.1306.



2,2',4,6,6'-Pentamethylbiphenyl (Tabelle 8, Eintrag 1). Der allgemeinen

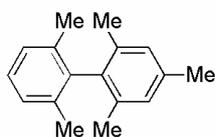
Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 2-Brommesitylen (0.153 mL, 1.0 mmol), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (225 mg, 1.5 mmol) und K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h bei 110 °C und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (204 mg, 91%) als farbloses Öl.

R_f = 0.57 (Hexan/EtOAc = 9:1); **IR** (film) 3062, 3015, 2944, 2917, 2857, 1612, 1581, 1464, 1441, 1376, 1241, 1163, 1098, 1035, 1005, 986, 850, 768, 753, 587, 525; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.18-7.09 (m, 3H), 6.94 (s, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.90 (s, 6H), 1.86 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 140.0, 137.0, 136.1, 135.7, 135.2, 128.2, 127.4, 126.7, 21.1, 19.9, 19.7; **MS** (EI), m/z (%) 224 (82), 209 (100), 194 (26), 179 (22), 165 (6), 96 (9), 89 (7); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}$: 224.1565, gefunden 224.1566.



2,2',4,6,6'-Pentamethylbiphenyl (Tabelle 8, Eintrag 2). Der allgemeinen

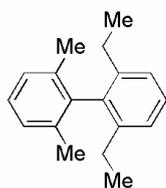
Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 2-Chlor-*m*-xylol (0.133 mL, 1.0 mmol), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (225 mg, 1.5 mmol) und K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h bei 110 °C und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (215 mg, 96%) als farbloses Öl. R_f -Wert, Schmelzpunkt und NMR-Daten sind identisch mit denen von Eintrag 1 in Tabelle 8.



2,2',4,6,6'-Pentamethylbiphenyl (Tabelle 8, Eintrag 3). Der allgemeinen

Arbeitsvorschrift mit $[(\text{IBiox7})\text{PdCl}_2]$ (14 mg, 0.025 mmol), 2-Chlor-*m*-xylol (0.133 mL, 1.0 mmol), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (225 mg, 1.5 mmol) und K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h

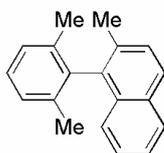
bei 110 °C und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (159 mg, 71%) als farbloses Öl. R_f -Wert, Schmelzpunkt und NMR-Daten sind identisch mit denen von Eintrag 1 in Tabelle 8.



2,6-Diethyl-2',6'-dimethylbiphenyl (Tabelle 8, Eintrag 5). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 2-Chlor-*m*-xylol (0.133 mL, 1.0 mmol), 2,6-Diethylphenylboronsäure (267 mg, 1.5 mmol) und K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend,

ergab nach 16 h bei 110 °C und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (179 mg, 75%) als farbloses Öl.

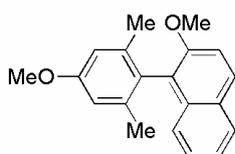
R_f = 0.67 (Hexan/EtOAc = 9:1); **IR** (film) 3062, 3017, 2966, 2933, 2874, 1580, 1462, 1378, 1146, 1058, 1004, 807, 768, 760; **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.22-7.16 (m, 1H), 7.12-6.94 (m, 5H), 2.10 (q, 4H, J = 7.6 Hz), 1.82 (s, 6H), 0.95 (t, 6H, J = 7.6 Hz); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 141.1, 139.4, 138.7, 136.0, 127.4, 127.2, 126.8, 125.5, 25.9, 20.3, 14.4; **MS** (EI), m/z (%) 238 (100), 223 (70), 210 (12), 209 (60), 194 (21), 191 (11), 181 (28), 179 (43), 165 (25), 152 (8), 128 (5), 115 (7), 103 (5), 89 (6); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{18}H_{22}$: 238.1721, gefunden 238.1781.



2-Methyl-1-*o*-tolyl-naphthalen (Tabelle 8, Eintrag 6). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 2-Chlor-*m*-xylol (0.133 mL, 1.0 mmol), 2-Methylnaphthylboronsäure (280 mg, 1.5 mmol) und K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h bei

110 °C und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (192 mg, 78%) als farbloses Öl.

R_f = 0.61 (Hexan/EtOAc = 9:1); **IR** (film) 3052, 3014, 2946, 2918, 2856, 2733, 1621, 1597, 1581, 1508, 1463, 1440, 1377, 1203, 1163, 1143, 1089, 1028, 966, 906, 866, 811, 786, 770, 743, 673, 650, 579; **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.87-7.76 (m, 2H), 7.46-7.36 (m, 2H), 7.33-7.17 (m, 5H), 2.12 (s, 3H), 1.84 (s, 6H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 138.5, 136.7, 136.5, 132.8, 132.2, 131.9, 128.7, 127.9, 127.4, 127.2, 127.0, 126.0, 125.0, 124.8, 19.9, 19.8; **MS** (EI), m/z (%) 246 (100), 231 (42), 226 (5), 215 (34), 202 (7), 114 (6), 108 (8); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{19}H$: 246.1409, gefunden 246.1406.

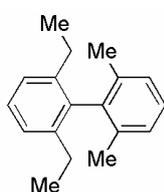


2-Methoxy-1-(4-methoxy-2,6-dimethyl-phenyl)naphthalen (Tabelle 8, Eintrag 7).

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 4-Chlor-3,5-dimethylanisol (171 mg, 1.0 mmol), 2-Methoxynaphthylboronsäure (202 mg, 1.5 mmol) und

K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h bei 110 °C und Chromatographie (Hexan - Hexan/EtOAc = 9:1) das Biphenyl (137 mg, 47%) als farblosen Feststoff.

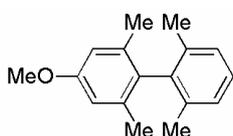
R_f = 0.44 (Hexan/EtOAc = 4:1); **IR** (KBr) 3053, 3010, 2937, 2911, 2835, 1619, 1608, 1590, 1508, 1488, 1465, 1453, 1435, 1373, 1318, 1271, 1254, 1211, 1193, 1149, 1115, 1072, 1062, 1019, 902, 854, 835, 808, 758, 706, 666, 610, 555, 507; **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.98-7.79 (m, 2H), 7.40-7.15 (m, 4H), 6.75 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 1.86 (s, 6H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 158.6, 153.8, 138.7, 133.4, 129.1, 128.8, 128.0, 127.9, 126.4, 124.5, 123.4, 123.1, 113.5, 112.6, 56.4, 55.0, 20.4; **MS** (EI), m/z (%) 292 (100), 277 (5), 262 (15), 246 (8), 202 (6), 146 (59); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{20}H_{20}O_2$: 292.1463, gefunden 292.1460.



2,6-Diethyl-2',6'-dimethylbiphenyl (Tabelle 8, Eintrag 8).

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 2-Chlor-1,3-diethylbenzol (169 mg, 1.0 mmol), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (225 mg, 1.5 mmol) und K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol)

in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h bei 110 °C und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (195 mg, 82%) als farbloses Öl. R_f -Wert, Schmelzpunkt und NMR-Daten sind identisch mit denen von Eintrag 5 in Tabelle 8.



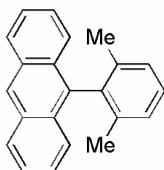
4-Methoxy-2,2',6,6'-tetramethyl-biphenyl (Tabelle 8, Eintrag 9).

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 4-Chlor-3,5-dimethylanisol (171 mg, 1.0 mmol), 2,6-

Dimethylphenylboronsäure (225 mg, 1.5 mmol) und K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h bei 110 °C und Chromatographie (Hexan – Hexan/EtOAc = 12:1) das Biphenyl (199 mg, 83%) als farblosen Feststoff.

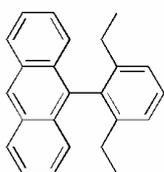
R_f = 0.54 (Hexan/EtOAc = 9:1); **IR** (KBr) 3061, 2995, 2944, 2917, 2855, 2835, 1606, 1492, 1465, 1442, 1377, 1316, 1277, 1102, 1070, 1034, 1001, 933, 855, 835, 770, 742, 629, 579, 514; **1H**

NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.20-7.08 (m, 3H), 7.69 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.91 (s, 6H), 1.88 (s, 6H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 158.2, 139.7, 136.7, 136.1, 132.5, 127.3, 126.7, 112.7, 55.0, 20.1, 19.9; **MS** (EI), m/z (%) 240 (100), 225 (56), 210 (25), 195 (12), 193 (8), 179 (9), 167 (9), 166 (8), 165 (16), 152 (7), 128 (5), 115 (5); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₇H₂₀O: 240.1514, gefunden 240.1512.



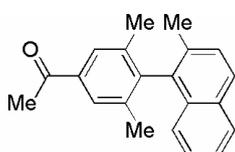
9-(2,6-Dimethyl-phenyl)anthracen (Tabelle 8, Eintrag 10). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 9-Chloranthracen (213 mg, 1.0 mmol), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (225 mg, 1.5 mmol) und K₃PO₄ (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h bei 110 °C und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (245 mg, 87%) als farblosen Feststoff. Analytische Daten stimmen mit publizierten überein.¹⁷⁵

$R_f = 0.57$ (Hexan/EtOAc = 9:1).



9-(2,6-Diethyl-phenyl)anthracen (Tabelle 8, Eintrag 11). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.25 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.015 mmol), 9-Chloranthracen (107 mg, 0.5 mmol), 2,6-Diethylphenylboronsäure (134 mg, 0.75 mmol) und K₃PO₄ (318 mg, 0.75 mmol) in Toluol (2.0 mL) folgend, ergab nach 16 h bei 110 °C und HPLC das Biphenyl (101 mg, 65%) als farblosen Feststoff.

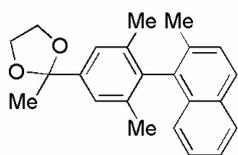
$R_f = 0.50$ (Hexan/EtOAc = 9:1); **IR** (KBr) 3049, 2970, 2932, 2860, 1463, 1440, 1408, 1384, 1372, 1159, 1014, 934, 881, 874, 842, 799, 754, 731, 643, 614 cm⁻¹; **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 8.50 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.52-7.40 (m, 5H), 7.37-7.26 (m, 4H), 2.01 (q, 4H, $J = 7.6$ Hz), 0.80 (t, 6H, $J = 7.6$ Hz); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 143.5, 136.4, 135.2, 131.5, 130.4, 128.5, 128.1, 126.5, 126.2, 125.6, 125.4, 125.2, 26.4, 14.9; **MS** (EI), m/z (%) 310 (100), 265 (26), 252 (6); **HRMS** (EI), berechnet für C₂₄H₂₂: 310.1721, gefunden 310.1724.



1-[3,5-Dimethyl-4-(2-methyl-naphthalen-1-yl)phenyl]-ethanon (Tabelle 8, Eintrag 12). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 3,5-Dimethyl-4-chloracetophenon

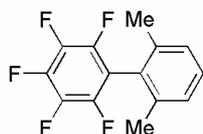
(183 mg, 1.0 mmol), 2-Methylnaphthylboronsäure (280 mg, 1.5 mmol) und K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h bei 110 °C und Chromatographie (Hexan - Hexan/EtOAc = 9:1) das Biphenyl (199 mg, 69%) als farblosen Feststoff.

R_f = 0.43 (Hexan/EtOAc = 4:1); **IR** (KBr) 3049, 3034, 2970, 2918, 2856, 1678, 1599, 1564, 1508, 1422, 1378, 1354, 1304, 1197, 1123, 1028, 968, 910, 877, 790, 753, 679, 753, 679, 658, 638, 613, 586; **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.86-7.76 (m, 4H), 7.44-7.36 (m, 2H), 7.33-7.23 (m, 1H), 7.12-7.06 (m, 1H), 2.69 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.87 (s, 6H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 198.5, 144.2, 137.4, 136.3, 135.4, 132.4, 132.2, 131.3, 128.6, 128.1, 127.5, 127.5, 126.3, 125.1, 124.4, 26.7, 20.0, 19.7; **MS** (EI), m/z (%) 288 (100), 273 (99), 245 (5), 230 (34), 229 (24), 228 (8), 227 (8), 226 (8), 215 (33), 202 (7), 189 (5), 114 (10), 101 (6), 43 (9); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{21}H_{20}O$: 288.1514, gefunden 288.1516.



2-[3,5-Dimethyl-4-(2-methyl-naphthalen-1-yl)phenyl]-2-methyl-[1,3]dioxolan (Tabelle 8, Eintrag 13). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), 2-(4-Chlor-3,5-dimethyl-phenyl)₂-methyl-[1,3]dioxolan (227 mg, 1.0 mmol), 2-Methylnaphthylboronsäure (280 mg, 1.5 mmol) und K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h bei 110 °C und Chromatographie (Hexan - Hexan/EtOAc = 9:1) das Biphenyl (232 mg, 70%) als farblosen Feststoff.

R_f = 0.45 (Hexan/EtOAc = 4:1); **IR** (KBr) 3054, 2989, 2953, 2888, 1508, 1433, 1373, 1303, 1186, 1115, 1030, 946, 866, 807, 744, 662, 565; **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.86-7.80 (m, 1H), 7.79-7.73 (m, 1H), 7.45-7.35 (m, 2H), 7.32-7.25 (m, 3H), 7.20-7.13 (m, 1H), 4.13-4.02 (m, 2H), 4.02-3.91 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 1.81 (s, 6H), 1.74 (s, 3H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 142.0, 138.0, 136.5, 136.3, 132.9, 132.2, 131.9, 128.7, 127.9, 127.0, 126.0, 125.0, 124.8, 124.2, 109.0, 64.6, 27.5, 20.1, 19.8; **MS** (EI), m/z (%) 332 (25), 317 (100), 273 (9), 230 (11), 215 (9), 114 (5), 87 (12), 43 (10); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{23}H_{24}O_2$: 332.1776, gefunden 332.1772.



2,3,4,5,6-Pentafluor-2',6'-trimethyl-biphenyl (Tabelle 8, Eintrag 14). Der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.5 mL Katalysatorlösung (0.06 M, 0.03 mmol), Chlorpentafluorbenzol (0.130 mL, 1.0 mmol), 2,6-

Dimethylphenylboronsäure (225 mg, 1.5 mmol) und K_3PO_4 (636 mg, 3.0 mmol) in Toluol (2.5 mL) folgend, ergab nach 16 h bei 110 °C und Chromatographie (Hexan) das Biphenyl (242 mg, 89%) als farblosen Feststoff.

$R_f = 0.61$ (Hexan/EtOAc = 9:1); **IR** (KBr) 3071, 3031, 2961, 2928, 2863, 1654, 1522, 1492, 1474, 1383, 1311, 1188, 1168, 1099, 1060, 987, 858, 776, 728, 713, 561; **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.29-7.30 (m, 1H), 7.17-7.13 (m, 2H), 2.08 (s, 6H); **^{19}F NMR** (282 MHz, CD_2Cl_2) δ -140.4 (dd, $J = 23$ Hz, $J = 7$ Hz), -155.5 (t, $J = 10$ Hz), -162.2 (m); **MS** (EI), m/z (%) 272 (100), 257 (54), 253 (7), 251 (6), 237 (35), 219 (5), 201 (6), 188 (6); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{14}H_9F_5$: 272.0624, gefunden 272.0627.

8.5.3 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der (IBiox)Ir(COD)Cl Komplexe

$[Ir(COD)Cl]_2$ (1 Äquiv.) und LiO*t*-Bu (2 Äquiv.) wurden für 10 min in THF gerührt. IBiox·HOTf (1.8 Äquiv.) wurde hinzugefügt, und das Reaktionsgemisch für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Silicagel gestoppt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch eine kurze Säule mit Silicagel filtriert. Auffangen der intensiv gelb gefärbten Fraktion und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergab (IBiox)Ir(COD)Cl als gelben Feststoff.

(IBioxMe₄)Ir(COD)Cl (Schema 22). Die allgemeine Vorschrift im Maßstab von 0.18 mmol ausführend, ergab nach Filtration mit Diethylether und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum den Komplex (71 mg, 73%) als gelben Feststoff.

$R_f = 0.84$ ($CH_2Cl_2/MeOH = 50:1$); **IR** (film) 3930, 2880, 2833, 1760, 1637, 1462, 1415, 1390, 1340, 1322, 1259, 1208, 1003, 945, 850, 804, 730; **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.69 (m, 2H, CH_{cod}), 4.42 (ABq, 4H, $v_A = 4.45$, $v_B = 4.40$, $J = 8.1$ Hz, OCH_2), 3.06 (m, 2H, CH_{cod}), 2.25-2.11 (m, 4H, $(CH_2)_{cod}$), 1.86 (s, 6H, CH_3), 1.84 (s, 6H, CH_3), 1.77-1.63 (m, 2H, $(CH_2)_{cod}$), 1.63-1.51 (m, 2H, $(CH_2)_{cod}$); **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 161.1 (NClIrN), 125.1 (ONC), 87.4 (OCH_2), 83.7 (CH_{cod}), 62.2 ($C(CH_3)_2$), 52.2 (CH_{cod}), 33.4 ($(CH_2)_{cod}$), 29.3 ($(CH_2)_{cod}$), 27.0 (CH_3), 25.4 (CH_3); **MS**

(EI), m/z (%) 544 (100), 542 (50), 506 (33), 504 (22), 424 (5), 422 (18), 420 (13), 396 (7), 395 (8), 394 (5), 393 (5), 362 (6), 326 (7), 325 (6), 324 (10), 232 (7), 322 (6), 299 (5), 298 (8), 297 (13), 296 (15), 295 (14), 294 (10), 293 (6), 209 (72), 127 (12), 56 (7), 55 (14); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{19}H_{28}ClIrN_2O_2$: 544.1472, gefunden 544.1474.

(IBiox6)Ir(COD)Cl (Schema 22). Die allgemeine Vorschrift im Maßstab von 0.5 mmol ausführend, ergab nach Filtration mit Diethylether und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum den Komplex (195 mg, 63%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.42 (Diethylether/Pentan = 2:3); **IR** (KBr) 2988, 2933, 2858, 2832, 1766, 1493, 1474, 1412, 1386, 1345, 1325, 1273, 1211, 1191, 985, 958, 921, 850, 728, 650; **1H NMR** (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 4.64 (m, 2H, CH_{cod}), 4.53 (m, 4H, OCH_2), 3.01 (m, 2H, CH_{cod}), 2.98-2.80 (m, 4H, $(CH_2)_{cyclohexyl}$), 2.26-2.11 (m, 4H, $(CH_2)_{cod}$), 2.08-1.86 (m, 6H, $(CH_2)_{cyclohexyl}$), 1.86-1.64 (m, 6H, $(CH_2)_{cyclohexyl}$), 1.64-1.50 (m, 2H, $(CH_2)_{cod}$), 1.46-1.17 (m, 6H, $(CH_2)_{cyclohexyl}$); **^{13}C NMR** (100 MHz, CD_2Cl_2) δ 160.6 (NClIrN), 124.7 (ONC), 83.7 (OCH_2), 82.88 (CH_{cod}), 65.7 ($C(CH_3)_2$), 52.6 (CH_{cod}), 35.6, 34.9 ($(CH_2)_{cyclohexyl}$), 33.5 ($(CH_2)_{cod}$), 29.5 ($(CH_2)_{cod}$), 25.1, 24.4, 24.1 ($(CH_2)_{cyclohexyl}$); **MS** (EI), m/z (%) 624 (100), 622 (51), 584 (10), 582 (6), 512 (7), 476 (10), 474 (6), 462 (16), 460 (12), 436 (7), 362 (5), 326 (7), 324 (11), 322 (6), 299 (7), 297 (15), 295 (12), 289 (45), 167 (28), 95 (17), 93 (6), 91 (9), 81 (7), 67 (20), 55 (15), 53 (6), 41 (15); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{25}H_{36}ClIrN_2O_2$: 624.2098, gefunden 624.2099.

(IBiox8)Ir(COD)Cl (Schema 22). Die allgemeine Vorschrift im Maßstab von 0.18 mmol ausführend, ergab nach Filtration mit Diethylether und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum den Komplex (54 mg, 73%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.65 (Diethylether/Pentan = 3:2); **IR** (KBr) 2996, 2923, 1764, 1465, 1449, 1412, 1382, 1344, 1317, 1263, 1202, 1004, 958, 854; **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.61 (m, 2H, CH_{cod}), 4.49 (ABq, $\nu_A = 4.51$, $\nu_B = 4.48$, $J = 8.3$ Hz, 4H, OCH_2), 3.13 (m, 2H, CH_{cod}), 3.09-2.96 (m, 4H, $(CH_2)_{cyclooctyl}$), 2.26-2.11 (m, 4H, $(CH_2)_{cod}$), 2.08-1.86 (m, 10H, $(CH_2)_{cyclooctyl}$), 1.76-1.39 (m, 18H, $(CH_2)_{cyclooctyl}$ und $(CH_2)_{cod}$); **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 159.9 (NClIrN), 124.56 (ONC), 84.1 (OCH_2), 82.9 (CH_{cod}), 68.6 ($C(CH_3)_2$), 52.2 (CH_{cod}), 34.9, 34.2 ($(CH_2)_{cyclooctyl}$), 33.4, 29.1 ($(CH_2)_{cod}$), 28.0, 27.9, 22.5, 22.4, 22.2 ($(CH_2)_{cyclooctyl}$); **MS** (EI), m/z (%) 680 (100), 687 (49), 529 (7), 527 (5), 490 (16), 488 (10), 369 (5), 362 (6), 345 (12), 326 (7), 324 (10), 322 (5), 299 (6), 297 (11), 295 (8), 195 (28),

81 (17), 79 (5), 67 (10), 55 (9), 41 (7); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{29}H_{44}ClIrN_2O_2$: 680.2724, gefunden 680.2727.

(IBiox12)Ir(COD)Cl. Die allgemeine Vorschrift im Maßstab von 0.18 mmol ausführend, ergab nach Filtration mit Pentan/Diethylether (2:3) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum den Komplex (71 mg, 52%) als gelben Feststoff.

$R_f = 0.54$ (Pentane/Diethylether = 2:3); **IR** (KBr) 2926, 2861, 1767, 1472, 1444, 1410, 1369, 1314, 1240, 1227, 1201, 971, 947, 845, 733; **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.56 (m, 2H, CH_{cod}), 4.45 (m, 4H, CH_2O), 3.09 (m, 2H, CH_{cod}), 2.60-2.44 (m, 4H, $(CH_2)_{cyclododecyl}$), 2.23-2.01 (m, 6H, $(CH_2)_{cod}$ und $(CH_2)_{cyclododecyl}$), 2.01-1.87 (m, 2H, $(CH_2)_{cyclododecyl}$), 1.68-1.25 (m, 40H, $(CH_2)_{cyclododecyl}$ und $(CH_2)_{cod}$); **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 160.5 (NClIrN), 125.5 (ONC), 84.3 (OCH_2N), 81.8 (CH_{cod}), 69.1 ($C(CH_3)_2$), 51.8 (CH_{cod}), 35.4, 34.9 ($(CH_2)_{cyclododecyl}$), 33.4, 29.2 ($(CH_2)_{cod}$), 27.0, 26.6, 25.2, 24.3, 24.3, 24.2, 23.8, 22.3, 22.0 ($(CH_2)_{cyclododecyl}$); **MS** (EI), m/z (%) 792 (100), 790 (49), 546 (8), 544 (5), 457 (11), 326 (5), 324 (7), 297 (6), 251 (19), 95 (6), 83 (5), 81 (8), 69 (7), 67 (7), 55 (16), 41 (6); **HRMS** (EI), berechnet für (M-Cl) $C_{37}H_{60}IrN_2O_2$: 757.4289, gefunden 757.4287.

8.5.4 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der (IBiox)Ir(CO)₂Cl Komplexe

Durch eine eiskalte Lösung von (IBiox)Ir(COD)Cl in CH_2Cl_2 (5 mL) wurde für 15 min ein schwacher Strom CO geleitet. Das Lösungsmittel wurde bei 0 °C entfernt und der Rückstand einige Male mit kaltem Pentan gewaschen, um (IBiox)Ir(CO)₂Cl als schwach gelben Feststoff zu erhalten.

(IBioxMe₄)Ir(CO)₂Cl (Schema 22). Der allgemeinen Vorschrift mit (IBioxMe₄)Ir(COD)Cl (35 mg, 0.06 mmol) folgend, ergab (IBioxMe₄)Ir(CO)₂Cl (26 mg, 82%) als schwach gelben Feststoff.

IR (CH_2Cl_2) $\nu(CO)$ 2066, 1982; **IR** (film) 2973, 2055, 1968, 1744, 1703, 1460, 1427, 1389, 1361, 1320, 1261, 1216, 1001, 939, 855, 731, 688; **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.52 (ABq, 4H, $\nu_A =$

4.53, $\nu_B = 4.51$, $J = 8.3$ Hz, OCH₂), 1.78 (s, 6H, CH₃), 1.71 (s, 6H, CH₃); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 181.0, 168.2, 150.1, 125.4 (ONC), 87.6 (OCH₂), 61.8 (C(CH₃)₂), 26.9 (CH₃), 25.8 (CH₃); **MS** (EI), m/z (%) 492 (60), 290 (30), 466 (28), 464 (28), 462 (49), 436 (8), 428 (8), 426 (6), 410 (12), 410 (11), 408 (40), 406 (21), 400 (14), 398 (15), 382 (25), 380 (89), 378 (44), 372 (5), 370 (8), 365 (8), 345 (5), 343 (5), 272 (5), 246 (5), 154 (7), 126 (15), 84 (7), 55 (47), 41 (15), 29 (12); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₃H₁₆IrN₂O₄ (M-Cl): 457.0739, gefunden 457.0738.

(IBiox6)Ir(CO)₂Cl (Schema 22). Der allgemeinen Vorschrift mit (IBiox6)Ir(COD)Cl (60 mg, 0.01 mmol) folgend, ergab (IBiox6)Ir(CO)₂Cl (54 mg, 95%) als schwach gelben Feststoff.

IR (CH₂Cl₂) ν (CO) 2065, 1982; **IR** (KBr) 2940, 2061, 1965, 1754, 1455, 1430, 1358, 1340, 1218, 986, 924, 859, 684, 653, 618; **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 4.63 (ABq, $\nu_A = 4.64$, $\nu_B = 4.62$, $J = 8.7$ Hz, 4H, OCH₂), 2.71-2.54 (m, 4H, (CH₂)_{cyclohexyl}), 1.98-1.84 (m, 8H, (CH₂)_{cyclohexyl}), 1.69 (m, 2H, (CH₂)_{cyclohexyl}), 1.43-1.10 (m, 6H, (CH₂)_{cyclohexyl}); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 181.0, 168.2, 149.5, 124.9 (ONC), 84.1 (OCH₂), 64.9 (C(CH₃)₂), 36.0, 35.1, 24.3, 23.8 ((CH₂)_{cyclohexyl}); **MS** (EI), m/z (%) 572 (28), 570 (14), 544 (13), 542 (11), 516 (26), 514 (88), 512 (100), 510 (34), 476 (38), 474 (28), 95 (16), 91 (6), 67 (14), 55 (10), 41 (9); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₉H₂₄ClIrN₂O₄: 572.1057, gefunden 572.1055.

(IBiox8)Ir(CO)₂Cl (Schema 22). Der allgemeinen Vorschrift mit (IBiox8)Ir(COD)Cl (45 mg, 0.07 mmol) folgend, ergab (IBiox8)Ir(CO)₂Cl (27 mg, 64%) als gelblichen Feststoff.

IR (CH₂Cl₂) ν (CO) 2064, 1981; **IR** (film) 2926, 2058, 1974, 1753, 1467, 1424, 1352, 1215, 957; **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 4.59 (s, 4H, CH₂NO), 2.93-2.83 (m, 2H, (CH₂)_{cyclooctyl}), 2.73-2.64 (m, 2H, (CH₂)_{cyclooctyl}), 2.05-1.32 (m, 24H, (CH₂)_{cyclooctyl}); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 180.8, 168.5, 149.9, 125.2 (ONC), 85.5 (OCH₂N), 68.2 (C(CH₃)₂), 35.5, 34.8, 27.8, 27.7, 23.1, 22.7, 22.3 ((CH₂)_{cyclooctyl}); **MS** (EI), m/z (%) 628 (43), 626 (20), 600 (19), 598 (11), 572 (26), 570 (95), 568 (100), 566 (36), 532 (19), 530 (35), 528 (20), 410 (8), 408 (7), 343 (13), 123 (6), 81 (49), 79 (10), 69 (9), 67 (26), 55 (24), 53 (6), 41 (21); **HRMS** (EI), berechnet für C₂₃H₃₂ClIrN₂O₄: 628.1683, gefunden 628.1681.

(IBiox12)Ir(CO)₂Cl (Schema 22). Der allgemeinen Vorschrift mit (IBiox12)Ir(COD)Cl (63 mg, 0.08 mmol) folgend, ergab (IBiox12)Ir(CO)₂Cl (20 mg, 34 als schwach gelben Feststoff. Die Probe enthält noch ~10% an unkomplexiertem COD.

IR (CH₂Cl₂) ν (CO) 2064, 1980; **IR** (film) 2930, 2857, 2061, 1976, 1759, 1472, 1444, 1417, 1337; **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 4.47 (ABq, $\nu_A = 4.58$, $\nu_B = 4.42$, $J = 8.2$ Hz, 4H, OCH₂), 2.82 (m, 2H, (CH₂)_{cyclododecyl}), 2.21-1.75 (m, 6H, (CH₂)_{cyclododecyl}), 1.62-1.15 (m, 36H, (CH₂)_{cyclododecyl} und (CH₂)_{cod}); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 179.9, 169.4, 153.7, 126.1 (ONC), 84.3 (OCH₂), 68.4 (C(CH₃)₂), 33.5, 32.1, 26.2, 26.1, 25.8, 22.8, 22.5, 22.5, 22.0, 20.9, 20.7 ((CH₂)_{cyclododecyl}); **MS** (EI), m/z (%) 740 (33), 738 (16), 712 (21), 710 (11), 684 (32), 682 (100), 680 (58), 678 (7), 644 (20), 642 (23), 640 (17), 638 (10), 636 (5), 455 (8), 363 (6), 361 (7), 109 (6), 97 (8), 95 (13), 83 (11), 81 (17), 69 (15), 67 (16), 55 (36), 43 (8), 41 (15); **HRMS** (EI), berechnet für C₃₁H₄₈IrN₂O₄: 705.3247, gefunden 705.3255.

8.5.5 Vorschriften zur Synthese von [IBioxPdCl₂]₂ Komplexen

[(IBiox7)PdCl₂]₂ (Schema 26). IBiox7·HOTf (1.12 g, 24.0 mmol), Pd(OAc)₂ (537 mg, 24.0 mmol) und LiCl (2.0 g) wurden in THF (10 mL) suspensiert und bei 100 °C in einer verschlossenen Ampulle stark gerührt. Innerhalb von 16 h wechselte die Farbe der Suspension von dunkel braun zu hell gelb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit CH₂Cl₂/Wasser extrahiert. Einengen der organischen Phase und Trocknung im Hochvakuum ergaben den Komplex (1.10 g, 92%) als orangenen Feststoff.

IR (KBr) 2923, 2853, 1752, 1495, 1421, 1280, 1212, 998, 946, 917, 856, 804, 671; **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 4.51 (ABq, $\nu_A = 4.52$, $\nu_B = 4.49$, $J = 8.2$ Hz, 8H, OCH₂), 3.14-2.71 (m, 12H, (CH₂)_{cycloheptyl}), 2.71-2.48 (m, 4H, (CH₂)_{cycloheptyl}), 2.03-1.84 (m, 16H, (CH₂)_{cycloheptyl}), 1.84-1.49 (m, 16H, (CH₂)_{cycloheptyl}); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 127.4, 112.0, 84.8 (OCH₂), 69.4 (C(CH₃)₂), 37.6, 37.0, 30.1, 29.8, 24.3, 24.1 ((CH₂)_{cycloheptyl}); **MS** (ESIpos/MeCN) 500 ((IBiox7)PdCl+MeCN), 412 ((IBiox7)PdCl-HCl), 315 (IBiox7).

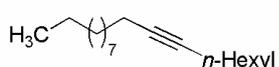
[(IBiox12)PdCl₂]₂ (Schema 27). IBiox12·HOTf (50 mg, 0.08 mmol), Pd(OAc)₂ (20 mg, 0.09 mmol), LiCl (100 mg, 2.38 mmol) und Cs₂CO₃ (26 mg, 0.08 mmol) wurden in Dioxan (3 mL) suspensiert und für 24 h bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand CH₂Cl₂/Wasser extrahiert. Einengen der organischen Phase und Trocknen im Hochvakuum ergaben den Komplex (23 mg, 45%) als orangenen Feststoff.

IR (KBr) 2928, 2861, 1759, 1470, 1444, 1422, 1364, 1292, 1210, 954, 860, 731; **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 4.58 (bs, 8H, OCH₂), 3.01-2.50 (bs, 8H, (CH₂)_{cyclododecyl}), 2.30 (bs, 8H, (CH₂)_{cyclododecyl}), 1.92-1.11 (m, 72H, (CH₂)_{cyclododecyl}); **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 127.7, 113.2, 84.6 (OCH₂), 69.7 (C(CH₃)₂), 35.2 (bs), 26.2 (bs), 24.6, 24.4 (bs), 23.9 (bs), 21.9 (bs, (CH₂)_{cyclododecyl}); **MS** (ESIpos/MeCN) 638 ((IBiox12)PdCl+MeCN), 561 ((IBiox12)PdCl-HCl), 457 (IBiox12).

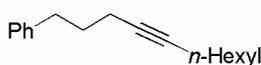
8.6 Sonogashira-Reaktion

8.6.1 Allgemeine Vorschrift für die Sonogashira-Reaktion

Unter Argon wurden [(IBiox7PdCl₂)₂] (20 mg, 0.02 mmol), Cs₂CO₃ (456 mg, 1.4 mmol) und Kupfer(I)iodid (15 mg, 0.08 mmol) eingewogen und mit DMF (1.2 mL) und DME (0.8 mL) überschichtet. Nach Zugabe von Alkylbromid (1.0 mmol) und Alkin (1.45 mmol) wurde das Reaktionsgemisch für 16 h bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Pentan oder Ether (3-5mal je 15 mL) und Wasser (15 mL, versetzt mit einigen Tropfen TMEDA, um das Kupfer zu binden) extrahiert, die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, einrotiert und anschließend säulenchromatographisch (Pentan/Ether) gereinigt. Die Produkte erhält man als leicht gelbe Flüssigkeiten.

Octadec-7-in (Tabelle 11, Eintrag 1). Der allgemeinen Vorschrift mit  1-Octin (214 μL, 1.45 mmol) und Decylbromid (209 μL, 1.0 mmol) folgend, ergaben nach Extraktion (Pentan) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (196 mg, 77%) als hellgelbe Flüssigkeit.

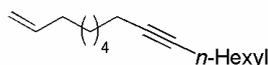
$R_f = 0.43$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 2.12 (m, 4H), 1.52-1.19 (m, 24H), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 80.2, 31.9, 31.4, 29.68, 29.66, 29.64, 29.6, 29.4, 29.18, 29.16, 28.9, 28.6, 27.7, 22.6, 18.8, 14.1, 14.0; **IR** (film) 2926, 2956, 2855, 1466, 1378, 1332, 723; **MS** (EI), m/z (%) 278 (11), 193 (8), 180 (13), 166 (16), 165 (13), 151 (6), 138 (7), 137 (9), 124 (11); 123 (22), 111 (10), 110 (23), 109 (59), 97 (28), 96 (70), 95 (93), 93 (9), 83 (40), 82 (68), 81 (100); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{38}$: 278.2974, gefunden 278.2977.



1-(Undec-4-ynyl)benzol (Tabelle 11, Eintrag 2). Der allgemeinen

Vorschrift folgend ergaben 3-Phenylpropylbromid (154 μL , 1 mmol) mit 1-Octin (214 μL , 1.45 mmol) nach Extraktion (Pentan) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (150 mg, 66%) als hellgelbe Flüssigkeit.

$R_f = 0.28$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.23-7.16 (m, 2H), 7.15-7.06 (m, 3H), 2.64 (tt, $J^1 = J^2 = 7.72$ Hz, 2H), 2.09 (m, 4H), 1.72 (m, 2H), 1.48-1.34 (m, 8H), 0.81 (t, $J = 6.78$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 141.9, 128.5, 128.3, 125.8, 80.9, 79.6, 34.8, 31.4, 30.8, 29.1, 28.5, 22.6, 18.8, 18.2, 14.0; **IR** (film) 3027, 2930, 2857, 1604, 1496, 1454, 1378, 1332, 1346, 1079, 1030, 744, 699; **MS** (EI), m/z (%) 228 (20), 157 (24), 143 (48), 117 (7), 115 (8), 104 (100), 91 (50), 79 (11), 77 (12), 67 (11), 65 (11), 55 (7), 43 (10), 41 (18), 29 (9), 27 (7); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}$: 228.1878, gefunden 228.1881.



Hexadec-1-en-9-in (Tabelle 11, Eintrag 3). Der allgemeinen

Vorschrift folgend ergaben 8-Brom-1-octen (168 μL , mmol) mit 1-Octin (214 μL , 1.45 mmol) nach Extraktion (Pentan) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (135 mg, 61%) als hellgelbe Flüssigkeit.

$R_f = 0.35$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 5.78 (m, 1H), 5.01-4.87 (m, 2H), 2.15-2.08 (m, 4H), 2.07-1.20 (m, 2H), 1.51-1.18 (m, 18H), 0.87 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 139.0, 114.2, 80.3, 80.3, 33.7, 31.4, 29.1, 29.1, 28.8, 28.7, 28.6, 28.5, 22.6, 18.8, 18.7, 14.0; **IR** (film) 3077, 2956, 2930, 2857, 1641, 1465, 143, 1378, 1332, 993, 910, 725; **MS** (EI), m/z (%) 220 (2), 177 (6), 150 (18), 149 (10), 136 (12), 135 (57), 123 (8), 122 (16), 121 (26), 110 (8), 109 (28), 108 (15), 107 (24), 97 (7), 96 (18), 95 (58), 94 (22), 93 (38), 91 (11), 82 (30), 81 (81), 80 (25), 79 (44), 77 (13), 69 (28), 68 (30), 67 (100), 66 (8), 65 (9), 57 (6), 56 (5), 55 (71), 54 (44), 53 (20), 52

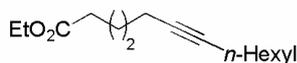
(7), 43 (32), 42 (7), 41 (79), 40 (8), 39 (21), 32 (5), 29 (32), 28 (23), 27 (17); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₆H₂₈: 220.2191, gefunden 220.2192



1-Chlor-5-dodecin (Tabelle 11, Eintrag 4). Der allgemeinen Vorschrift folgend ergaben 1-Brom-4-chlorbutan (115 μ L, 1 mmol) mit 1-Octin

(214 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Pentan) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (120 mg, 60%) als hellgelbe Flüssigkeit.

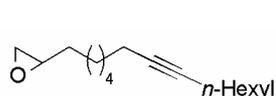
R_f = 0.24 (Hexan); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 3.54 (t, *J* = 6.78 Hz, 2H), 2.22-2.07 (m, 4H), 1.86 (m, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.51-1.19 (m, 8H), 3.53 (t, 3H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 81.0, 79.1, 44.6, 31.6, 31.4, 29.1, 28.5, 26.2, 22.6, 18.7, 18.0, 14.0; **IR** (film) 2956, 2930, 2858, 1456, 1435, 137, 1333, 1315, 1301, 2175, 730, 653; **MS** (EI), *m/z* (%) 200 (>1), 173 (6), 171 (17), 157 (10), 135 (10), 123 (8), 110 (7), 109 (42), 97 (10), 96 (19), 95 (58), 94 (7), 93 (15), 91 (13), 82 (17), 81 (89), 80 (7), 79 (32), 77 (18), 69 (20), 68 (23), 67 (100), 66 (7), 65 (13), 56 (5), 55 (38), 54 (50), 53 (21), 52 (10), 51 (7), 43 (33), 42 (8), 41 (61), 40 (7), 39 (25), 29 (24), 27 (23); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₀H₁₆ (M-C₂H₅): 171.0940, gefunden 171.0940.



6-Tridecinsäureethylester (Tabelle 11, Eintrag 5). Der allgemeinen Vorschrift folgend ergaben Ethyl-5-bromvalerat (162 μ L, 1 mmol) mit

1-Octin (214 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Ether) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether 20:1) das Produkt (220 mg, 78%) als hellgelbe Flüssigkeit.

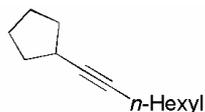
R_f = 0.26 (Hexan/MTBE = 9:1); **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃) δ 4.09 (q, *J* = 7.03 Hz, 2H), 2.27 (t, *J* = 7.54 Hz, 2H), 2.11 (m, 4H), 1.69 (m, 2H), 1.54-1.38 (m, 4H), 1.38-1.18 (m, 9H), 0.89 (t, *J* = 6.78 Hz, 3H); **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃) δ 173.5, 80.7, 79.4, 60.2, 33.9, 31.3, 29.0, 28.5, 24.1, 22.5, 18.7, 18.4, 14.2, 14.0; **IR** (film) 2931, 2859, 1739, 1463, 1374, 1335, 1304, 1283, 1179, 1150, 1097, 1075, 1061, 1031, 859, 727; **MS** (EI), *m/z* (%) 238 (5), 168 (32), 164 (11), 150 (23), 149 (6), 137 (6), 135 (8), 123 (6), 122 (17), 121 (14), 111 (12), 110 (6), 109 (13), 108 (8), 107 (12), 97 (6), 96 (11), 95 (37), 94 (53), 93 (37), 13 (91), 88 (15), 82 (9), 81 (48), 80 (100), 79 (61), 78 (9), 77 (16), 70 (6), 69 (11), 68 (10), 67 (47), 66 (7), 60 (8), 55 (28), 54 (14), 53 (13), 52 (7), 45 (6), 43 (30), 42 (7), 41 (42), 40 (5), 39 (11), 29 (41), 27 (16); **HRMS** (EI), berechnet für C₁₅H₂₆O: 238.1932, gefunden 238.1930.



(Tetradec-7-ynyl)oxiran (Tabelle 11, Eintrag 6). Der allgemeinen

Vorschrift folgend ergaben (6-Bromhexyl)oxiran (208 mg, 1 mmol) mit 1-Octin (214 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Ether) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 10:1) das Produkt (147 mg, 62%) als hellgelbe Flüssigkeit.

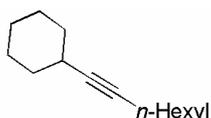
R_f = 0.25 (Hexan/MTBE = 9:1); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 2.87 (m, 1H), 2.71 (dd, J = 4.1 Hz, J = 5.0 Hz, 1H), 2.43 (dd, J = 2.6 Hz, J = 5.0 Hz, 1H), 2.11 (m, 4H), 1.54-1.19 (m, 18H), 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 80.3, 80.0, 52.3, 47.1, 32.4, 31.3, 29.1, 29.0, 28.9, 28.7, 28.5, 25.9, 22.6, 18.7, 18.7, 14.0; **IR** (film) 3043, 2932, 2857, 1465, 1434, 1410, 1378, 1332, 1260, 916, 835, 726; **MS** (EI), m/z (%) 236 (<1), 121 (9), 111 (6), 110 (8), 109 (15), 107 (8), 98 (7), 97 (17), 96 (27), 95 (44), 94 (10), 93 (22), 84 (9), 83 (32), 82 (47), 81 (76), 80 (20), 79 (33), 71 (15), 70 (17), 69 (58), 68 (42), 67 (95), 66 (6); **HRMS** (CI), berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}$ (M+H): 237.2218, gefunden 237.2219.



(1-Octynyl)cyclopentan (Tabelle 12, Eintrag 1). Der allgemeinen

Vorschrift folgend ergaben Cyclopentylbromid (110 μ L, 1 mmol) mit 1-Octin (214 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Pentan) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (116 mg, 65%) als hellgelbe Flüssigkeit.

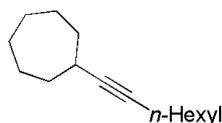
R_f = 0.38 (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 2.54 (m, 1H), 2.12 (dt, J = 2.3 Hz, J = 7.2 Hz, 2H), 1.86 (m, 2H), 1.77-1.19 (m, 14H), 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 84.5, 79.7, 34.15, 31.4, 30.4, 29.2, 28.5, 24.9, 22.6, 18.8, 14.0; **IR** (film) 2958, 2930, 2871, 1455, 1378, 1343, 940, 890, 725; **MS** (EI), m/z (%) 178 (1), 149 (11), 135 (17), 121 (7), 109 (19), 108 (27), 107 (18), 105 (5), 96 (14), 95 (18), 94 (14), 93 (100), 91 (27), 82 (9), 81 (39), 80 (20), 79 (81), 78 (11), 77 (23), 69 (10), 68 (15), 67 (93), 66 (9), 65 (12), 55 (23), 54 (7), 53 (10), 43 (17), 41 (40), 39 (19), 29 (19), 27 (13); **HRMS** (CI) berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}$: 178.1722, gefunden 178.1724.



(1-Octynyl)cyclohexan (Tabelle 12, Eintrag 2).³⁷³ Der allgemeinen

Vorschrift folgend ergaben Cyclohexylbromid (124 μ L, 1 mmol) mit 1-Octin (214 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Pentan) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (136 mg, 71%) als hellgelbe Flüssigkeit.

$R_f = 0.39$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 2.29 (m, 1H), 2.13 (dt, $J = 2.3$ Hz, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.80-1.61 (m, 4H), 1.54-1.91 (m, 14H), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 84.6, 80.1, 33.2, 31.4, 29.2, 29.2, 28.5, 26.0, 25.0, 22.6, 18.8, 14.0; **IR** (film) 2933, 2855, 1449, 1378, 1362, 1349, 1329, 1298, 888, 861, 724; **MS** (EI), m/z (%) 192 (22), 163 (11), 149 (20), 136 (5), 135 (17), 123 (8), 122 (48), 121 (23), 110 (12), 109 (29), 108 (13), 107 (47), 105 (6), 97 (9), 96 (37), 95 (27), 94 (23), 93 (53), 92 (6), 91 (23), 83 (8), 82 (18), 81 (84), 80 (34), 79 (63), 78 (12), 77 (23), 69 (15), 68 (25), 67 (100), 66 (9), 65 (12), 55 (39), 54 (16), 53 (14), 43 (21), 41 (50), 39 (16), 29 (23), 27 (13); **HRMS** (EI), berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$: 192.1878, gefunden: 192.1877.

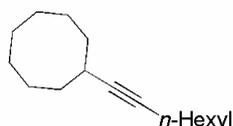


(1-Octynyl)cycloheptan (Tabelle 12, Eintrag 3). Der allgemeinen

Vorschrift folgend ergaben Cycloheptylbromid (142 μL , 1mmol) mit 1-Octin (214 μL , 1.45 mmol) nach Extraktion (Pentan) und

säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (144 mg, 70%) als hellgelbe Flüssigkeit. Die Probe ist mit einem sauerstoffhaltigen Nebenprodukt verunreinigt.

$R_f = 0.40$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 2.52 (m, 1H), 2.13 (dt, $J = 2.26$ Hz, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.81-1.19 (m, 28H), 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 85.3, 80.3, 37.7, 35.1, 31.4, 31.2, 29.2, 28.5, 27.9, 25.5, 22.6, 18.8, 14.0; **IR** (film) 3418 (OH), 2928, 2858, 2212, 2234, 1709 (CO), 1459, 1378, 1346, 1306, 1231, 1154, 1122, 1007, 861, 726; **MS** (EI), m/z (%) 206 (<1), 149 (7); 136 (18), 135 (17), 121 (58), 110 (7), 109 (18), 108 (27), 107 (44), 105 (6), 97 (6), 96 (29), 95 (50), 94 (31), 93 (64), 91 (27), 82 (33), 81 (73), 80 (30), 79 (70), 78 (78), 77 (24), 69 (18), 68 (25), 67 (100), 66 (9), 55 (45), 54 (18), 53 (14), 43 (20), 41 (56), 39 (19);



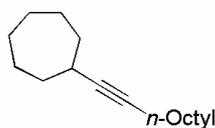
(1-Octynyl)cyclooctan (Tabelle 12, Eintrag 4). Der allgemeinen

Vorschrift folgend ergaben Cyclooctylbromid (191 mg, 1mmol) mit 1-Octin (214 μL , 1.45 mmol) nach Extraktion (Pentan) und

säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (118 mg, 54%) als hellgelbe Flüssigkeit. Die Probe ist einem sauerstoffhaltigen Nebenprodukt verunreinigt.

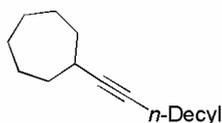
$R_f = 0.40$ (Hexan); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 2.51 (m, 1H), 2.12 (dt, $J = 2.3$ Hz, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.86-1.20 (m, 22H), 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 85.5, 80.0, 32.0, 31.4, 30.3, 29.2, 28.5, 27.5, 25.4, 24.5, 22.6, 18.8, 14.0; **IR** (film) 3418 (OH), 2927, 2857, 2234,

1710 (CO), 1687 (CO), 1467, 1447, 1378, 1349, 1249, 1172, 1048, 953, 725; **MS** (EI), m/z (%) 220 (8), 163 (7), 150 (27), 149 (14), 138 (5), 136 (13), 135 (58), 123 (11), 122 (41), 121 (49), 110 (11), 109 (31), 108 (20), 107 (37), 105 (9), 96 (45), 95 (59), 94 (29), 93 (60), 92 (8), 91 (28), 83 (14), 82 (34), 81 (74), 80 (34), 79 (66), 78 (13), 77 (26), 69 (30), 68 (31), 66 (100), 65 (14), 57 (7), 56 (6), 55 (56), 54 (19), 53 (16), 43 (34), 42 (7), 41 (69), 39 (15), 29 (30), 27 (14); **HRMS** (EI) berechnet für $C_{16}H_{28}$: 220.2191 gefunden: 220.2188.



(1-Decynyl)cycloheptan (Tabelle 12, Eintrag 6). Der allgemeinen Vorschrift folgend ergaben Cycloheptylbromid (142 μ L, 1 mmol) mit 1-Decin (264 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Pentan) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (166 mg, 71%) als hellgelbe Flüssigkeit. Die Probe ist einem sauerstoffhaltigen Nebenprodukt verunreinigt.

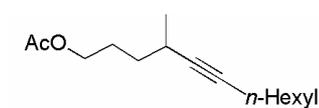
R_f = 0.39 (Hexan); **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 2.73 (m, 1H), 2.12 (dt, J = 2.3 Hz, J = 7.0 Hz, 2H), 1.82-1.17 (m, 24H), 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 85.3, 80.3, 35.1, 31.8, 31.2, 29.3, 29.2, 29.1, 28.8, 27.9, 25.5, 22.7, 18.8, 14.1; **IR** (film) 3421 (OH), 2927, 2856, 2235, 1709 (CO), 1680 (CO), 1460, 1377, 1305, 1230, 1196, 1007, 723; **MS** (EI), m/z (%) 234 (23), 177 (11), 163 (13), 149 (18), 138 (7), 137 (17), 136 (70), 135 (38), 124 (32), 123 (11), 122 (27), 121 (100), 110 (9), 109 (17), 108 (39), 107 (51), 105 (10), 97 (8), 96 (24), 95 (67), 94 (40), 93 (62), 92 (9), 91 (30), 83 (16), 82 (65), 81 (84), 80 (35), 79 (66), 78 (11), 77 (26), 69 (19), 68 (22), 67 (86), 66 (8), 65 (12), 57 (8), 55 (47), 54 (14), 53 (13), 43 (21), 41 (47); **HRMS** (EI) berechnet für $C_{17}H_{30}$: 234.2347, gefunden: 234.2346.



(1-Dodecynyl)cycloheptan (Tabelle 12, Eintrag 6). Der allgemeinen Vorschrift folgend ergaben Cycloheptylbromid (142 μ L mg, 1 mmol) mit 1-Dodecin (313 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Pentan) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (202 mg, 77%) als hellgelbe Flüssigkeit. Die Verbindung ist mit einem sauerstoffhaltigen Nebenprodukt verunreinigt.

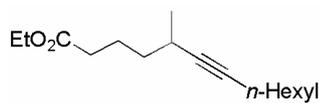
R_f = 0.45 (Hexan); **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 2.53 (m, 1H), 2.13 (dt, J = 2.3 Hz, J = 6.8 Hz, 2H), 1.84-1.17 (m, 28H), 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 85.3, 80.3, 35.1, 31.9, 31.2, 29.6, 29.6, 29.3, 29.2, 29.1, 28.8, 27.9, 25.5, 22.7, 18.8, 14.1; **IR** (film) 3431 (OH), 2924,

2855, 2238, 1709 (CO), 1460, 1377, 1347, 1305, 1231, 1196, 1006, 847, 722; **MS** (EI), m/z (%) 262 (14), 178 (5), 177 (10), 166 (6), 165 (9), 164 (5), 163 (14), 152 (30), 151 (5), 150 (6), 149 (19), 137 (11), 136 (71), 135 (38), 124 (7), 123 (13), 122 (28), 121 (100), 111 (7), 110 (15), 109 (26), 108 (42), 107 (51), 105 (7), 97 (15), 96 (38), 95 (72), 94 (43), 93 (58), 92 (8), 91 (26), 83 (25), 82 (68), 81 (87), 80 (37), 79 (60), 78 (9), 77 (20), 69 (23), 68 (23), 67 (93), 66 (8), 57 (11); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{19}H_{34}$: 262.2661, gefunden 262.2658.



4-Methyldodec-5-ynylacetat (Tabelle 12, Eintrag 7). Der allgemeinen Vorschrift folgend ergaben 4-Brompentylnylacetat³⁷⁴ (205 mg, 1 mmol) mit 1-Octin (214 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Ether) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 20:1) das Produkt (154 mg, 63%) als hellgelbe Flüssigkeit.

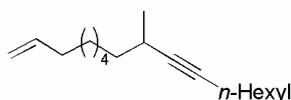
R_f = 0.25 (Hexan/MTBE = 9:1); **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.40 (m, 1H), 2.12 (dt, J = 2.3 Hz, J = 7.0 Hz, 2H), 2.02 (s, 3H), 1.87-1.59 (m, 2H), 1.51-1.21 (m, 10H), 1.12 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.86 (t, J = 6.9 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 171.2, 84.1, 80.9, 64.5, 33.6, 31.3, 29.1, 28.5, 26.6, 25.7, 22.6, 21.5, 21.0, 18.7, 14.0; **IR** (film) 2958, 2931, 2858, 1743, 1457, 1366, 1366, 1335, 1239, 1048, 980, 606; **MS** (EI), m/z (%) 238 (<1), 135 (5), 122 (6), 121 (9), 111 (5), 109 (10), 108 (45), 107 (25), 97 (5), 96 (10), 95 (25), 94 (18), 93 (100), 91 (18), 83 (6), 82 (12), 81 (34), 80 (17), 79 (46), 77 (14), 69 (16), 68 (16), 67 (33), 65 (7), 55 (31), 53 (7), 43 (73), 41 (28), 39 (8), 29 (12), 28 (6), 27 (5); **HRMS** (CI), berechnet für $C_{15}H_{27}O_2(M+H)$: 239.2011, gefunden: 239.2009.



5-Methyl-tridec-6-ensäureethylester (Tabelle 12, Eintrag 8). Der allgemeinen Vorschrift folgend ergaben 5-Bromhexansäureethylester³⁷⁵ (223 mg, 1 mmol) mit 1-Octin (214 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Ether) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether 30:1-15:1) das Produkt (194 mg, 76%) als hellgelbe Flüssigkeit.

R_f = 0.45 (Hexan/MTBE = 9:1); **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 4.10 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 2.37 (m, 1H), 2.28 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.11 (dt, J = 1.8 Hz, J = 7.0 Hz, 2H), 1.86-1.59 (m, 2H), 1.50-1.18 (m, 13H), 1.11 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ

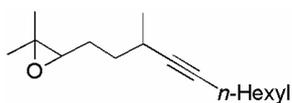
173.6, 84.2, 80.7, 60.2, 36.6, 34.2, 31.3, 29.1, 28.5, 25.7, 22.9, 22.5, 21.5, 18.7, 14.2, 14.0; **IR** (film) 2958, 2931, 2858, 1739, 1461, 1374, 1336, 1302, 1246, 1177, 10971, 1034, 863, 726; **MS** (EI), m/z (%) 252 (5), 207 (11), 182 (36), 149 (9), 137 (10), 136 (14), 135 (10), 125 (7), 96 (15), 95 (52), 94 (100), 93 (56), 92 (6), 91 (16), 88 (8), 87 (7), 82 (11), 81 (44), 80 (9), 79 (36), 77 (16), 69 (16), 68 (19), 67 (32), 66 (7), 65 (7), 60 (5), 55 (31), 53 (10), 45 (5), 43 (28), 42 (6), 41 (38), 40 (5), 39 (8), 29 (34), 27 (12); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{16}H_{28}O_2$: 252.2089, gefunden: 252.2087.



9-Methylheptadec-1-en-10-in (Tabelle 12, Eintrag 9). Der

allgemeinen Vorschrift folgend ergaben 9-Bromdec-1-en Alkylbromid (224 mg, 1 mmol) mit 1-Octin (214 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Pentan) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan) das Produkt (167 mg, 67%) als hellgelbe Flüssigkeit.

R_f = 0.37 (Hexan); **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 5.79 (ddt, J = 17.0 Hz, J = 10.2 Hz, J = 6.6 Hz, 1H), 4.97 (dq, J = 17.0 Hz, 1H), 4.91 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 2.12 (dt, J = 2.3 Hz, J = 6.8 Hz, 2H), 2.02 (m, 2H), 1.53-1.20 (m, 18H), 1.10 (d, 7.2 Hz, 3H), 0.87 (t, J = 6.8 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$) δ 139.2, 114.1, 84.9, 80.3, 37.4, 33.8, 31.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 28.5, 27.4, 25.9, 22.6, 21.6, 18.7, 14.0; **IR** (film) 3077, 2959, 2931, 2856, 1641, 1459, 1376, 1334, 992, 910, 725; **MS** (EI), m/z (%) 248 (4), 233 (5), 191 (6), 178 (5), 177 (11), 164 (7), 163 (34), 149 (14), 137 (10), 135 (18), 123 (10), 122 (9), 121 (23), 110 (10), 109 (34), 108 (16), 107 (27), 97 (12), 96 (29), 95 (81), 94 (19), 91 (12), 83 (19), 82 (35), 81 (100), 80 (13), 79 (32), 77 (12), 69 (38), 68 (70), 67 (66), 66 (10), 65 (7), 57 (9), 56 (5), 55 (70), 54 (8), 53 (13), 43 (30), 42 (6), 41 (65), 39 (11), 29 (23); **HRMS** (EI), berechnet für $C_{18}H_{32}$: 248.2504, gefunden: 248.2508.



2,2-Dimethyl-3-(3-methylundec-4-ynyl)oxiran (Tabelle 12, Eintrag

10). Der allgemeinen Vorschrift folgend ergaben 3-(3-Brombutyl)-2,2-dimethyloxiran (207 mg, 1 mmol) mit 1-Octin (214 μ L, 1.45 mmol) nach Extraktion (Ether) und säulenchromatographischer Reinigung (Pentan/Ether = 20:1) das Produkt (134 mg, 57%) als hellgelbe Flüssigkeit.

R_f = 0.27 (Hexan/MTBE = 9:1); **1H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ 2.71 (dt, J = 1.5 Hz, J = 6.2 Hz, 1H), 2.42 (m, 1H), 2.11 (dt, J = 2.3 Hz, J = 7.0 Hz, 2H), 1.75-1.20 (m, 18H), 1.13 (d, J = 6.9 Hz,

3H), 0.86 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 84.1, 84.1, 81.0, 81.0, 64.3, 64.1, 58.4, 58.2, 34.2, 33.8, 31.3, 29.1, 28.5, 27.2, 26.5, 26.1, 25.7, 24.9, 21.7, 21.5, 18.7, 18.7, 18.7, 14.0; IR (film) 2959, 2930, 2858, 1458, 1377, 1333, 1249, 1121, 873, 806, 681; MS (EI), m/z (%) 236 (<1), 165 (6), 149 (8), 135 (16), 123 (5), 122 (5), 121 (19), 109 (16), 108 (32), 107 (34), 105 (7), 95 (25), 94 (20), 93 (100), 91 (19), 82 (14), 81 (38), 80 (15), 79 (62), 78 (5), 77 (16), 71 (14), 69 (15), 68 (9), 67 (34), 66 (6), 65 (8), 59 (13), 57 (6), 55 (31), 53 (9), 43 (46), 42 (6), 41 (45), 40 (5), 39 (13), 29 (18), 27 (10); HRMS (CI), berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_1(\text{M}+\text{H})$: 237.2218, gefunden: 237.2216.

9 DANKSAGUNGEN

Zwar musste ich eidesstattlich bestätigen, dass ich diese Doktorarbeit „alleine“ angefertigt habe, doch trugen in Wahrheit viele hilfsbereite und liebenswerte Menschen zu ihrem Gelingen bei:

Zuallererst sind meine beiden Doktorväter, *Prof. Glorius* und *Prof. Fürstner* zu nennen, die das wissenschaftliche Fundament zu dieser Arbeit legten. Es war nicht nur die immer wieder genannte Freiheit, die sie Ihren Doktoranten gewähren, sondern ihr wissenschaftlicher Enthusiasmus und anspornender Intellekt, die sich in dieser Arbeit niedergeschlagen haben und mich nachhaltig prägten.

Die gesamte *Fürstner Gruppe* und das damals noch kleine *Team „Glorius“* bildeten das hervorragende Fluidum für meine wissenschaftlichen und menschlichen Freuden am MPI. Wie froh war ich, als *Christian* das erste richtig Gruppenmitglied wurde: endlich gute Musik, Labortanzen, Balkongespräche und Einladungen, die ich ausschlagen konnte. Drumherum gruppierte sich die Bell-Etage No. 7. What fun we had: Andreas, Nicki, Martin, Doris, Jon, Andrea, Jacques, Fabian, Jarred, and many more. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei den eifrigen Korrekturlesern bedanken.

Für das grundlegende Funktionieren der Gruppe, auch über die häufigen Wechsel der Gruppenmitglieder hinweg, möchte ich mich bei dem festen Stab der Fürstner Gruppe bedanken. Als die ordnenden Hände mit Sinn für das Warmherzige sind zu nennen: *Karin, Sigrid, Günther, Helga* und *Frau Lickfeld*. Ebenso die fleißigen Hände der mir helfenden Azubis *Monika, Nick* und *Florian*.

Ich schreibe diese Danksagung während ich schon die ersten Wochen bei der BASF hinter mir habe: Ohne Zweifel ist das *MPI für Koblenforschung mit seinen Mitarbeitern*, gerade wenn es in letzter Zeit wieder vermehrt in Deutschland um Leistungsbereitschaft und der Forderung nach hoher Qualität geht, ein Ort mit tiefen Wurzeln in diesen Bereichen. Möge er weiterhin durch die Kräfte der vorbildlichen Abteilungen gedeihen, die mir so hilfreich waren.

Während meiner Promotion synthetisierte ich einen Komplex, der bildlich mit einer „Perle in der Muschel“ vergleichbar ist. Mein wahres Perlchen habe ich aber außerhalb des Labors gefunden. Das Zusammenschreiben und Weiteres ohne *Kathy*?! Unvorstellbar für mich!

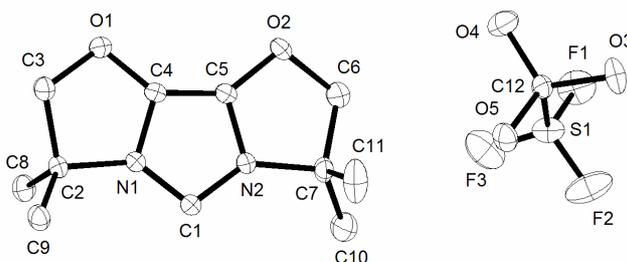
Ganz konsequent, aber vor allem direkt vom Herzen her gedacht, sind es meine liebsten und großartigen *Eltern*, die für mich und diese Arbeit das Wichtigste sind!

Valete!

10 ANHANG

10.1 Kristallstrukturen

10.1.1 IBioxMe4•HOTf

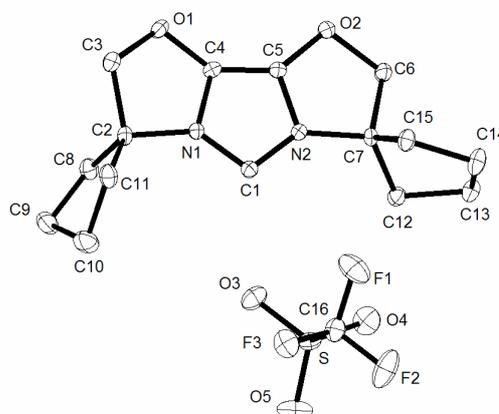


Identifikations Code	4442	
Empirische Formel	$C_{12}H_{17}F_3N_2O_5S$	
Farbe	farblos	
Formelgewicht	$358.34 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/c$, (no. 14)	
Gitterkonstante	$a = 9.2288(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.9771(2) \text{ \AA}$	$\beta = 93.8730(10)^\circ$
	$c = 17.2853(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1587.94(5) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (errechnet)	$1.499 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.261 mm^{-1}	
F(000)	744 e	
Kristallgröße	$0.16 \times 0.12 \times 0.06 \text{ mm}^3$	
θ -Bereich für Datensammlung	$5.15 \text{ to } 30.97^\circ$	
Index Bereich	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -24 \leq l \leq 25$	
Gesammelte Reflexe	38655	
Unabhängige Reflexe	5021 [$R_{\text{int}} = 0.1115$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3640	
Vervollständigung für $\theta = 30.97^\circ$	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.98 and 0.96	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5021 / 0 / 209	
Goodness-of-fit on F^2	0.974	
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0552$	$wR^2 = 0.1599$
R Indizes (alle Daten)	$R1 = 0.0893$	$wR^2 = 0.1878$
Extinction coefficient	0.007(4)	
Restelektronendichte	$0.775 \text{ and } -0.846 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(1)-N(1)	1.333(2)	C(1)-N(2)	1.337(2)
C(2)-N(1)	1.481(2)	C(2)-C(9)	1.521(3)
C(2)-C(8)	1.527(3)	C(2)-C(3)	1.551(3)
C(3)-O(1)	1.470(2)	C(4)-O(1)	1.348(2)
C(4)-C(5)	1.354(3)	C(4)-N(1)	1.381(2)
C(5)-O(2)	1.355(2)	C(5)-N(2)	1.375(2)
C(6)-O(2)	1.465(3)	C(6)-C(7)	1.553(3)
C(7)-N(2)	1.486(2)	C(7)-C(10)	1.512(3)
C(7)-C(11)	1.516(3)	C(12)-F(3)	1.326(3)
C(12)-F(2)	1.334(3)	C(12)-F(1)	1.337(3)
C(12)-S(1)	1.827(2)	O(3)-S(1)	1.4440(16)
O(4)-S(1)	1.4411(16)	O(5)-S(1)	1.4396(15)
N(1)-C(1)-N(2)	105.55(16)	N(1)-C(2)-C(9)	111.46(16)
N(1)-C(2)-C(8)	109.42(16)	C(9)-C(2)-C(8)	111.95(17)
N(1)-C(2)-C(3)	97.51(14)	C(9)-C(2)-C(3)	112.96(17)
C(8)-C(2)-C(3)	112.67(17)	O(1)-C(3)-C(2)	106.47(15)
O(1)-C(4)-C(5)	141.32(17)	O(1)-C(4)-N(1)	112.67(16)
C(5)-C(4)-N(1)	105.99(17)	C(4)-C(5)-O(2)	140.69(18)
C(4)-C(5)-N(2)	106.51(16)	O(2)-C(5)-N(2)	112.78(16)
O(2)-C(6)-C(7)	107.21(17)	N(2)-C(7)-C(10)	111.69(18)
N(2)-C(7)-C(11)	108.84(17)	C(10)-C(7)-C(11)	112.9(2)
N(2)-C(7)-C(6)	97.40(16)	C(10)-C(7)-C(6)	111.86(19)
C(11)-C(7)-C(6)	113.1(2)	F(3)-C(12)-F(2)	107.7(2)
F(3)-C(12)-F(1)	107.43(19)	F(2)-C(12)-F(1)	106.9(2)
F(3)-C(12)-S(1)	111.50(17)	F(2)-C(12)-S(1)	111.66(16)
F(1)-C(12)-S(1)	111.45(15)	C(1)-N(1)-C(4)	111.05(16)
C(1)-N(1)-C(2)	138.40(16)	C(4)-N(1)-C(2)	110.37(15)
C(1)-N(2)-C(5)	110.88(16)	C(1)-N(2)-C(7)	138.00(17)
C(5)-N(2)-C(7)	110.68(15)	C(4)-O(1)-C(3)	104.22(14)
C(5)-O(2)-C(6)	104.51(15)	O(5)-S(1)-O(4)	114.75(10)
O(5)-S(1)-O(3)	114.90(10)	O(4)-S(1)-O(3)	114.89(11)
O(5)-S(1)-C(12)	103.73(10)	O(4)-S(1)-C(12)	103.23(10)
O(3)-S(1)-C(12)	103.05(11)		

10.1.2 IBiox5•HOTf

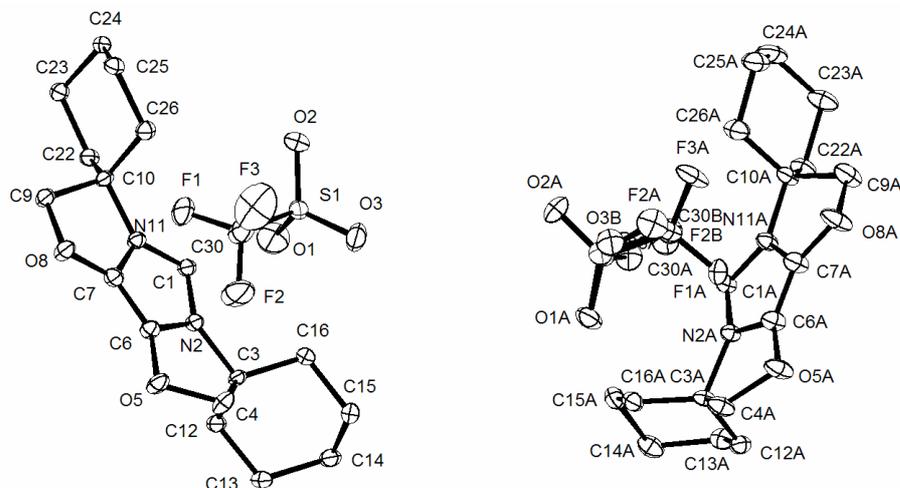


Identifikations Code	4596	
Empirische Formel	$C_{16}H_{21}F_3N_2O_5S$	
Farbe	farblos	
Formelgewicht	$410.41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pbc a$, (no. 61)	
Gitterkonstante	$a = 15.2398(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.5499(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.1497(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3546.71(12) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Dichte (errechnet)	$1.537 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.245 mm^{-1}	
F(000)	1712 e	
Kristallgröße	$0.18 \times 0.17 \times 0.08 \text{ mm}^3$	
θ -Bereich für Datensammlung	$4.26 \text{ to } 33.21^\circ$	
Index Bereich	$-23 \leq h \leq 22, -17 \leq k \leq 17, -31 \leq l \leq 31$	
Gesammelte Reflexe	29423	
Unabhängige Reflexe	6612 [$R_{\text{int}} = 0.0653$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4923	
Vervollständigung für $\theta = 33.21^\circ$	97.3 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.98 and 0.96	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6612 / 0 / 244	
Goodness-of-fit on F^2	1.065	
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0591$	$wR^2 = 0.1162$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0879$	$wR^2 = 0.1270$
Restelektronendichte	$0.475 \text{ and } -0.435 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(1)-N(1)	1.3337(19)	C(1)-N(2)	1.338(2)
C(2)-N(1)	1.4774(19)	C(2)-C(11)	1.532(2)
C(2)-C(3)	1.540(2)	C(2)-C(8)	1.550(2)
C(3)-O(1)	1.473(2)	C(4)-C(5)	1.353(2)
C(4)-O(1)	1.3546(18)	C(4)-N(1)	1.372(2)
C(5)-O(2)	1.3462(19)	C(5)-N(2)	1.3743(19)
C(6)-O(2)	1.4636(19)	C(6)-C(7)	1.552(2)
C(7)-N(2)	1.4676(18)	C(7)-C(12)	1.525(2)
C(7)-C(15)	1.532(2)	C(8)-C(9)	1.528(2)
C(9)-C(10)	1.532(3)	C(10)-C(11)	1.524(3)
C(12)-C(13)	1.536(2)	C(13)-C(14)	1.548(2)
C(14)-C(15)	1.547(2)	C(16)-F(1)	1.332(2)
C(16)-F(3)	1.334(2)	C(16)-F(2)	1.336(2)
C(16)-S	1.8218(18)	O(3)-S	1.4411(13)
O(4)-S	1.4444(14)	O(5)-S	1.4362(14)
N(1)-C(1)-N(2)	105.24(13)	N(1)-C(2)-C(11)	113.09(13)
N(1)-C(2)-C(3)	97.26(12)	C(11)-C(2)-C(3)	114.64(14)
N(1)-C(2)-C(8)	110.73(12)	C(11)-C(2)-C(8)	106.28(13)
C(3)-C(2)-C(8)	114.86(13)	O(1)-C(3)-C(2)	106.16(12)
C(5)-C(4)-O(1)	140.99(15)	C(5)-C(4)-N(1)	106.34(13)
O(1)-C(4)-N(1)	112.64(13)	O(2)-C(5)-C(4)	140.61(14)
O(2)-C(5)-N(2)	113.13(13)	C(4)-C(5)-N(2)	106.22(13)
O(2)-C(6)-C(7)	107.36(12)	N(2)-C(7)-C(12)	116.40(12)
N(2)-C(7)-C(15)	113.12(13)	C(12)-C(7)-C(15)	103.32(12)
N(2)-C(7)-C(6)	98.67(11)	C(12)-C(7)-C(6)	112.07(13)
C(15)-C(7)-C(6)	113.75(13)	C(9)-C(8)-C(2)	105.37(14)
C(8)-C(9)-C(10)	103.76(14)	C(11)-C(10)-C(9)	102.83(14)
C(10)-C(11)-C(2)	104.73(14)	C(7)-C(12)-C(13)	101.19(12)
C(12)-C(13)-C(14)	105.19(13)	C(15)-C(14)-C(13)	106.22(13)
C(7)-C(15)-C(14)	102.83(13)	F(1)-C(16)-F(3)	107.58(14)
F(1)-C(16)-F(2)	107.30(15)	F(3)-C(16)-F(2)	107.01(15)
F(1)-C(16)-S	111.42(13)	F(3)-C(16)-S	111.36(12)
F(2)-C(16)-S	111.92(12)	C(1)-N(1)-C(4)	111.18(13)
C(1)-N(1)-C(2)	138.60(13)	C(4)-N(1)-C(2)	110.22(12)
C(1)-N(2)-C(5)	111.00(12)	C(1)-N(2)-C(7)	137.87(13)
C(5)-N(2)-C(7)	110.88(12)	C(4)-O(1)-C(3)	103.18(12)
C(5)-O(2)-C(6)	105.10(11)	O(5)-S-O(3)	115.31(9)
O(5)-S-O(4)	114.88(9)	O(3)-S-O(4)	114.64(9)
O(5)-S-C(16)	103.55(8)	O(3)-S-C(16)	102.53(8)
O(4)-S-C(16)	103.52(8)		

10.1.3 IBiox6•HOTf



Identifikations Code	4290	
Empirische Formel	$C_{18}H_{25}F_3N_2O_5S$	
Farbe	farblos	
Formelgewicht	$438.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$, (no. 14)	
Gitterkonstante	$a = 12.62500(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.44200(10) \text{ \AA}$	$\beta = 98.29^\circ$
	$c = 22.1470(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3995.88(6) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Dichte (errechnet)	$1.458 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.222 mm^{-1}	
F(000)	1840 e	
Kristallgröße	$0.18 \times 0.18 \times 0.10 \text{ mm}^3$	
θ -Bereich für Datensammlung	$2.97 \text{ to } 27.50^\circ$	
Index Bereich	$-16 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 18, -28 \leq l \leq 28$	
Gesammelte Reflexe	79579	
Unabhängige Reflexe	9184 [$R_{\text{int}} = 0.0598$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7697	
Vervollständigung für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.97 and 0.95	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	9184 / 0 / 548	
Goodness-of-fit on F^2	1.093	
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0407$	$wR^2 = 0.1300$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0524$	$wR^2 = 0.1407$
Restelektronendichte	$0.451 \text{ and } -0.410 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

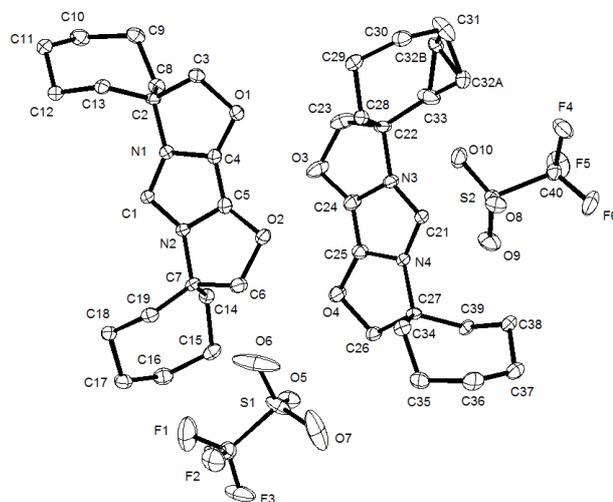
C(1)-N(2)	1.3347(19)	C(1)-N(11)	1.3425(19)
C(1)-H(1)	0.92(2)	C(1A)-N(11A)	1.338(2)
C(1A)-N(2A)	1.340(2)	C(1A)-H(1A)	0.97(2)
C(3)-N(2)	1.4839(18)	C(3)-C(16)	1.526(2)
C(3)-C(12)	1.530(2)	C(3)-C(4)	1.548(2)
C(3A)-N(2A)	1.4999(19)	C(3A)-C(16A)	1.527(2)
C(3A)-C(12A)	1.535(2)	C(3A)-C(4A)	1.546(2)
C(4)-O(5)	1.4709(19)	C(4)-H(4A)	0.9700
C(4)-H(4B)	0.9700	C(4A)-O(5A)	1.471(2)
C(4A)-H(4A1)	0.9700	C(4A)-H(4A2)	0.9700
C(6)-C(7)	1.353(2)	C(6)-O(5)	1.3526(18)
C(6)-N(2)	1.3827(19)	C(6A)-C(7A)	1.349(2)
C(6A)-O(5A)	1.3534(19)	C(6A)-N(2A)	1.380(2)
C(7)-O(8)	1.3481(18)	C(7)-N(11)	1.3786(19)
C(7A)-O(8A)	1.358(2)	C(7A)-N(11A)	1.372(2)
C(9)-O(8)	1.4685(18)	C(9)-C(10)	1.558(2)
C(9)-H(9A)	0.9700	C(9)-H(9B)	0.9700
C(9A)-O(8A)	1.464(2)	C(9A)-C(10A)	1.550(2)
C(9A)-H(9A1)	0.9700	C(9A)-H(9A2)	0.9700
C(10)-N(11)	1.4835(18)	C(10)-C(22)	1.527(2)
C(10)-C(26)	1.535(2)	C(10A)-N(11A)	1.4903(19)
C(10A)-C(26A)	1.522(2)	C(10A)-C(22A)	1.529(2)
C(12)-C(13)	1.538(2)	C(12)-H(12A)	0.9700
C(12)-H(12B)	0.9700	C(12A)-C(13A)	1.521(2)
C(12A)-H(12C)	0.9700	C(12A)-H(12D)	0.9700
C(13)-C(14)	1.525(2)	C(13)-H(13A)	0.9700
C(13)-H(13B)	0.9700	C(13A)-C(14A)	1.530(2)
C(13A)-H(13C)	0.9700	C(13A)-H(13D)	0.9700
C(14)-C(15)	1.528(2)	C(14)-H(14A)	0.9700
C(14)-H(14B)	0.9700	C(14A)-C(15A)	1.527(2)
C(14A)-H(14C)	0.9700	C(14A)-H(14D)	0.9700
C(15)-C(16)	1.534(2)	C(15)-H(15A)	0.9700
C(15)-H(15B)	0.9700	C(15A)-C(16A)	1.528(2)
C(15A)-H(15C)	0.9700	C(15A)-H(15D)	0.9700
C(16)-H(16A)	0.9700	C(16)-H(16B)	0.9700
C(16A)-H(16C)	0.9700	C(16A)-H(16D)	0.9700
C(22)-C(23)	1.530(2)	C(22)-H(22A)	0.9700
C(22)-H(22B)	0.9700	C(22A)-C(23A)	1.531(2)
C(22A)-H(22C)	0.9700	C(22A)-H(22D)	0.9700
C(23)-C(24)	1.533(2)	C(23)-H(23A)	0.9700
C(23)-H(23B)	0.9700	C(23A)-C(24A)	1.517(3)
C(23A)-H(23C)	0.9700	C(23A)-H(23D)	0.9700
C(24)-C(25)	1.526(2)	C(24)-H(24A)	0.9700
C(24)-H(24B)	0.9700	C(24A)-C(25A)	1.525(3)
C(24A)-H(24C)	0.9700	C(24A)-H(24D)	0.9700
C(25)-C(26)	1.529(2)	C(25)-H(25A)	0.9700
C(25)-H(25B)	0.9700	C(25A)-C(26A)	1.536(2)
C(25A)-H(25C)	0.9700	C(25A)-H(25D)	0.9700
C(26)-H(26A)	0.9700	C(26)-H(26B)	0.9700
C(26A)-H(26C)	0.9700	C(26A)-H(26D)	0.9700
C(30)-F(3)	1.321(3)	C(30)-F(2)	1.340(2)
C(30)-F(1)	1.341(2)	C(30)-S(1)	1.813(2)
O(1)-S(1)	1.4332(14)	O(1A)-S(1B)	1.450(7)

O(1A)-S(1A)	1.4386(13)	O(2)-S(1)	1.4415(13)
O(2A)-S(1B)	1.455(8)	O(2A)-S(1A)	1.4468(12)
O(3)-S(1)	1.4386(13)	C(30A)-F(1A)	1.334(2)
C(30A)-F(2A)	1.340(2)	C(30A)-F(3A)	1.346(2)
C(30A)-S(1A)	1.8225(18)	O(3A)-S(1A)	1.4368(14)
C(30B)-F(2B)	1.25(3)	C(30B)-F(3A)	1.42(3)
C(30B)-S(1B)	1.81(3)	O(3B)-F(2A)	0.98(2)
O(3B)-S(1B)	1.40(2)	S(1B)-F(2A)	1.906(8)
N(2)-C(1)-N(11)	105.66(13)	N(2)-C(1)-H(1)	129.9(13)
N(11)-C(1)-H(1)	124.4(13)	N(11A)-C(1A)-N(2A)	105.73(13)
N(11A)-C(1A)-H(1A)	122.9(12)	N(2A)-C(1A)-H(1A)	131.3(12)
N(2)-C(3)-C(16)	110.15(12)	N(2)-C(3)-C(12)	110.04(12)
C(16)-C(3)-C(12)	111.36(13)	N(2)-C(3)-C(4)	97.67(11)
C(16)-C(3)-C(4)	114.23(13)	C(12)-C(3)-C(4)	112.56(13)
N(2A)-C(3A)-C(16A)	112.84(13)	N(2A)-C(3A)-C(12A)	110.03(12)
C(16A)-C(3A)-C(12A)	111.85(13)	N(2A)-C(3A)-C(4A)	97.40(11)
C(16A)-C(3A)-C(4A)	111.97(13)	C(12A)-C(3A)-C(4A)	111.97(13)
O(5)-C(4)-C(3)	106.00(12)	O(5)-C(4)-H(4A)	110.5
C(3)-C(4)-H(4A)	110.5	O(5)-C(4)-H(4B)	110.5
C(3)-C(4)-H(4B)	110.5	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.7
O(5A)-C(4A)-C(3A)	106.22(12)	O(5A)-C(4A)-H(4A1)	110.5
C(3A)-C(4A)-H(4A1)	110.5	O(5A)-C(4A)-H(4A2)	110.5
C(3A)-C(4A)-H(4A2)	110.5	H(4A1)-C(4A)-H(4A2)	108.7
C(7)-C(6)-O(5)	141.27(15)	C(7)-C(6)-N(2)	106.41(13)
O(5)-C(6)-N(2)	112.31(13)	C(7A)-C(6A)-O(5A)	140.69(15)
C(7A)-C(6A)-N(2A)	106.38(14)	O(5A)-C(6A)-N(2A)	112.93(14)
O(8)-C(7)-C(6)	140.86(14)	O(8)-C(7)-N(11)	112.69(13)
C(6)-C(7)-N(11)	106.44(13)	C(6A)-C(7A)-O(8A)	140.80(15)
C(6A)-C(7A)-N(11A)	106.82(14)	O(8A)-C(7A)-N(11A)	112.38(14)
O(8)-C(9)-C(10)	106.55(12)	O(8)-C(9)-H(9A)	110.4
C(10)-C(9)-H(9A)	110.4	O(8)-C(9)-H(9B)	110.4
C(10)-C(9)-H(9B)	110.4	H(9A)-C(9)-H(9B)	108.6
O(8A)-C(9A)-C(10A)	106.78(14)	O(8A)-C(9A)-H(9A1)	110.4
C(10A)-C(9A)-H(9A1)	110.4	O(8A)-C(9A)-H(9A2)	110.4
C(10A)-C(9A)-H(9A2)	110.4	H(9A1)-C(9A)-H(9A2)	108.6
N(11)-C(10)-C(22)	111.22(12)	N(11)-C(10)-C(26)	109.19(12)
C(22)-C(10)-C(26)	112.48(12)	N(11)-C(10)-C(9)	97.56(11)
C(22)-C(10)-C(9)	113.92(13)	C(26)-C(10)-C(9)	111.48(12)
N(11A)-C(10A)-C(26A)	109.66(13)	N(11A)-C(10A)-C(22A)	111.34(12)
C(26A)-C(10A)-C(22A)	112.17(14)	N(11A)-C(10A)-C(9A)	97.39(12)
C(26A)-C(10A)-C(9A)	112.98(14)	C(22A)-C(10A)-C(9A)	112.40(15)
C(3)-C(12)-C(13)	111.31(12)	C(3)-C(12)-H(12A)	109.4
C(13)-C(12)-H(12A)	109.4	C(3)-C(12)-H(12B)	109.4
C(13)-C(12)-H(12B)	109.4	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.0
C(13A)-C(12A)-C(3A)	112.42(13)	C(13A)-C(12A)-H(12C)	109.1
C(3A)-C(12A)-H(12C)	109.1	C(13A)-C(12A)-H(12D)	109.1
C(3A)-C(12A)-H(12D)	109.1	H(12C)-C(12A)-H(12D)	107.9
C(14)-C(13)-C(12)	111.64(13)	C(14)-C(13)-H(13A)	109.3
C(12)-C(13)-H(13A)	109.3	C(14)-C(13)-H(13B)	109.3
C(12)-C(13)-H(13B)	109.3	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.0
C(12A)-C(13A)-C(14A)	111.08(14)	C(12A)-C(13A)-H(13C)	109.4
C(14A)-C(13A)-H(13C)	109.4	C(12A)-C(13A)-H(13D)	109.4
C(14A)-C(13A)-H(13D)	109.4	H(13C)-C(13A)-H(13D)	108.0
C(13)-C(14)-C(15)	110.36(13)	C(13)-C(14)-H(14A)	109.6

C(15)-C(14)-H(14A)	109.6	C(13)-C(14)-H(14B)	109.6
C(15)-C(14)-H(14B)	109.6	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.1
C(15A)-C(14A)-C(13A)	110.53(13)	C(15A)-C(14A)-H(14C)	109.5
C(13A)-C(14A)-H(14C)	109.5	C(15A)-C(14A)-H(14D)	109.5
C(13A)-C(14A)-H(14D)	109.5	H(14C)-C(14A)-H(14D)	108.1
C(14)-C(15)-C(16)	111.19(13)	C(14)-C(15)-H(15A)	109.4
C(16)-C(15)-H(15A)	109.4	C(14)-C(15)-H(15B)	109.4
C(16)-C(15)-H(15B)	109.4	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.0
C(16A)-C(15A)-C(14A)	112.07(14)	C(16A)-C(15A)-H(15C)	109.2
C(14A)-C(15A)-H(15C)	109.2	C(16A)-C(15A)-H(15D)	109.2
C(14A)-C(15A)-H(15D)	109.2	H(15C)-C(15A)-H(15D)	107.9
C(3)-C(16)-C(15)	110.74(13)	C(3)-C(16)-H(16A)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(3)-C(16)-H(16B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	108.1
C(3A)-C(16A)-C(15A)	113.19(13)	C(3A)-C(16A)-H(16C)	108.9
C(15A)-C(16A)-H(16C)	108.9	C(3A)-C(16A)-H(16D)	108.9
C(15A)-C(16A)-H(16D)	108.9	H(16C)-C(16A)-H(16D)	107.8
C(10)-C(22)-C(23)	111.09(12)	C(10)-C(22)-H(22A)	109.4
C(23)-C(22)-H(22A)	109.4	C(10)-C(22)-H(22B)	109.4
C(23)-C(22)-H(22B)	109.4	H(22A)-C(22)-H(22B)	108.0
C(10A)-C(22A)-C(23A)	109.76(13)	C(10A)-C(22A)-H(22C)	109.7
C(23A)-C(22A)-H(22C)	109.7	C(10A)-C(22A)-H(22D)	109.7
C(23A)-C(22A)-H(22D)	109.7	H(22C)-C(22A)-H(22D)	108.2
C(22)-C(23)-C(24)	110.60(12)	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5
C(24)-C(23)-H(23A)	109.5	C(22)-C(23)-H(23B)	109.5
C(24)-C(23)-H(23B)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	108.1
C(24A)-C(23A)-C(22A)	111.27(15)	C(24A)-C(23A)-H(23C)	109.4
C(22A)-C(23A)-H(23C)	109.4	C(24A)-C(23A)-H(23D)	109.4
C(22A)-C(23A)-H(23D)	109.4	H(23C)-C(23A)-H(23D)	108.0
C(25)-C(24)-C(23)	110.65(13)	C(25)-C(24)-H(24A)	109.5
C(23)-C(24)-H(24A)	109.5	C(25)-C(24)-H(24B)	109.5
C(23)-C(24)-H(24B)	109.5	H(24A)-C(24)-H(24B)	108.1
C(23A)-C(24A)-C(25A)	110.79(15)	C(23A)-C(24A)-H(24C)	109.5
C(25A)-C(24A)-H(24C)	109.5	C(23A)-C(24A)-H(24D)	109.5
C(25A)-C(24A)-H(24D)	109.5	H(24C)-C(24A)-H(24D)	108.1
C(24)-C(25)-C(26)	110.68(12)	C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
C(26)-C(25)-H(25A)	109.5	C(24)-C(25)-H(25B)	109.5
C(26)-C(25)-H(25B)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	108.1
C(24A)-C(25A)-C(26A)	111.49(15)	C(24A)-C(25A)-H(25C)	109.3
C(26A)-C(25A)-H(25C)	109.3	C(24A)-C(25A)-H(25D)	109.3
C(26A)-C(25A)-H(25D)	109.3	H(25C)-C(25A)-H(25D)	108.0
C(25)-C(26)-C(10)	110.24(12)	C(25)-C(26)-H(26A)	109.6
C(10)-C(26)-H(26A)	109.6	C(25)-C(26)-H(26B)	109.6
C(10)-C(26)-H(26B)	109.6	H(26A)-C(26)-H(26B)	108.1
C(10A)-C(26A)-C(25A)	111.17(15)	C(10A)-C(26A)-H(26C)	109.4
C(25A)-C(26A)-H(26C)	109.4	C(10A)-C(26A)-H(26D)	109.4
C(25A)-C(26A)-H(26D)	109.4	H(26C)-C(26A)-H(26D)	108.0
F(3)-C(30)-F(2)	108.0(2)	F(3)-C(30)-F(1)	107.20(17)
F(2)-C(30)-F(1)	106.72(18)	F(3)-C(30)-S(1)	112.30(16)
F(2)-C(30)-S(1)	110.92(14)	F(1)-C(30)-S(1)	111.46(16)
C(1)-N(2)-C(6)	110.77(13)	C(1)-N(2)-C(3)	139.06(13)
C(6)-N(2)-C(3)	110.15(12)	C(1A)-N(2A)-C(6A)	110.46(13)
C(1A)-N(2A)-C(3A)	140.05(13)	C(6A)-N(2A)-C(3A)	109.48(12)
C(1)-N(11)-C(7)	110.70(13)	C(1)-N(11)-C(10)	138.10(13)
C(7)-N(11)-C(10)	110.50(12)	C(1A)-N(11A)-C(7A)	110.61(13)

C(1A)-N(11A)-C(10A)	138.61(13)	C(7A)-N(11A)-C(10A)	110.69(12)
S(1B)-O(1A)-S(1A)	35.8(3)	S(1B)-O(2A)-S(1A)	35.6(3)
F(1A)-C(30A)-F(2A)	108.00(14)	F(1A)-C(30A)-F(3A)	106.85(15)
F(2A)-C(30A)-F(3A)	107.82(14)	F(1A)-C(30A)-S(1A)	112.18(12)
F(2A)-C(30A)-S(1A)	111.41(12)	F(3A)-C(30A)-S(1A)	110.36(12)
O(3A)-S(1A)-O(1A)	115.38(9)	O(3A)-S(1A)-O(2A)	115.08(8)
O(1A)-S(1A)-O(2A)	114.71(8)	O(3A)-S(1A)-C(30A)	103.41(9)
O(1A)-S(1A)-C(30A)	103.09(8)	O(2A)-S(1A)-C(30A)	102.66(8)
F(2B)-C(30B)-F(3A)	129(3)	F(2B)-C(30B)-S(1B)	114(2)
F(3A)-C(30B)-S(1B)	104.0(17)	F(2A)-O(3B)-S(1B)	105.3(18)
O(3B)-S(1B)-O(1A)	114.3(11)	O(3B)-S(1B)-O(2A)	114.3(11)
O(1A)-S(1B)-O(2A)	113.5(5)	O(3B)-S(1B)-C(30B)	110.4(14)
O(1A)-S(1B)-C(30B)	105.1(11)	O(2A)-S(1B)-C(30B)	97.5(11)
O(3B)-S(1B)-F(2A)	29.6(10)	O(1A)-S(1B)-F(2A)	125.9(5)
O(2A)-S(1B)-F(2A)	118.9(4)	C(30B)-S(1B)-F(2A)	80.8(10)
C(6)-O(5)-C(4)	104.02(12)	C(6A)-O(5A)-C(4A)	103.84(12)
C(7)-O(8)-C(9)	105.15(11)	C(7A)-O(8A)-C(9A)	104.42(12)
O(3B)-F(2A)-C(30A)	98.0(13)	O(3B)-F(2A)-S(1B)	45.1(13)
C(30A)-F(2A)-S(1B)	53.4(2)	C(30A)-F(3A)-C(30B)	46.8(12)
O(1)-S(1)-O(3)	115.15(9)	O(1)-S(1)-O(2)	114.48(9)
O(3)-S(1)-O(2)	115.12(8)	O(1)-S(1)-C(30)	103.43(11)
O(3)-S(1)-C(30)	102.65(9)	O(2)-S(1)-C(30)	103.63(9)

10.1.4 IBiox7•HOTf



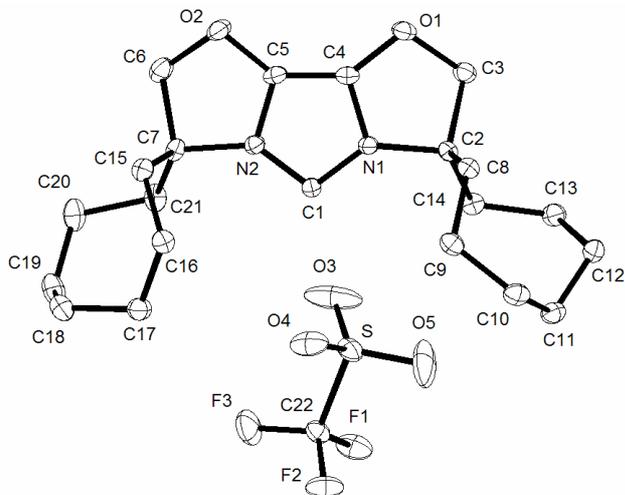
Identifikations Code	4564	
Empirische Formel	$C_{20}H_{29}F_3N_2O_5S$	
Farbe	farblos	
Formelgewicht	$466.51 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P1, (\text{no. } 2)$	
Gitterkonstante	$a = 10.1279(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 97.4670(10)^\circ$
	$b = 11.7194(2) \text{ \AA}$	$\beta = 94.9020(10)^\circ$
	$c = 18.5299(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 97.5300(10)^\circ$
Volumen	$2150.13(7) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (errechnet)	$1.441 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.211 mm^{-1}	
F(000)	984 e	
Kristallgröße	$0.28 \times 0.06 \times 0.04 \text{ mm}^3$	
θ -Bereich für Datensammlung	$4.08 \text{ to } 31.61^\circ$	
Index Bereich	$-14 \leq h \leq 14, -17 \leq k \leq 17, -27 \leq l \leq 27$	
Gesammelte Reflexe	54748	
Unabhängige Reflexe	14344 [$R_{\text{int}} = 0.1057$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8866	
Vervollständigung für $\theta = 31.61^\circ$	99.3 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.99 and 0.96	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	14344 / 0 / 569	
Goodness-of-fit on F^2	1.013	
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0780$	$wR^2 = 0.1685$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1373$	$wR^2 = 0.1968$
Restelektronendichte	$0.884 \text{ and } -0.672 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(1)-N(2)	1.338(3)	C(1)-N(1)	1.340(3)
C(2)-N(1)	1.487(3)	C(2)-C(8)	1.529(3)
C(2)-C(13)	1.534(3)	C(2)-C(3)	1.557(3)
C(3)-O(1)	1.467(3)	C(4)-O(1)	1.340(3)
C(4)-C(5)	1.352(3)	C(4)-N(1)	1.376(3)
C(5)-O(2)	1.352(3)	C(5)-N(2)	1.379(3)
C(6)-O(2)	1.464(3)	C(6)-C(7)	1.541(3)
C(7)-N(2)	1.495(3)	C(7)-C(19)	1.531(3)
C(7)-C(14)	1.536(3)	C(8)-C(9)	1.532(3)
C(9)-C(10)	1.521(4)	C(10)-C(11)	1.522(4)
C(11)-C(12)	1.530(3)	C(12)-C(13)	1.527(3)
C(14)-C(15)	1.533(3)	C(15)-C(16)	1.525(4)
C(16)-C(17)	1.530(4)	C(17)-C(18)	1.526(3)
C(18)-C(19)	1.531(3)	C(20)-F(3)	1.315(3)
C(20)-F(1)	1.334(3)	C(20)-F(2)	1.341(3)
C(20)-S(1)	1.807(3)	C(21)-N(3)	1.335(3)
C(21)-N(4)	1.339(3)	C(22)-N(3)	1.495(3)
C(22)-C(33)	1.523(4)	C(22)-C(28)	1.534(3)
C(22)-C(23)	1.553(4)	C(23)-O(3)	1.457(4)
C(24)-C(25)	1.346(3)	C(24)-O(3)	1.348(3)
C(24)-N(3)	1.371(3)	C(25)-O(4)	1.347(3)
C(25)-N(4)	1.371(3)	C(26)-O(4)	1.461(3)
C(26)-C(27)	1.562(3)	C(27)-N(4)	1.488(3)
C(27)-C(39)	1.529(3)	C(27)-C(34)	1.530(3)
C(28)-C(29)	1.526(3)	C(29)-C(30)	1.532(4)
C(30)-C(31)	1.510(4)	C(31)-C(32A)	1.603(5)
C(32A)-C(33)	1.448(5)	C(34)-C(35)	1.533(3)
C(35)-C(36)	1.523(4)	C(36)-C(37)	1.526(4)
C(37)-C(38)	1.533(3)	C(38)-C(39)	1.532(3)
C(40)-F(4)	1.330(3)	C(40)-F(5)	1.331(3)
C(40)-F(6)	1.332(3)	C(40)-S(2)	1.824(3)
O(5)-S(1)	1.4394(19)	O(6)-S(1)	1.433(3)
O(7)-S(1)	1.432(3)	O(8)-S(2)	1.4431(18)
O(9)-S(2)	1.4358(19)	O(10)-S(2)	1.4377(19)
N(2)-C(1)-N(1)	105.8(2)	N(1)-C(2)-C(8)	107.50(18)
N(1)-C(2)-C(13)	111.97(19)	C(8)-C(2)-C(13)	115.47(19)
N(1)-C(2)-C(3)	98.42(18)	C(8)-C(2)-C(3)	112.27(19)
C(13)-C(2)-C(3)	109.91(18)	O(1)-C(3)-C(2)	107.49(18)
O(1)-C(4)-C(5)	140.2(2)	O(1)-C(4)-N(1)	113.6(2)
C(5)-C(4)-N(1)	106.0(2)	C(4)-C(5)-O(2)	140.0(2)
C(4)-C(5)-N(2)	107.1(2)	O(2)-C(5)-N(2)	112.8(2)
O(2)-C(6)-C(7)	107.14(19)	N(2)-C(7)-C(19)	112.59(19)
N(2)-C(7)-C(14)	107.19(18)	C(19)-C(7)-C(14)	115.7(2)
N(2)-C(7)-C(6)	97.28(18)	C(19)-C(7)-C(6)	110.07(19)
C(14)-C(7)-C(6)	112.55(19)	C(2)-C(8)-C(9)	114.68(19)
C(10)-C(9)-C(8)	112.6(2)	C(9)-C(10)-C(11)	116.2(2)
C(10)-C(11)-C(12)	116.0(2)	C(13)-C(12)-C(11)	112.0(2)
C(12)-C(13)-C(2)	116.93(19)	C(15)-C(14)-C(7)	113.86(19)
C(16)-C(15)-C(14)	113.4(2)	C(15)-C(16)-C(17)	115.8(2)
C(18)-C(17)-C(16)	115.7(2)	C(17)-C(18)-C(19)	112.6(2)
C(7)-C(19)-C(18)	117.65(19)	F(3)-C(20)-F(1)	106.6(2)
F(3)-C(20)-F(2)	107.2(2)	F(1)-C(20)-F(2)	107.2(2)

F(3)-C(20)-S(1)	112.90(19)	F(1)-C(20)-S(1)	111.3(2)
F(2)-C(20)-S(1)	111.24(18)	N(3)-C(21)-N(4)	106.0(2)
N(3)-C(22)-C(33)	112.2(2)	N(3)-C(22)-C(28)	107.22(19)
C(33)-C(22)-C(28)	117.0(2)	N(3)-C(22)-C(23)	97.5(2)
C(33)-C(22)-C(23)	108.5(2)	C(28)-C(22)-C(23)	112.7(2)
O(3)-C(23)-C(22)	106.9(2)	C(25)-C(24)-O(3)	139.7(2)
C(25)-C(24)-N(3)	106.9(2)	O(3)-C(24)-N(3)	113.3(2)
C(24)-C(25)-O(4)	140.0(2)	C(24)-C(25)-N(4)	106.5(2)
O(4)-C(25)-N(4)	113.3(2)	O(4)-C(26)-C(27)	108.16(18)
N(4)-C(27)-C(39)	112.36(19)	N(4)-C(27)-C(34)	107.44(18)
C(39)-C(27)-C(34)	115.25(19)	N(4)-C(27)-C(26)	98.25(17)
C(39)-C(27)-C(26)	109.81(18)	C(34)-C(27)-C(26)	112.46(19)
C(29)-C(28)-C(22)	114.3(2)	C(28)-C(29)-C(30)	113.0(2)
C(31)-C(30)-C(29)	116.5(2)	C(30)-C(31)-C(32A)	112.1(2)
C(33)-C(32A)-C(31)	112.6(3)	C(32A)-C(33)-C(22)	119.1(3)
C(27)-C(34)-C(35)	114.2(2)	C(36)-C(35)-C(34)	112.6(2)
C(35)-C(36)-C(37)	116.3(2)	C(36)-C(37)-C(38)	115.8(2)
C(39)-C(38)-C(37)	112.8(2)	C(27)-C(39)-C(38)	116.61(19)
F(4)-C(40)-F(5)	107.3(2)	F(4)-C(40)-F(6)	107.4(2)
F(5)-C(40)-F(6)	107.2(2)	F(4)-C(40)-S(2)	112.04(17)
F(5)-C(40)-S(2)	111.58(17)	F(6)-C(40)-S(2)	111.03(18)
C(1)-N(1)-C(4)	111.0(2)	C(1)-N(1)-C(2)	138.3(2)
C(4)-N(1)-C(2)	110.48(19)	C(1)-N(2)-C(5)	110.2(2)
C(1)-N(2)-C(7)	139.7(2)	C(5)-N(2)-C(7)	109.92(19)
C(21)-N(3)-C(24)	110.2(2)	C(21)-N(3)-C(22)	139.5(2)
C(24)-N(3)-C(22)	109.9(2)	C(21)-N(4)-C(25)	110.4(2)
C(21)-N(4)-C(27)	138.0(2)	C(25)-N(4)-C(27)	111.35(19)
C(4)-O(1)-C(3)	105.42(18)	C(5)-O(2)-C(6)	103.69(18)
C(24)-O(3)-C(23)	104.3(2)	C(25)-O(4)-C(26)	105.79(18)
O(7)-S(1)-O(6)	115.3(2)	O(7)-S(1)-O(5)	115.22(16)
O(6)-S(1)-O(5)	114.76(14)	O(7)-S(1)-C(20)	101.90(14)
O(6)-S(1)-C(20)	102.64(17)	O(5)-S(1)-C(20)	104.43(12)
O(9)-S(2)-O(10)	115.04(12)	O(9)-S(2)-O(8)	114.82(12)
O(10)-S(2)-O(8)	115.24(12)	O(9)-S(2)-C(40)	103.13(12)
O(10)-S(2)-C(40)	102.70(12)	O(8)-S(2)-C(40)	103.42(11)

10.1.5 IBiox8•HOTf

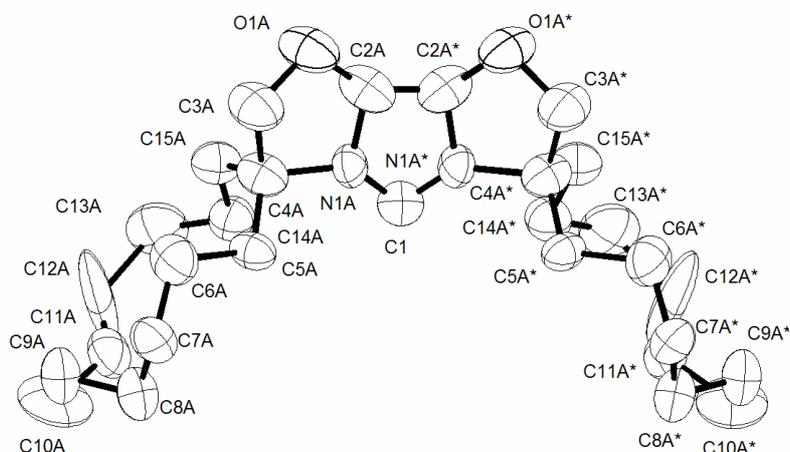


Identifikations Code	4703	
Empirische Formel	$C_{22}H_{33}F_3N_2O_5S$	
Farbe	farblos	
Formelgewicht	$494.56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/c$, (no. 14)	
Gitterkonstante	$a = 10.5042(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.4698(3) \text{ \AA}$	$\beta = 96.415(1)^\circ$
	$c = 10.3191(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2312.62(5) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (errechnet)	$1.420 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.201 mm^{-1}	
F(000)	1048 e	
Kristallgröße	$0.12 \times 0.09 \times 0.05 \text{ mm}^3$	
θ -Bereich für Datensammlung	$6.83 \text{ to } 31.00^\circ$	
Index Bereich	$-15 \leq h \leq 15, -31 \leq k \leq 31, -14 \leq l \leq 14$	
Gesammelte Reflexe	59432	
Unabhängige Reflexe	7272 [$R_{\text{int}} = 0.0652$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6012	
Vervollständigung für $\theta = 31.00^\circ$	98.7 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.99 and 0.98	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7272 / 0 / 298	
Goodness-of-fit on F^2	0.979	
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0448$	$wR^2 = 0.1232$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0567$	$wR^2 = 0.1333$
Restelektronendichte	$0.711 \text{ and } -0.646 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(1)-N(2)	1.3363(15)	C(1)-N(1)	1.3407(15)
C(2)-N(1)	1.4896(15)	C(2)-C(14)	1.5274(16)
C(2)-C(8)	1.5335(16)	C(2)-C(3)	1.5506(16)
C(3)-O(1)	1.4716(15)	C(4)-O(1)	1.3541(15)
C(4)-C(5)	1.3544(18)	C(4)-N(1)	1.3769(15)
C(5)-O(2)	1.3478(15)	C(5)-N(2)	1.3776(15)
C(6)-O(2)	1.4730(17)	C(6)-C(7)	1.5586(18)
C(7)-N(2)	1.4849(15)	C(7)-C(21)	1.5319(18)
C(7)-C(15)	1.5369(17)	C(8)-C(9)	1.5372(17)
C(9)-C(10)	1.5342(19)	C(10)-C(11)	1.5343(19)
C(11)-C(12)	1.5402(19)	C(12)-C(13)	1.5371(19)
C(13)-C(14)	1.5310(18)	C(15)-C(16)	1.5314(18)
C(16)-C(17)	1.5397(18)	C(17)-C(18)	1.5392(19)
C(18)-C(19)	1.531(2)	C(19)-C(20)	1.534(2)
C(20)-C(21)	1.5447(19)	C(22)-F(3)	1.3303(16)
C(22)-F(1)	1.3339(16)	C(22)-F(2)	1.3351(15)
C(22)-S	1.8268(13)	O(3)-S	1.4323(15)
O(4)-S	1.4410(11)	O(5)-S	1.4172(15)
N(2)-C(1)-N(1)	105.17(10)	N(1)-C(2)-C(14)	108.45(9)
N(1)-C(2)-C(8)	108.21(9)	C(14)-C(2)-C(8)	116.43(10)
N(1)-C(2)-C(3)	96.81(9)	C(14)-C(2)-C(3)	114.11(10)
C(8)-C(2)-C(3)	110.83(10)	O(1)-C(3)-C(2)	106.05(9)
O(1)-C(4)-C(5)	141.27(11)	O(1)-C(4)-N(1)	112.47(11)
C(5)-C(4)-N(1)	106.21(10)	O(2)-C(5)-C(4)	140.90(12)
O(2)-C(5)-N(2)	112.76(11)	C(4)-C(5)-N(2)	106.34(10)
O(2)-C(6)-C(7)	106.28(10)	N(2)-C(7)-C(21)	110.60(9)
N(2)-C(7)-C(15)	109.09(10)	C(21)-C(7)-C(15)	116.21(10)
N(2)-C(7)-C(6)	97.02(9)	C(21)-C(7)-C(6)	112.0(10)
C(15)-C(7)-C(6)	110.03(10)	C(2)-C(8)-C(9)	115.72(10)
C(10)-C(9)-C(8)	115.53(10)	C(9)-C(10)-C(11)	117.76(10)
C(10)-C(11)-C(12)	114.94(11)	C(13)-C(12)-C(11)	115.34(11)
C(14)-C(13)-C(12)	117.66(10)	C(2)-C(14)-C(13)	116.86(10)
C(16)-C(15)-C(7)	117.75(10)	C(15)-C(16)-C(17)	117.96(10)
C(18)-C(17)-C(16)	115.45(11)	C(19)-C(18)-C(17)	115.96(11)
C(18)-C(19)-C(20)	118.29(11)	C(19)-C(20)-C(21)	114.85(12)
C(7)-C(21)-C(20)	113.80(10)	F(3)-C(22)-F(1)	107.57(11)
F(3)-C(22)-F(2)	106.75(11)	F(1)-C(22)-F(2)	107.55(11)
F(3)-C(22)-S	111.60(10)	F(1)-C(22)-S	110.88(9)
F(2)-C(22)-S	112.24(9)	C(1)-N(1)-C(4)	111.11(10)
C(1)-N(1)-C(2)	138.59(10)	C(4)-N(1)-C(2)	110.26(10)
C(1)-N(2)-C(5)	111.14(10)	C(1)-N(2)-C(7)	138.22(10)
C(5)-N(2)-C(7)	110.61(10)	C(4)-O(1)-C(3)	103.51(9)
C(5)-O(2)-C(6)	103.62(10)	O(5)-S-O(3)	115.65(14)
O(5)-S-O(4)	115.13(11)	O(3)-S-O(4)	114.48(9)
O(5)-S-C(22)	102.34(8)	O(3)-S-C(22)	102.80(8)
O(4)-S-C(22)	103.89(7)		

10.1.6 IBiox12•HOTf



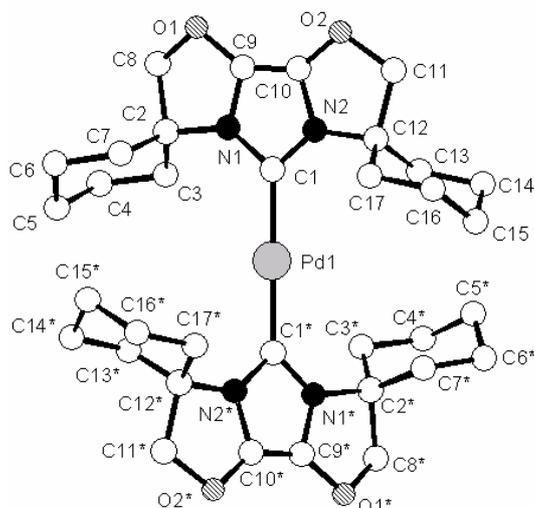
Identifikations Code	4867	
Empirische Formel	$C_{13}H_{22}Cl_2N_2O_3PdS$	
Farbe	Farblos	
Formelgewicht	$463.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, (no. 14)	
Gitterkonstante	$a = 8.08610(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.94430(10) \text{ \AA}$	$\beta = 92.21^\circ$
	$c = 24.4326(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1765.76(4) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Dichte (errechnet)	$1.744 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	1.483 mm^{-1}	
F(000)	936 e	
Kristallgröße	$0.07 \times 0.06 \times 0.02 \text{ mm}^3$	
θ -Bereich für Datensammlung	$2.97 \text{ to } 30.06^\circ$	
Index Bereich	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -34 \leq l \leq 34$	
Gesammelte Reflexe	41245	
Unabhängige Reflexe	5171 [$R_{\text{int}} = 0.0545$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4571	
Vervollständigung für $\theta = 30.06^\circ$	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.97 and 0.91	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5171 / 0 / 276	
Goodness-of-fit on F^2	1.007	
Abschließende R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0235$	$wR^2 = 0.0552$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0300$	$wR^2 = 0.0576$
Restelektronendichte	$0.686 \text{ and } -0.644 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tabelle. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$].

C(1)-N(1A)*	1.219(19)	C(1)-N(1A)	1.219(19)
C(1)-N(1B)	1.441(18)	C(1)-N(1B)*	1.441(19)
C(2A)-O(1A)	1.30(3)	C(2A)-C(2A)*	1.36(5)
C(2A)-C(2B)*	1.383(13)	C(2A)-O(1B)	1.40(3)
C(2A)-N(1A)	1.44(3)	C(2A)-N(1B)	1.48(3)
C(2B)-C(2B)*	1.29(5)	C(2B)-N(1B)	1.35(3)
C(2B)-C(2A)*	1.383(13)	C(2B)-O(1B)	1.39(3)
C(2B)-N(1A)	1.41(3)	C(2B)-O(1A)	1.47(2)
C(3A)-O(1A)	1.440(11)	C(3A)-C(4A)	1.535(10)
C(3B)-O(1B)	1.467(12)	C(3B)-C(4B)	1.562(10)
C(4A)-C(15A)	1.514(12)	C(4A)-C(5A)	1.52(2)
C(4A)-N(1A)	1.57(2)	C(4B)-N(1B)	1.40(2)
C(4B)-C(15B)	1.525(18)	C(4B)-C(5B)	1.536(11)
C(5A)-C(6A)	1.55(3)	C(5B)-C(6B)	1.55(2)
C(6A)-C(7A)	1.495(15)	C(6B)-C(7B)	1.48(3)
C(7A)-C(8A)	1.487(18)	C(7B)-C(8B)	1.60(2)
C(8A)-C(9A)	1.569(17)	C(8B)-C(9B)	1.51(2)
C(9A)-C(10A)	1.33(4)	C(9B)-C(10B)	1.73(3)
C(10A)-C(11A)	1.71(4)	C(10B)-C(11B)	1.284(19)
C(11A)-C(12A)	1.066(18)	C(11B)-C(12B)	1.82(4)
C(12A)-C(13A)	1.648(19)	C(12B)-C(13B)	0.97(7)
C(13A)-C(14A)	1.64(3)	C(13B)-C(14B)	1.44(2)
C(14A)-C(15A)	1.507(14)	C(14B)-C(15B)	1.51(2)
C(16)-F(1B)	1.227(13)	C(16)-F(1B)*	1.227(13)
C(16)-F(2)	1.316(6)	C(16)-F(1A)	1.453(13)
C(16)-F(1A)*	1.453(13)	C(16)-S(1)	1.807(6)
C(17)-ClB*	1.598(11)	C(17)-ClB	1.598(11)
C(17)-ClC*	1.788(7)	C(17)-ClC	1.789(7)
C(17)-ClA	1.811(10)	C(17)-ClA*	1.811(10)
ClA-ClB	0.817(13)	ClA-ClC	1.062(8)
ClB-ClC	1.235(11)	ClB-ClB*	2.27(2)
ClC-ClC*	2.163(15)	F(1A)-F(1B)	0.767(13)
F(1B)-F(1B)*	1.47(3)	N(1A)-N(1A)*	1.87(3)
O(2A)-O(2B)	0.61(2)	O(2A)-S(1)	1.520(13)
O(2B)-S(1)	1.345(11)	O(3)-S(1)	1.410(3)
S(1)-O(2B)*	1.345(11)	S(1)-O(2A)*	1.520(13)
N(1A)*-C(1)-N(1A)	100.5(15)	N(1A)*-C(1)-N(1B)	106.4(4)
N(1A)-C(1)-N(1B)	17.0(11)	N(1A)*-C(1)-N(1B)*	17.0(11)
N(1A)-C(1)-N(1B)*	106.4(4)	N(1B)-C(1)-N(1B)*	107.3(16)
O(1A)-C(2A)-C(2A)*	143.9(10)	O(1A)-C(2A)-C(2B)*	147(3)
C(2A)*-C(2A)-C(2B)*	16.3(11)	O(1A)-C(2A)-O(1B)	28.5(7)
C(2A)*-C(2A)-O(1B)	134.7(9)	C(2B)*-C(2A)-O(1B)	128(2)
O(1A)-C(2A)-N(1A)	115.5(17)	C(2A)*-C(2A)-N(1A)	100.2(12)
C(2B)*-C(2A)-N(1A)	96(2)	O(1B)-C(2A)-N(1A)	117.3(16)
O(1A)-C(2A)-N(1B)	106.9(18)	C(2A)*-C(2A)-N(1B)	108.9(13)
C(2B)*-C(2A)-N(1B)	100(2)	O(1B)-C(2A)-N(1B)	102.1(15)
N(1A)-C(2A)-N(1B)	17.7(8)	C(2B)*-C(2B)-N(1B)	112.4(12)
C(2B)*-C(2B)-C(2A)*	16.3(11)	N(1B)-C(2B)-C(2A)*	115(2)
C(2B)*-C(2B)-O(1B)	137.4(10)	N(1B)-C(2B)-O(1B)	109.5(18)
C(2A)*-C(2B)-O(1B)	134(2)	C(2B)*-C(2B)-N(1A)	101.9(12)
N(1B)-C(2B)-N(1A)	18.6(8)	C(2A)*-C(2B)-N(1A)	101(2) O(1B)-

C(2B)-N(1A)	120.5(19)	C(2B)*-C(2B)-O(1A)	138.0(9)
N(1B)-C(2B)-O(1A)	104.7(17)	C(2A)*-C(2B)-O(1A)	125.7(18)
O(1B)-C(2B)-O(1A)	27.0(5)	N(1A)-C(2B)-O(1A)	107.6(17)
O(1A)-C(3A)-C(4A)	106.9(7)	O(1B)-C(3B)-C(4B)	107.4(6)
C(15A)-C(4A)-C(5A)	116.4(9)	C(15A)-C(4A)-C(3A)	112.1(8)
C(5A)-C(4A)-C(3A)	113.3(11)	C(15A)-C(4A)-N(1A)	107.9(10)
C(5A)-C(4A)-N(1A)	107.2(12)	C(3A)-C(4A)-N(1A)	98.0(8) N(1B)-
C(4B)-C(15B)	111.7(13)	N(1B)-C(4B)-C(5B)	109.1(11)
C(15B)-C(4B)-C(5B)	116.2(11)	N(1B)-C(4B)-C(3B)	95.4(10)
C(15B)-C(4B)-C(3B)	110.5(10)	C(5B)-C(4B)-C(3B)	112.0(8)
C(4A)-C(5A)-C(6A)	113.0(15)	C(4B)-C(5B)-C(6B)	115.5(11)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	114.5(10)	C(7B)-C(6B)-C(5B)	113(2) C(8A)-
C(7A)-C(6A)	117.8(10)	C(6B)-C(7B)-C(8B)	108.8(15)
C(7A)-C(8A)-C(9A)	112.9(13)	C(9B)-C(8B)-C(7B)	114.5(16)
C(10A)-C(9A)-C(8A)	116.3(17)	C(8B)-C(9B)-C(10B)	119.4(17)
C(9A)-C(10A)-C(11A)	115.6(15)	C(11B)-C(10B)-C(9B)	112.9(19)
C(12A)-C(11A)-C(10A)	125.2(16)	C(10B)-C(11B)-C(12B)	120(3)
C(11A)-C(12A)-C(13A)	131.4(15)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	97(4) C(14A)-
C(13A)-C(12A)	113.0(11)	C(12B)-C(13B)-C(14B)	121(3)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	112.4(15)	C(13B)-C(14B)-C(15B)	117.8(11)
C(14A)-C(15A)-C(4A)	116.1(13)	C(14B)-C(15B)-C(4B)	114.5(11)
F(1B)-C(16)-F(1B)*	73.6(10)	F(1B)-C(16)-F(2)	114.3(6)
F(1B)*-C(16)-F(2)	114.4(6)	F(1B)-C(16)-F(1A)	31.8(5)
F(1B)*-C(16)-F(1A)	105.4(9)	F(2)-C(16)-F(1A)	99.5(5)
F(1B)-C(16)-F(1A)*	105.4(9)	F(1B)*-C(16)-F(1A)*	31.8(5)
F(2)-C(16)-F(1A)*	99.5(5)	F(1A)-C(16)-F(1A)*	137.1(10)
F(1B)-C(16)-S(1)	118.5(6)	F(1B)*-C(16)-S(1)	118.5(6)
F(2)-C(16)-S(1)	112.4(4)	F(1A)-C(16)-S(1)	103.8(5)
F(1A)*-C(16)-S(1)	103.8(5)	CIB*-C(17)-CIB	90.6(8)
CIB*-C(17)-CIC*	42.3(4)	CIB-C(17)-CIC*	96.9(5)
CIB*-C(17)-CIC	96.9(5)	CIB-C(17)-CIC	42.3(4)
CIC*-C(17)-CIC	74.4(6)	CIB*-C(17)-CIA	115.0(6)
CIB-C(17)-CIA	26.8(4)	CIC*-C(17)-CIA	107.1(5)
CIC-C(17)-CIA	34.3(3)	CIB*-C(17)-CIA*	26.8(4)
CIB-C(17)-CIA*	115.0(6)	CIC*-C(17)-CIA*	34.3(3)
CIC-C(17)-CIA*	107.1(5)	CIA-C(17)-CIA*	135.5(6)
CIB-CIA-CIC	81.0(12)	CIB-CIA-C(17)	61.9(11)
CIC-CIA-C(17)	71.7(6)	CIA-CIB-CIC	58.2(10)
CIA-CIB-C(17)	91.3(11)	CIC-CIB-C(17)	77.1(7)
IA-CIB-CIB*	131.4(13)	CIC-CIB-CIB*	87.5(7)
C(17)-CIB-CIB*	44.7(4)	CIA-CIC-CIB	40.8(7)
CIA-CIC-C(17)	74.0(7)	CIB-CIC-C(17)	60.6(5)
CIA-CIC-CIC*	124.0(8)	CIB-CIC-CIC*	92.5(7)
C(17)-CIC-CIC*	52.8(3)	F(1B)-F(1A)-C(16)	57.6(17)
F(1A)-F(1B)-C(16)	90.6(18)	F(1A)-F(1B)-F(1B)*	144(2)
C(16)-F(1B)-F(1B)*	53.2(5)	C(1)-N(1A)-C(2B)	112.4(15)
C(1)-N(1A)-C(2A)	118.2(14)	C(2B)-N(1A)-C(2A)	15.6(11)
C(1)-N(1A)-C(4A)	138.6(14)	C(2B)-N(1A)-C(4A)	107.2(15)
C(2A)-N(1A)-C(4A)	103.2(15)	C(1)-N(1A)-N(1A)*	39.8(8)
C(2B)-N(1A)-N(1A)*	78.1(12)	C(2A)-N(1A)-N(1A)*	79.8(12)
C(4A)-N(1A)-N(1A)*	170.6(6)	C(2B)-N(1B)-C(4B)	116.7(16)
C(2B)-N(1B)-C(1)	103.1(15)	C(4B)-N(1B)-C(1)	140.1(15)
C(2B)-N(1B)-C(2A)	15.0(12)	C(4B)-N(1B)-C(2A)	115.6(18)
C(1)-N(1B)-C(2A)	103.4(15)	C(2A)-O(1A)-C(3A)	104.2(12)
C(2A)-O(1A)-C(2B)	14.6(13)	C(3A)-O(1A)-C(2B)	108.3(11)

C(2B)-O(1B)-C(2A)	16.1(11)	C(2B)-O(1B)-C(3B)	101.6(10)
C(2A)-O(1B)-C(3B)	109.2(10)	O(2B)-O(2A)-S(1)	62(2)
O(2A)-O(2B)-S(1)	95(3)	O(2B)*-S(1)-O(2B)	89.1(11)
O(2B)*-S(1)-O(3)	125.0(6)	O(2B)-S(1)-O(3)	125.0(6)
O(2B)*-S(1)-O(2A)*	23.5(10)	O(2B)-S(1)-O(2A)*	112.5(6)
O(3)-S(1)-O(2A)*	106.6(6)	O(2B)*-S(1)-O(2A)	112.5(6)
O(2B)-S(1)-O(2A)	23.5(10)	O(3)-S(1)-O(2A)	106.6(6)
O(2A)*-S(1)-O(2A)	135.9(11)	O(2B)*-S(1)-C(16)	106.4(6)
O(2B)-S(1)-C(16)	106.4(6)	O(3)-S(1)-C(16)	103.0(2)
O(2A)*-S(1)-C(16)	100.0(7)	O(2A)-S(1)-C(16)	100.0(7)

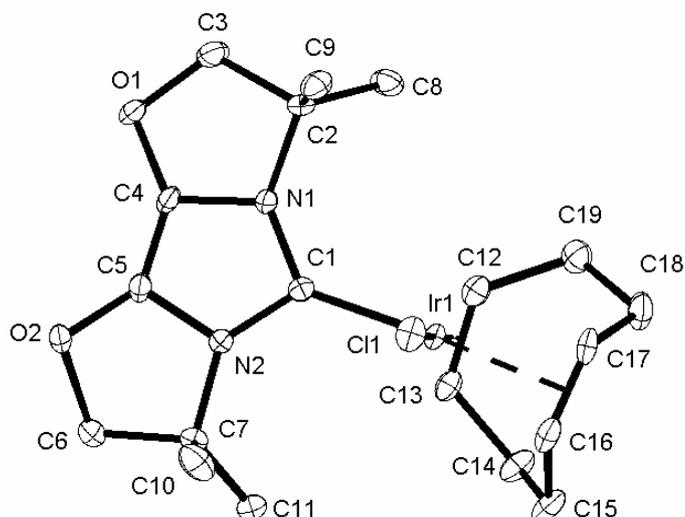
10.1.7 [(IBiox6)₂Pd]

Identifikations Code	4352	
Empirische Formel	C ₃₈ H ₅₆ N ₄ O ₅ Pd	
Farbe	gelb	
Formelgewicht	755.27 g · mol ⁻¹	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	I-4, (no. 82)	
Gitterkonstante	a = 23.7110(1) Å	α = 90°.
	b = 23.7110(1) Å	β = 90°.
	c = 12.671 Å	γ = 90°.
Volumen	7123.90(4) Å ³	
Z	8	
Dichte (errechnet)	1.408 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.570 mm ⁻¹	
F(000)	3184 e	
Kristallgröße	0.24 x 0.11 x 0.10 mm ³	
θ-Bereich für Datensammlung	3.04 to 30.99°.	
Index Bereich	-34 ≤ h ≤ 34, -34 ≤ k ≤ 33, -18 ≤ l ≤ 18	
Gesammelte Reflexe	57202	
Unabhängige Reflexe	11290 [R _{int} = 0.0532]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	9227	
Vervollständigung für θ = 30.99°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.94973 and 0.89889	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11290 / 0 / 434	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0366	wR ² = 0.0786
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.0527	wR ² = 0.0848
Restelektronendichte	1.820 and -0.673 e · Å ⁻³	

Tabelle. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(1)-N(1)	1.367(3)	C(1)-N(2)	1.373(3)
C(1)-Pd(1)	2.001(2)	C(2)-N(1)	1.470(3)
C(2)-C(7)	1.528(3)	C(2)-C(3)	1.533(3)
C(2)-C(8)	1.547(3)	C(3)-C(4)	1.541(3)
C(4)-C(5)	1.517(4)	C(5)-C(6)	1.536(4)
C(6)-C(7)	1.545(4)	C(8)-O(1)	1.470(3)
C(9)-C(10)	1.343(3)	C(9)-O(1)	1.359(3)
C(9)-N(1)	1.389(3)	C(10)-O(2)	1.356(3)
C(10)-N(2)	1.381(3)	C(11)-O(2)	1.440(3)
C(11)-C(12)	1.559(4)	C(12)-N(2)	1.461(3)
C(12)-C(17)	1.526(3)	C(12)-C(13)	1.529(4)
C(13)-C(14)	1.536(4)	C(14)-C(15)	1.526(4)
C(15)-C(16)	1.521(4)	C(16)-C(17)	1.530(3)
C(18)-N(3)	1.367(3)	C(18)-N(4)	1.371(3)
C(18)-Pd(2)	2.002(2)	C(19)-N(3)	1.470(3)
C(19)-C(20)	1.522(4)	C(19)-C(24)	1.528(3)
C(19)-C(25)	1.559(4)	C(20)-C(21)	1.528(4)
C(21)-C(22)	1.524(4)	C(22)-C(23)	1.524(4)
C(23)-C(24)	1.528(3)	C(25)-O(3)	1.438(3)
C(26)-C(27)	1.343(4)	C(26)-O(3)	1.358(3)
C(26)-N(3)	1.384(3)	C(27)-O(4)	1.364(3)
C(27)-N(4)	1.379(3)	C(28)-O(4)	1.455(3)
C(28)-C(29)	1.554(3)	C(29)-N(4)	1.464(3)
C(29)-C(34)	1.526(3)	C(29)-C(30)	1.540(3)
C(30)-C(31)	1.534(4)	C(31)-C(32)	1.524(4)
C(32)-C(33)	1.516(4)	C(33)-C(34)	1.534(3)
C(35)-O(5)	1.436(5)	C(35)-C(36)	1.447(7)
C(36)-C(37)	1.419(7)	C(37)-C(38)	1.461(6)
C(38)-O(5)	1.372(5)	Pd(1)-C(1) ^{#1}	2.001(2)
Pd(2)-C(18) ^{#2}	2.002(2)		
N(1)-C(1)-N(2)	99.87(19)	N(1)-C(1)-Pd(1)	130.85(17)
N(2)-C(1)-Pd(1)	129.10(17)	N(1)-C(2)-C(7)	109.18(18)
N(1)-C(2)-C(3)	110.76(19)	C(7)-C(2)-C(3)	111.2(2)
N(1)-C(2)-C(8)	98.23(18)	C(7)-C(2)-C(8)	113.6(2)
C(3)-C(2)-C(8)	113.11(19)	C(2)-C(3)-C(4)	110.7(2)
C(5)-C(4)-C(3)	111.1(3)	C(4)-C(5)-C(6)	110.3(2)
C(5)-C(6)-C(7)	110.2(2)	C(2)-C(7)-C(6)	112.5(2)
O(1)-C(8)-C(2)	106.76(18)	C(10)-C(9)-O(1)	142.2(2)
C(10)-C(9)-N(1)	105.8(2)	O(1)-C(9)-N(1)	112.0(2)
C(9)-C(10)-O(2)	141.2(2)	C(9)-C(10)-N(2)	105.8(2)
O(2)-C(10)-N(2)	113.0(2)	O(2)-C(11)-C(12)	109.6(2)
N(2)-C(12)-C(17)	110.5(2)	N(2)-C(12)-C(13)	110.06(19)
C(17)-C(12)-C(13)	110.4(2)	N(2)-C(12)-C(11)	98.99(19)
C(17)-C(12)-C(11)	113.7(2)	C(13)-C(12)-C(11)	112.8(2)
C(12)-C(13)-C(14)	111.8(2)	C(15)-C(14)-C(13)	110.8(2)
C(16)-C(15)-C(14)	110.4(2)	C(15)-C(16)-C(17)	111.4(3)
C(12)-C(17)-C(16)	111.7(2)	N(3)-C(18)-N(4)	99.77(19)
N(3)-C(18)-Pd(2)	130.29(18)	N(4)-C(18)-Pd(2)	129.88(18)
N(3)-C(19)-C(20)	110.06(19)	N(3)-C(19)-C(24)	110.15(19)
C(20)-C(19)-C(24)	110.5(2)	N(3)-C(19)-C(25)	99.4(2)
C(20)-C(19)-C(25)	114.1(2)	C(24)-C(19)-C(25)	112.1(2)
C(19)-C(20)-C(21)	111.7(2)	C(22)-C(21)-C(20)	111.4(2)

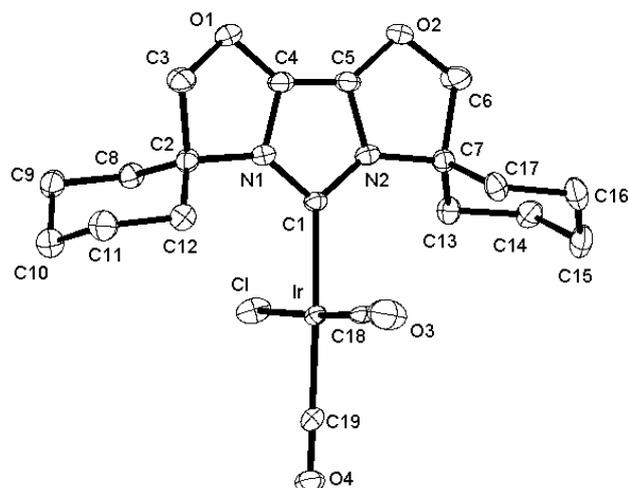
C(23)-C(22)-C(21)	109.7(2)	C(22)-C(23)-C(24)	111.4(2)
C(19)-C(24)-C(23)	111.1(2)	O(3)-C(25)-C(19)	109.6(2)
C(27)-C(26)-O(3)	141.8(2)	C(27)-C(26)-N(3)	105.4(2)
O(3)-C(26)-N(3)	112.8(2)	C(26)-C(27)-O(4)	141.5(2)
C(26)-C(27)-N(4)	106.2(2)	O(4)-C(27)-N(4)	112.3(2)
O(4)-C(28)-C(29)	107.90(18)	N(4)-C(29)-C(34)	111.36(19)
N(4)-C(29)-C(30)	109.51(18)	C(34)-C(29)-C(30)	111.2(2)
N(4)-C(29)-C(28)	98.10(19)	C(34)-C(29)-C(28)	112.85(19)
C(30)-C(29)-C(28)	113.1(2)	C(31)-C(30)-C(29)	112.8(2)
C(32)-C(31)-C(30)	110.7(2)	C(33)-C(32)-C(31)	110.8(2)
C(32)-C(33)-C(34)	111.0(2)	C(29)-C(34)-C(33)	111.1(2)
O(5)-C(35)-C(36)	106.2(4)	C(37)-C(36)-C(35)	106.5(5)
C(36)-C(37)-C(38)	105.2(4)	O(5)-C(38)-C(37)	106.2(4)
C(1)-N(1)-C(9)	114.16(19)	C(1)-N(1)-C(2)	134.96(19)
C(9)-N(1)-C(2)	110.70(19)	C(1)-N(2)-C(10)	114.4(2)
C(1)-N(2)-C(12)	134.0(2)	C(10)-N(2)-C(12)	111.61(19)
C(18)-N(3)-C(26)	114.5(2)	C(18)-N(3)-C(19)	134.1(2)
C(26)-N(3)-C(19)	111.4(2)	C(18)-N(4)-C(27)	114.1(2)
C(18)-N(4)-C(29)	134.2(2)	C(27)-N(4)-C(29)	111.4(2)
C(9)-O(1)-C(8)	104.40(17)	C(10)-O(2)-C(11)	105.79(19)
C(26)-O(3)-C(25)	106.7(2)	C(27)-O(4)-C(28)	104.70(18)
C(38)-O(5)-C(35)	104.7(4)	C(1)-Pd(1)-C(1) ^{#1}	176.58(14)
C(18) ^{#2} -Pd(2)-C(18)	177.79(18)		

10.1.8 [IBioxMe₄Ir(cod)]

Identifikations Code	4483	
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₉ ClIrN ₂ O ₂ · 0.25 C ₆ H ₁₄	
Farbe	gelb	
Formelgewicht	555.86 g · mol ⁻¹	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn, (no. 60)	
Gitterkonstante	a = 16.69220(10) Å	α = 90°.
	b = 22.1865(2) Å	β = 90°.
	c = 12.01190(10) Å	γ = 90°.
Volumen	4448.51(6) Å ³	
Z	8	
Dichte (errechnet)	1.660 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	6.138 mm ⁻¹	
F(000)	2186 e	
Kristallgröße	0.21 x 0.18 x 0.12 mm ³	
θ-Bereich für Datensammlung	4.14 to 27.50°.	
Index Bereich	-21 ≤ h ≤ 21, -28 ≤ k ≤ 28, -15 ≤ l ≤ 15	
Gesammelte Reflexe	60054	
Unabhängige Reflexe	5090 [R _{int} = 0.0759]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	4788	
Vervollständigung für θ = 27.50°	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.58 and 0.27	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5090 / 2 / 238	
Goodness-of-fit on F ²	1.146	
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0236	wR ² = 0.0688
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.0255	wR ² = 0.0705
Restelektronendichte	1.503 and -1.322 e · Å ⁻³	

Tabelle. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

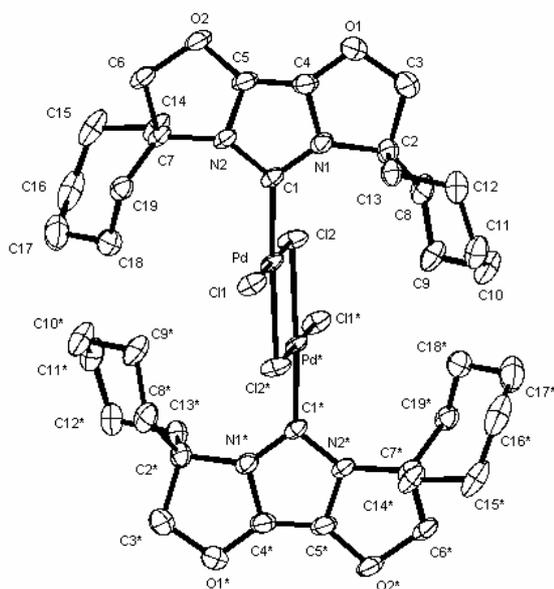
C(1)-N(1)	1.365(4)	C(1)-N(2)	1.365(4)
C(1)-Ir(1)	2.031(3)	C(2)-N(1)	1.481(4)
C(2)-C(8)	1.507(5)	C(2)-C(9)	1.523(5)
C(2)-C(3)	1.548(5)	C(3)-O(1)	1.451(5)
C(4)-C(5)	1.326(5)	C(4)-O(1)	1.362(4)
C(4)-N(1)	1.393(4)	C(5)-O(2)	1.353(4)
C(5)-N(2)	1.388(4)	C(6)-O(2)	1.460(4)
C(6)-C(7)	1.537(5)	C(7)-N(2)	1.483(4)
C(7)-C(11)	1.509(5)	C(7)-C(10)	1.522(5)
C(12)-C(13)	1.425(5)	C(12)-C(19)	1.510(5)
C(12)-Ir(1)	2.107(3)	C(13)-C(14)	1.523(5)
C(13)-Ir(1)	2.111(3)	C(14)-C(15)	1.534(5)
C(15)-C(16)	1.511(5)	C(16)-C(17)	1.392(6)
C(16)-Ir(1)	2.167(4)	C(17)-C(18)	1.515(5)
C(17)-Ir(1)	2.187(3)	C(18)-C(19)	1.532(6)
Cl(1)-Ir(1)	2.3563(8)	C(95)-C(95)*	1.27(3)
C(95)-C(96)	1.66(3)	C(96)-C(97)	1.37(3)
N(1)-C(1)-N(2)	101.7(3)	N(1)-C(1)-Ir(1)	131.4(2)
N(2)-C(1)-Ir(1)	126.7(2)	N(1)-C(2)-C(8)	114.3(3)
N(1)-C(2)-C(9)	109.3(3)	C(8)-C(2)-C(9)	111.6(3)
N(1)-C(2)-C(3)	97.7(3)	C(8)-C(2)-C(3)	112.0(3)
C(9)-C(2)-C(3)	111.3(3)	O(1)-C(3)-C(2)	106.6(3)
C(5)-C(4)-O(1)	140.3(3)	C(5)-C(4)-N(1)	106.7(3)
O(1)-C(4)-N(1)	112.9(3)	C(4)-C(5)-O(2)	140.8(3)
C(4)-C(5)-N(2)	106.4(3)	O(2)-C(5)-N(2)	112.8(3)
O(2)-C(6)-C(7)	106.3(3)	N(2)-C(7)-C(11)	113.7(3)
N(2)-C(7)-C(10)	109.3(3)	C(11)-C(7)-C(10)	111.8(3)
N(2)-C(7)-C(6)	98.1(3)	C(11)-C(7)-C(6)	112.2(3)
C(10)-C(7)-C(6)	111.0(3)	C(13)-C(12)-C(19)	125.0(3)
C(13)-C(12)-Ir(1)	70.4(2)	C(19)-C(12)-Ir(1)	111.6(2)
C(12)-C(13)-C(14)	123.6(3)	C(12)-C(13)-Ir(1)	70.11(19)
C(14)-C(13)-Ir(1)	114.7(2)	C(13)-C(14)-C(15)	111.8(3)
C(16)-C(15)-C(14)	113.3(3)	C(17)-C(16)-C(15)	125.3(4)
C(17)-C(16)-Ir(1)	72.1(2)	C(15)-C(16)-Ir(1)	109.8(2)
C(16)-C(17)-C(18)	123.1(4)	C(16)-C(17)-Ir(1)	70.6(2)
C(18)-C(17)-Ir(1)	112.2(2)	C(17)-C(18)-C(19)	112.3(3)
C(12)-C(19)-C(18)	112.9(3)	C(1)-N(1)-C(2)	137.6(3)
C(4)-N(1)-C(2)	108.6(3)	C(1)-N(2)-C(5)	112.8(3)
C(1)-N(2)-C(7)	137.8(3)	C(5)-N(2)-C(7)	108.9(3)
C(4)-O(1)-C(3)	103.9(3)	C(5)-O(2)-C(6)	104.0(3)
C(1)-Ir(1)-C(12)	92.79(13)	C(1)-Ir(1)-C(13)	95.05(13)
C(12)-Ir(1)-C(13)	39.50(14)	C(1)-Ir(1)-C(16)	158.50(15)
C(12)-Ir(1)-C(16)	97.50(14)	C(13)-Ir(1)-C(16)	81.35(14)
C(1)-Ir(1)-C(17)	164.15(14)	C(12)-Ir(1)-C(17)	81.26(14)
C(13)-Ir(1)-C(17)	89.68(14)	C(16)-Ir(1)-C(17)	37.30(15)
C(1)-Ir(1)-Cl(1)	88.61(9)	C(12)-Ir(1)-Cl(1)	159.03(10)
C(13)-Ir(1)-Cl(1)	161.09(10)	C(16)-Ir(1)-Cl(1)	88.46(10)
C(17)-Ir(1)-Cl(1)	91.80(10)	C(97)-C(96)-C(95)	100.0(18)

10.1.9 [IBioxMe₄Ir(CO)₂]

Identifikations Code	4556	
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₄ ClIrN ₂ O ₄	
Farbe	gelb	
Formelgewicht	572.05 g · mol ⁻¹	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /n, (no. 14)	
Gitterkonstante	a = 13.1029(2) Å	α = 90°.
	b = 9.5315(1) Å	β = 105.399(1)°.
	c = 16.4726(2) Å	γ = 90°.
Volumen	1983.41(4) Å ³	
Z	4	
Dichte (errechnet)	1.916 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	6.893 mm ⁻¹	
F(000)	1112 e	
Kristallgröße	0.18 x 0.10 x 0.05 mm ³	
θ-Bereich für Datensammlung	6.81 to 30.97°.	
Index Bereich	-18 ≤ h ≤ 18, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 23	
Gesammelte Reflexe	32725	
Unabhängige Reflexe	6221 [R _{int} = 0.0412]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	5445	
Vervollständigung für θ = 30.97°	98.6 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.71995 and 0.33462	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6221 / 0 / 244	
Goodness-of-fit on F ²	1.177	
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0226	wR ² = 0.0569
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.0305	wR ² = 0.0685
Restelektronendichte	1.277 and -1.165 e · Å ⁻³	

Tabelle. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

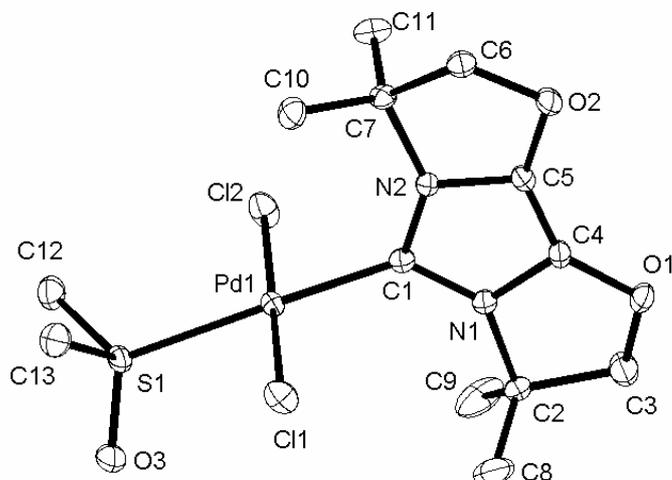
C(1)-N(1)	1.351(4)	C(1)-N(2)	1.367(3)
C(1)-Ir	2.072(3)	C(2)-N(1)	1.489(4)
C(2)-C(12)	1.518(4)	C(2)-C(8)	1.536(4)
C(2)-C(3)	1.557(4)	C(3)-O(1)	1.456(4)
C(4)-C(5)	1.348(4)	C(4)-O(1)	1.353(4)
C(4)-N(1)	1.380(4)	C(5)-O(2)	1.358(3)
C(5)-N(2)	1.387(4)	C(6)-O(2)	1.444(4)
C(6)-C(7)	1.569(4)	C(7)-N(2)	1.475(4)
C(7)-C(13)	1.521(4)	C(7)-C(17)	1.532(4)
C(8)-C(9)	1.526(4)	C(9)-C(10)	1.519(5)
C(10)-C(11)	1.520(5)	C(11)-C(12)	1.529(4)
C(13)-C(14)	1.541(4)	C(14)-C(15)	1.517(5)
C(15)-C(16)	1.521(5)	C(16)-C(17)	1.540(4)
C(18)-O(3)	1.055(4)	C(18)-Ir	1.897(4)
C(19)-O(4)	1.137(4)	C(19)-Ir	1.892(3)
Cl-Ir	2.3513(8)		
N(1)-C(1)-N(2)	102.6(2)	N(1)-C(1)-Ir	128.3(2)
N(2)-C(1)-Ir	129.1(2)	N(1)-C(2)-C(12)	112.0(2)
N(1)-C(2)-C(8)	109.6(2)	C(12)-C(2)-C(8)	111.8(2)
N(1)-C(2)-C(3)	97.6(2)	C(12)-C(2)-C(3)	113.4(2)
C(8)-C(2)-C(3)	111.6(3)	O(1)-C(3)-C(2)	106.8(2)
C(5)-C(4)-O(1)	140.5(3)	C(5)-C(4)-N(1)	106.0(3)
O(1)-C(4)-N(1)	113.5(2)	C(4)-C(5)-O(2)	140.3(3)
C(4)-C(5)-N(2)	106.4(2)	O(2)-C(5)-N(2)	113.2(3)
O(2)-C(6)-C(7)	108.7(2)	N(2)-C(7)-C(13)	113.1(2)
N(2)-C(7)-C(17)	109.4(2)	C(13)-C(7)-C(17)	110.8(3)
N(2)-C(7)-C(6)	98.9(2)	C(13)-C(7)-C(6)	111.4(2)
C(17)-C(7)-C(6)	112.7(3)	C(9)-C(8)-C(2)	111.5(2)
C(10)-C(9)-C(8)	110.4(3)	C(11)-C(10)-C(9)	111.2(3)
C(10)-C(11)-C(12)	110.7(2)	C(2)-C(12)-C(11)	111.7(3)
C(7)-C(13)-C(14)	110.8(2)	C(15)-C(14)-C(13)	110.3(2)
C(14)-C(15)-C(16)	111.8(3)	C(15)-C(16)-C(17)	111.5(3)
C(7)-C(17)-C(16)	111.6(2)	O(3)-C(18)-Ir	178.1(3)
O(4)-C(19)-Ir	178.8(3)	C(19)-Ir-C(18)	92.64(13)
C(19)-Ir-C(1)	176.73(11)	C(18)-Ir-C(1)	90.62(11)
C(19)-Ir-Cl	89.85(9)	C(18)-Ir-Cl	176.90(10)
C(1)-Ir-Cl	86.89(7)	C(1)-N(1)-C(4)	113.1(2)
C(1)-N(1)-C(2)	137.2(2)	C(4)-N(1)-C(2)	109.3(2)
C(1)-N(2)-C(5)	111.9(2)	C(1)-N(2)-C(7)	136.9(2)
C(5)-N(2)-C(7)	110.7(2)	C(4)-O(1)-C(3)	104.1(2)
C(5)-O(2)-C(6)	106.1(2)		

10.1.10 [IBiox7PdCl₂]₂

Identifikations Code	4728	
Empirische Formel	C ₃₈ H ₅₆ Cl ₄ N ₄ O ₄ Pd ₂	
Farbe	orange-rot	
Formelgewicht	987.47 g · mol ⁻¹	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n, (no. 14)	
Gitterkonstante	a = 13.2368(2) Å	α = 90.0°.
	b = 11.67480(1) Å	β = 97.3395(4)°.
	c = 13.63060(1) Å	γ = 90.0°.
Volumen	2089.17(4) Å ³	
Z	2	
Dichte (errechnet)	1.570 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1.160 mm ⁻¹	
F(000)	1008 e	
Kristallgröße	0.40 x 0.33 x 0.16 mm ³	
θ-Bereich für Datensammlung	3.48 to 31.01°.	
Index Bereich	-17 ≤ h ≤ 19, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19	
Gesammelte Reflexe	35433	
Unabhängige Reflexe	6612 [R _{int} = 0.0391]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	6088	
Vervollständigung für θ = 31.01°	99.3 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.80445 and 0.67816	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6612 / 0 / 235	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0282	wR ² = 0.0668
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.0317	wR ² = 0.0687
Restelektronendichte	1.371 and -0.692 e · Å ⁻³	

Tabelle. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

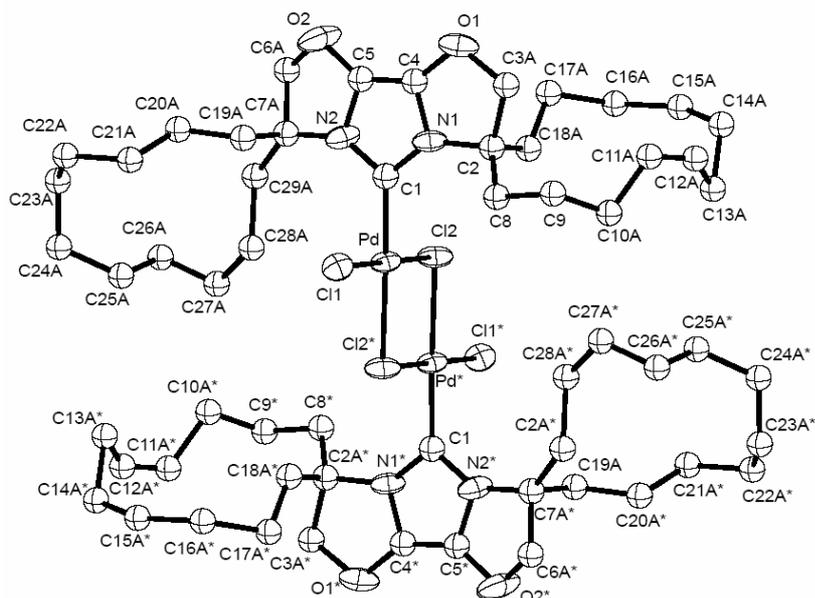
C(1)-N(1)	1.352(2)	C(1)-N(2)	1.356(2)
C(1)-Pd	1.9427(17)	C(2)-N(1)	1.490(2)
C(2)-C(8)	1.527(3)	C(2)-C(13)	1.530(3)
C(2)-C(3)	1.545(3)	C(3)-O(1)	1.460(3)
C(4)-C(5)	1.335(3)	C(4)-O(1)	1.352(3)
C(4)-N(1)	1.391(2)	C(5)-O(2)	1.358(2)
C(5)-N(2)	1.387(2)	C(6)-O(2)	1.459(3)
C(6)-C(7)	1.550(3)	C(7)-N(2)	1.491(2)
C(7)-C(19)	1.530(3)	C(7)-C(14)	1.535(3)
C(8)-C(9)	1.528(3)	C(9)-C(10)	1.530(3)
C(10)-C(11)	1.519(4)	C(11)-C(12)	1.526(4)
C(12)-C(13)	1.538(3)	C(14)-C(15)	1.528(3)
C(15)-C(16)	1.519(4)	C(16)-C(17)	1.517(4)
C(17)-C(18)	1.540(4)	C(18)-C(19)	1.525(3)
Cl(1)-Pd	2.2856(4)	Cl(2)-Pd	2.3344(4)
Cl(2)-Pd*	2.4201(4)	Pd-Cl(2)*	2.4201(4)
N(1)-C(1)-N(2)	103.53(15)	N(1)-C(1)-Pd	127.15(12)
N(2)-C(1)-Pd	129.32(14)	N(1)-C(2)-C(8)	114.09(17)
N(1)-C(2)-C(13)	107.13(14)	C(8)-C(2)-C(13)	116.06(17)
N(1)-C(2)-C(3)	97.17(15)	C(8)-C(2)-C(3)	109.49(16)
C(13)-C(2)-C(3)	111.33(18)	O(1)-C(3)-C(2)	106.60(16)
C(5)-C(4)-O(1)	140.79(18)	C(5)-C(4)-N(1)	106.41(17)
O(1)-C(4)-N(1)	112.75(17)	C(4)-C(5)-O(2)	140.28(19)
C(4)-C(5)-N(2)	106.70(16)	O(2)-C(5)-N(2)	112.91(18)
O(2)-C(6)-C(7)	106.76(14)	N(2)-C(7)-C(19)	113.50(14)
N(2)-C(7)-C(14)	106.68(14)	C(19)-C(7)-C(14)	117.18(17)
N(2)-C(7)-C(6)	97.32(15)	C(19)-C(7)-C(6)	109.31(14)
C(14)-C(7)-C(6)	111.08(15)	C(2)-C(8)-C(9)	117.74(17)
C(8)-C(9)-C(10)	113.7(2)	C(11)-C(10)-C(9)	114.92(19)
C(10)-C(11)-C(12)	115.6(2)	C(11)-C(12)-C(13)	113.44(19)
C(2)-C(13)-C(12)	115.18(16)	C(15)-C(14)-C(7)	115.68(17)
C(16)-C(15)-C(14)	113.18(19)	C(17)-C(16)-C(15)	116.6(2)
C(16)-C(17)-C(18)	115.8(2)	C(19)-C(18)-C(17)	113.75(19)
C(18)-C(19)-C(7)	117.53(17)	Pd-Cl(2)-Pd*	94.282(15)
C(1)-N(1)-C(4)	111.73(15)	C(1)-N(1)-C(2)	138.38(15)
C(4)-N(1)-C(2)	109.00(16)	C(1)-N(2)-C(5)	111.62(16)
C(1)-N(2)-C(7)	137.75(16)	C(5)-N(2)-C(7)	109.12(14)
C(4)-O(1)-C(3)	104.30(16)	C(5)-O(2)-C(6)	104.38(14)
C(1)-Pd-Cl(1)	87.93(5)	C(1)-Pd-Cl(2)	91.81(5)
Cl(1)-Pd-Cl(2)	179.734(18)	C(1)-Pd-Cl(2)*	176.90(5)
Cl(1)-Pd-Cl(2)*	94.538(15)	Cl(2)-Pd-Cl(2)*	85.718(14)

10.1.11 [IBioxMe₄PdCl₂(dmsO)]

Identifikations Code	4867	
Empirische Formel	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₃ Pd S	
Farbe	Farblos	
Formelgewicht	463.69 g · mol ⁻¹	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c, (no. 14)	
Gitterkonstante	a = 8.08610(10) Å	α = 90°.
	b = 8.94430(10) Å	β = 92.21°.
	c = 24.4326(3) Å	γ = 90°.
Volumen	1765.76(4) Å ³	
Z	4	
Dichte (errechnet)	1.744 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1.483 mm ⁻¹	
F(000)	936 e	
Kristallgröße	0.07 x 0.06 x 0.02 mm ³	
θ-Bereich für Datensammlung	2.97 to 30.06°.	
Index Bereich	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -34 ≤ l ≤ 34	
Gesammelte Reflexe	41245	
Unabhängige Reflexe	5171 [R _{int} = 0.0545]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	4571	
Vervollständigung für θ = 30.06°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Durchlässigkeit	0.97 and 0.91	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5171 / 0 / 276	
Goodness-of-fit on F ²	1.007	
Abschließende R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0235	wR ² = 0.0552
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.0300	wR ² = 0.0576
Restelektronendichte	0.686 and -0.644 e · Å ⁻³	

Tabelle. Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

C(1)-N(1)	1.349(2)	C(1)-N(2)	1.350(2)
C(1)-Pd(1)	1.9939(17)	C(2)-N(1)	1.488(2)
C(2)-C(8)	1.509(3)	C(2)-C(9)	1.516(3)
C(2)-C(3)	1.543(3)	C(3)-O(1)	1.467(2)
C(4)-C(5)	1.348(2)	C(4)-O(1)	1.348(2)
C(4)-N(1)	1.386(2)	C(5)-O(2)	1.359(2)
C(5)-N(2)	1.389(2)	C(6)-O(2)	1.465(2)
C(6)-C(7)	1.549(2)	C(7)-N(2)	1.487(2)
C(7)-C(10)	1.514(2)	C(7)-C(11)	1.523(3)
C(13)-S(1)	1.7828(19)	O(3)-S(1)	1.4797(14)
S(1)-Pd(1)	2.3477(4)	Cl(1)-Pd(1)	2.3004(4)
Cl(2)-Pd(1)	2.2859(4)		
N(1)-C(1)-N(2)	103.00(14)	N(1)-C(1)-Pd(1)	129.91(12)
N(2)-C(1)-Pd(1)	126.76(12)	N(1)-C(2)-C(8)	110.03(15)
N(1)-C(2)-C(9)	110.66(15)	C(8)-C(2)-C(9)	112.70(19)
N(1)-C(2)-C(3)	99.06(14)	C(8)-C(2)-C(3)	111.78(18)
C(9)-C(2)-C(3)	111.82(18)	O(1)-C(3)-C(2)	107.74(15)
C(5)-C(4)-O(1)	140.67(16)	C(5)-C(4)-N(1)	105.93(14)
O(1)-C(4)-N(1)	113.27(15)	C(4)-C(5)-O(2)	141.28(16)
C(4)-C(5)-N(2)	106.04(14)	O(2)-C(5)-N(2)	112.67(14)
O(2)-C(6)-C(7)	106.43(13)	N(2)-C(7)-C(10)	112.64(14)
N(2)-C(7)-C(11)	108.98(14)	C(10)-C(7)-C(11)	113.11(16)
N(2)-C(7)-C(6)	97.93(13)	C(10)-C(7)-C(6)	111.90(15)
C(11)-C(7)-C(6)	111.30(15)	C(1)-N(1)-C(4)	112.63(14)
C(1)-N(1)-C(2)	137.35(14)	C(4)-N(1)-C(2)	109.93(14)
C(1)-N(2)-C(5)	112.40(14)	C(1)-N(2)-C(7)	137.59(14)
C(5)-N(2)-C(7)	109.25(13)	C(4)-O(1)-C(3)	104.95(14)
C(5)-O(2)-C(6)	104.75(13)	O(3)-S(1)-C(12)	108.12(9)
O(3)-S(1)-C(13)	108.30(9)	C(12)-S(1)-C(13)	100.12(10)
O(3)-S(1)-Pd(1)	115.78(6)	C(12)-S(1)-Pd(1)	114.34(7)
C(13)-S(1)-Pd(1)	108.91(7)	C(1)-Pd(1)-Cl(2)	90.38(5)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	89.38(5)	Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	178.992(18)
C(1)-Pd(1)-S(1)	176.71(5)	Cl(2)-Pd(1)-S(1)	92.764(16)
Cl(1)-Pd(1)-S(1)	87.469(16)		

10.1.12 [IBiox12PdCl₂]₂

Identifikations Code	[IBiox12PdCl ₂]	
Empirische Formel	C ₆₆ H _{114.75} C ₁₄ N ₄ O ₄ Pd ₂	
Farbe	gelb	
Formelgewicht	1382.97 g · mol ⁻¹	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c, (no. 15)	
Gitterkonstante	a = 31.1890(17) Å	α = 90°.
	b = 8.7086(4) Å	β = 94.711(2)°.
	c = 23.9041(11) Å	γ = 90°.
Volumen	6470.7(5) Å ³	
Z	4	
Dichte (errechnet)	1.420 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.771 mm ⁻¹	
F(000)	2923 e	
Kristallgröße	0.08 x 0.06 x 0.08 mm ³	
θ range for data collection	2.94 to 31.50°.	
Index Bereich	-45 ≤ h ≤ 41, -10 ≤ k ≤ 12, -35 ≤ l ≤ 34	
Gesammelte Reflexe	30015	
Unabhängige Reflexe	10693 [Rint = 0.0533]	
Reflexionen mit I > 2σ(I)	6676	
Vollständigkeit zu θ = 31.50°	99.3 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Durchlässigkeit	1.0 and 0.8423	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	10693 / 0 / 340	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0820 wR ² = 0.1910	
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.1362 wR ² = 0.2211	
Restelektronendichte	3.343 and -0.961 e · Å ⁻³	

Table 31. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-N(2)	1.358(7)	C(1)-N(1)	1.362(6)
C(1)-Pd	1.944(5)	C(2)-N(1)	1.488(7)
C(2)-C(18A)	1.493(18)	C(2)-C(8)	1.529(7)
C(2)-C(3A)	1.572(12)	C(2)-C(3B)	1.578(13)
C(2)-C(18B)	1.585(13)	C(3A)-O(1)	1.585(13)
C(3B)-O(1)	1.343(14)	C(4)-C(5)	1.321(8)
C(4)-O(1)	1.360(7)	C(4)-N(1)	1.390(7)
C(5)-O(2)	1.346(7)	C(5)-N(2)	1.396(7)
C(6A)-C(6B)	0.605(19)	C(6A)-O(2)	1.445(13)
C(6A)-C(7A)	1.537(17)	C(6A)-C(7B)	1.810(19)
C(6B)-C(7A)	1.45(2)	C(6B)-O(2)	1.579(19)
C(6B)-C(7B)	1.58(2)	C(7A)-N(2)	1.380(11)
C(7A)-C(29A)	1.540(19)	C(7A)-C(29B)	1.543(17)
C(7A)-C(19A)	1.553(16)	C(7A)-C(19B)	1.948(18)
C(7B)-C(19A)	1.149(17)	C(7B)-C(29A)	1.51(2)
C(7B)-C(19B)	1.53(2)	C(7B)-C(29B)	1.64(2)
C(7B)-N(2)	1.650(14)	C(8)-C(9)	1.559(8)
C(9)-C(10A)	1.418(18)	C(9)-C(10B)	1.634(18)
C(10A)-C(11B)	1.38(2)	C(10A)-C(11A)	1.58(3)
C(10B)-C(11B)	1.57(2)	C(10B)-C(11A)	1.92(3)
C(11A)-C(12A)	1.11(3)	C(11A)-C(11B)	1.34(2)
C(11B)-C(12B)	1.32(3)	C(11B)-C(12A)	1.60(3)
C(12A)-C(13A)	1.29(3)	C(12A)-C(13B)	1.45(3)
C(12A)-C(12B)	1.59(3)	C(12A)-C(14A)	1.81(3)
C(12B)-C(13A)	1.62(4)	C(13A)-C(13B)	0.76(4)
C(13A)-C(14A)	1.55(4)	C(13B)-C(14A)	0.86(3)
C(13B)-C(14B)	1.52(4)	C(13B)-C(15A)	1.86(4)
C(14A)-C(14B)	0.96(3)	C(14A)-C(15A)	1.54(4)
C(14A)-C(15C)	1.93(3)	C(14B)-C(15A)	0.72(4)
C(14B)-C(15C)	1.28(4)	C(14B)-C(15B)	1.84(5)
C(15A)-C(15C)	0.84(3)	C(15A)-C(15B)	1.17(5)
C(15A)-C(16C)	1.46(6)	C(15A)-C(16A)	1.71(5)
C(15B)-C(16C)	0.65(6)	C(15B)-C(16A)	0.86(4)
C(15B)-C(15C)	1.36(5)	C(15B)-C(16B)	1.50(5)
C(15B)-C(17C)	1.53(5)	C(15C)-C(16A)	1.62(4)
C(15C)-C(17C)	1.80(3)	C(15C)-C(16C)	1.90(6)
C(16A)-C(16B)	1.02(3)	C(16A)-C(16C)	1.17(5)
C(16A)-C(17A)	1.66(5)	C(16A)-C(17C)	1.69(3)
C(16A)-C(17B)	1.74(3)	C(16B)-C(16C)	1.44(5)
C(16B)-C(17B)	1.51(3)	C(16B)-C(17A)	1.75(5)
C(17A)-C(17B)	0.56(4)	C(17A)-C(17C)	1.28(5)
C(17A)-C(18A)	1.52(5)	C(17A)-C(18B)	1.81(5)
C(17B)-C(18A)	1.25(2)	C(17B)-C(17C)	1.47(3)
C(17B)-C(18B)	1.54(2)	C(17C)-C(18B)	1.54(2)
C(17C)-C(18A)	1.55(3)	C(19A)-C(19B)	0.521(16)
C(19A)-C(20A)	1.544(19)	C(19A)-C(20B)	1.63(2)
C(19B)-C(20B)	1.50(3)	C(19B)-C(20A)	1.64(2)
C(20A)-C(20B)	0.78(2)	C(20A)-C(21A)	1.54(3)
C(20A)-C(21C)	1.97(3)	C(20B)-C(21A)	1.01(3)
C(20B)-C(21C)	1.25(4)	C(20B)-C(21B)	1.84(4)
C(21A)-C(21C)	0.91(3)	C(21A)-C(21B)	1.42(4)
C(21A)-C(22A)	1.61(4)	C(21B)-C(21C)	0.93(4)
C(21B)-C(22B)	1.40(5)	C(22A)-C(33B)	1.02(7)

C(22A)-C(23A)	1.60(4)	C(22A)-C(34B)	1.72(5)
C(22A)-C(34A)	1.95(5)	C(22A)-C(32B)	1.96(4)
C(22B)-C(23B)	1.77(5)	C(23A)-C(35B)	0.76(5)
C(23A)-C(35A)	1.36(4)	C(23A)-C(34B)	1.40(5)
C(23A)-C(24A)	1.50(4)	C(23A)-C(34A)	2.00(5)
C(23B)-C(24B)	1.63(5)	C(23B)-C(24A)	1.89(5)
C(23B)-C(25A)	2.01(5)	C(24A)-C(25A)	1.54(4)
C(24A)-C(35B)	1.97(6)	C(24B)-C(25B)	1.41(5)
C(24B)-C(25A)	1.60(5)	C(25A)-C(26B)	1.24(4)
C(25A)-C(25B)	1.29(4)	C(25A)-C(26A)	1.64(4)
C(25B)-C(26B)	1.31(3)	C(25B)-C(27A)	1.89(3)
C(26A)-C(26B)	0.80(3)	C(26A)-C(27A)	1.45(3)
C(26A)-C(27B)	1.60(3)	C(26B)-C(27A)	1.14(3)
C(26B)-C(27B)	1.57(3)	C(27A)-C(27B)	0.60(2)
C(27A)-C(28A)	1.51(2)	C(27A)-C(28B)	1.72(2)
C(27B)-C(28B)	1.585(19)	C(27B)-C(28A)	1.595(19)
C(28A)-C(28B)	0.596(13)	C(28A)-C(29A)	1.65(2)
C(28A)-C(29B)	1.747(19)	C(28B)-C(29B)	1.337(19)
C(28B)-C(29A)	1.39(2)	C(29A)-C(29B)	0.50(2)
C(30A)-C(30B)	0.78(3)	C(30B)-C(31A)	1.35(7)
C(30B)-C(32A)	1.64(5)	C(30B)-C(31B)	1.77(5)
C(31A)-C(31B)	1.06(7)	C(31A)-C(32B)	1.07(7)
C(31A)-C(34A)	1.82(8)	C(31A)-C(32A)	1.93(8)
C(31A)-C(33B)	1.96(10)	C(31B)-C(32B)	0.89(4)
C(31B)-C(33B)	1.24(8)	C(31B)-C(33A)	1.28(6)
C(31B)-C(34A)	1.33(5)	C(31B)-C(32A)	1.68(7)
C(31B)-C(34B)	1.77(6)	C(32A)-C(33C)	1.10(8)
C(32A)-C(33A)	1.25(6)	C(32A)-C(34A)	1.86(6)
C(32B)-C(33B)	1.04(7)	C(32B)-C(34A)	1.12(4)
C(32B)-C(34B)	1.60(5)	C(32B)-C(33A)	1.74(5)
C(33A)-C(34A)	1.06(5)	C(33A)-C(34B)	1.19(6)
C(33A)-C(35A)	1.50(5)	C(33A)-C(33C)	1.72(9)
C(33A)-C(33B)	1.83(9)	C(33A)-C(35B)	1.88(7)
C(33B)-C(34A)	1.45(8)	C(33B)-C(34B)	1.57(8)
C(34A)-C(34B)	0.61(4)	C(34A)-C(35A)	1.78(4)
C(34A)-C(35B)	1.86(5)	C(34B)-C(35B)	1.28(6)
C(34B)-C(35A)	1.32(4)	C(35A)-C(35B)	0.65(5)
Cl(1)-Pd	2.2854(13)	Cl(2)-Pd	2.3369(13)
Cl(2)-Pd*	2.4151(12)	Pd-Cl(2)*	2.4152(12)
N(2)-C(1)-N(1)	104.2(4)	N(2)-C(1)-Pd	128.6(4)
N(1)-C(1)-Pd	127.3(4)	N(1)-C(2)-C(18A)	103.7(8)
N(1)-C(2)-C(8)	111.0(4)	C(18A)-C(2)-C(8)	121.3(8)
N(1)-C(2)-C(3A)	104.1(6)	C(18A)-C(2)-C(3A)	104.0(8)
C(8)-C(2)-C(3A)	111.1(5)	N(1)-C(2)-C(3B)	90.0(6)
C(18A)-C(2)-C(3B)	113.8(9)	C(8)-C(2)-C(3B)	111.9(6)
C(3A)-C(2)-C(3B)	15.3(6)	N(1)-C(2)-C(18B)	115.7(6)
C(18A)-C(2)-C(18B)	16.4(8)	C(8)-C(2)-C(18B)	105.3(6)
C(3A)-C(2)-C(18B)	109.7(7)	C(3B)-C(2)-C(18B)	122.3(7)
C(2)-C(3A)-O(1)	99.9(7)	O(1)-C(3B)-C(2)	111.5(8)
C(5)-C(4)-O(1)	141.0(6)	C(5)-C(4)-N(1)	106.7(5)
O(1)-C(4)-N(1)	112.3(5)	C(4)-C(5)-O(2)	139.9(6)
C(4)-C(5)-N(2)	107.7(5)	O(2)-C(5)-N(2)	112.3(5)
C(6B)-C(6A)-O(2)	91(2)	C(6B)-C(6A)-C(7A)	71(2)
O(2)-C(6A)-C(7A)	101.7(9)	C(6B)-C(6A)-C(7B)	58(2)

O(2)-C(6A)-C(7B)	102.4(9)	C(7A)-C(6A)-C(7B)	12.5(6)
C(6A)-C(6B)-C(7A)	86(3)	C(6A)-C(6B)-O(2)	66(2)
C(7A)-C(6B)-O(2)	99.2(12)	C(6A)-C(6B)-C(7B)	103(3)
C(7A)-C(6B)-C(7B)	16.5(6)	O(2)-C(6B)-C(7B)	107.5(13)
N(2)-C(7A)-C(6B)	113.4(10)	N(2)-C(7A)-C(6A)	100.6(8)
C(6B)-C(7A)-C(6A)	23.1(7)	N(2)-C(7A)-C(29A)	129.4(10)
C(6B)-C(7A)-C(29A)	110.7(12)	C(6A)-C(7A)-C(29A)	110.8(10)
N(2)-C(7A)-C(29B)	113.4(10)	C(6B)-C(7A)-C(29B)	117.1(11)
C(6A)-C(7A)-C(29B)	109.2(9)	C(29A)-C(7A)-C(29B)	18.8(8)
N(2)-C(7A)-C(19A)	105.2(8)	C(6B)-C(7A)-C(19A)	87.9(11)
C(6A)-C(7A)-C(19A)	110.3(9)	C(29A)-C(7A)-C(19A)	100.0(10)
C(29B)-C(7A)-C(19A)	116.9(10)	N(2)-C(7A)-C(19B)	101.4(7)
C(6B)-C(7A)-C(19B)	99.1(11)	C(6A)-C(7A)-C(19B)	121.5(9)
C(29A)-C(7A)-C(19B)	95.0(9)	C(29B)-C(7A)-C(19B)	110.2(9)
C(19A)-C(7A)-C(19B)	11.2(6)	C(19A)-C(7B)-C(29A)	126.0(14)
C(19A)-C(7B)-C(19B)	15.5(8)	C(29A)-C(7B)-C(19B)	117.0(12)
C(19A)-C(7B)-C(6B)	98.6(13)	C(29A)-C(7B)-C(6B)	106.0(12)
C(19B)-C(7B)-C(6B)	114.1(12)	C(19A)-C(7B)-C(29B)	141.8(14)
C(29A)-C(7B)-C(29B)	17.8(8)	C(19B)-C(7B)-C(29B)	130.2(11)
C(6B)-C(7B)-C(29B)	105.2(12)	C(19A)-C(7B)-N(2)	111.6(11)
C(29A)-C(7B)-N(2)	113.5(11)	C(19B)-C(7B)-N(2)	109.7(9)
C(6B)-C(7B)-N(2)	94.3(10)	C(29B)-C(7B)-N(2)	96.1(9)
C(19A)-C(7B)-C(6A)	116.1(12)	C(29A)-C(7B)-C(6A)	99.2(11)
C(19B)-C(7B)-C(6A)	131.6(11)	C(6B)-C(7B)-C(6A)	19.1(7)
C(29B)-C(7B)-C(6A)	93.3(10)	N(2)-C(7B)-C(6A)	80.8(7)
C(2)-C(8)-C(9)	114.5(5)	C(10A)-C(9)-C(8)	120.7(9)
C(10A)-C(9)-C(10B)	14.8(9)	C(8)-C(9)-C(10B)	110.1(7)
C(11B)-C(10A)-C(9)	136.0(15)	C(11B)-C(10A)-C(11A)	53.2(11)
C(9)-C(10A)-C(11A)	107.6(14)	C(11B)-C(10B)-C(9)	108.0(11)
C(11B)-C(10B)-C(11A)	43.6(9)	C(9)-C(10B)-C(11A)	85.4(10)
C(12A)-C(11A)-C(11B)	81(2)	C(12A)-C(11A)-C(10A)	123(2)
C(11B)-C(11A)-C(10A)	55.7(12)	C(12A)-C(11A)-C(10B)	115(2)
C(11B)-C(11A)-C(10B)	54.1(11)	C(10A)-C(11A)-C(10B)	9.5(9)
C(12B)-C(11B)-C(11A)	107.2(18)	C(12B)-C(11B)-C(10A)	130.5(17)
C(11A)-C(11B)-C(10A)	71.0(14)	C(12B)-C(11B)-C(10B)	117.4(16)
C(11A)-C(11B)-C(10B)	82.3(13)	C(10A)-C(11B)-C(10B)	15.8(10)
C(12B)-C(11B)-C(12A)	65.0(15)	C(11A)-C(11B)-C(12A)	43.2(12)
C(10A)-C(11B)-C(12A)	105.4(14)	C(10B)-C(11B)-C(12A)	109.5(13)
C(11A)-C(12A)-C(13A)	127(3)	C(11A)-C(12A)-C(13B)	124(3)
C(13A)-C(12A)-C(13B)	31.4(17)	C(11A)-C(12A)-C(12B)	104(2)
C(13A)-C(12A)-C(12B)	68(2)	C(13B)-C(12A)-C(12B)	99(2)
C(11A)-C(12A)-C(11B)	55.8(16)	C(13A)-C(12A)-C(11B)	105(2)
C(13B)-C(12A)-C(11B)	133(2)	C(12B)-C(12A)-C(11B)	49.2(12)
C(11A)-C(12A)-C(14A)	127(2)	C(13A)-C(12A)-C(14A)	57.0(19)
C(13B)-C(12A)-C(14A)	28.0(13)	C(12B)-C(12A)-C(14A)	120(2)
C(11B)-C(12A)-C(14A)	160.5(19)	C(11B)-C(12B)-C(12A)	65.8(16)
C(11B)-C(12B)-C(13A)	102(2)	C(12A)-C(12B)-C(13A)	47.5(15)
C(13B)-C(13A)-C(12A)	86(4)	C(13B)-C(13A)-C(14A)	18(3)
C(12A)-C(13A)-C(14A)	78(2)	C(13B)-C(13A)-C(12B)	150(5)
C(12A)-C(13A)-C(12B)	65(2)	C(14A)-C(13A)-C(12B)	136(2)
C(13A)-C(13B)-C(14A)	145(6)	C(13A)-C(13B)-C(12A)	63(4)
C(14A)-C(13B)-C(12A)	100(3)	C(13A)-C(13B)-C(14B)	171(5)
C(14A)-C(13B)-C(14B)	36(2)	C(12A)-C(13B)-C(14B)	125(3)
C(13A)-C(13B)-C(15A)	160(5)	C(14A)-C(13B)-C(15A)	55(3)
C(12A)-C(13B)-C(15A)	125(2)	C(14B)-C(13B)-C(15A)	21.5(14)

C(13B)-C(14A)-C(14B)	113(4)	C(13B)-C(14A)-C(15A)	98(3)
C(14B)-C(14A)-C(15A)	20(2)	C(13B)-C(14A)-C(13A)	16(3)
C(14B)-C(14A)-C(13A)	129(3)	C(15A)-C(14A)-C(13A)	114(2)
C(13B)-C(14A)-C(12A)	52(3)	C(14B)-C(14A)-C(12A)	143(3)
C(15A)-C(14A)-C(12A)	123(2)	C(13A)-C(14A)-C(12A)	44.6(14)
C(13B)-C(14A)-C(15C)	108(3)	C(14B)-C(14A)-C(15C)	36(2)
C(15A)-C(14A)-C(15C)	24.9(12)	C(13A)-C(14A)-C(15C)	122.6(19)
C(12A)-C(14A)-C(15C)	110.7(15)	C(15A)-C(14B)-C(14A)	133(6)
C(15A)-C(14B)-C(15C)	38(3)	C(14A)-C(14B)-C(15C)	119(3)
C(15A)-C(14B)-C(13B)	108(5)	C(14A)-C(14B)-C(13B)	31(2)
C(15C)-C(14B)-C(13B)	114(2)	C(15A)-C(14B)-C(15B)	15(4)
C(14A)-C(14B)-C(15B)	120(3)	C(15C)-C(14B)-C(15B)	47(2)
C(13B)-C(14B)-C(15B)	93(2)	C(14B)-C(15A)-C(15C)	110(6)
C(14B)-C(15A)-C(15B)	156(6)	C(15C)-C(15A)-C(15B)	83(4)
C(14B)-C(15A)-C(16C)	139(6)	C(15C)-C(15A)-C(16C)	108(5)
C(15B)-C(15A)-C(16C)	26(3)	C(14B)-C(15A)-C(14A)	27(3)
C(15C)-C(15A)-C(14A)	105(4)	C(15B)-C(15A)-C(14A)	131(3)
C(16C)-C(15A)-C(14A)	126(3)	C(14B)-C(15A)-C(16A)	177(5)
C(15C)-C(15A)-C(16A)	70(3)	C(15B)-C(15A)-C(16A)	27(2)
C(16C)-C(15A)-C(16A)	42(2)	C(14A)-C(15A)-C(16A)	156(3)
C(14B)-C(15A)-C(13B)	51(4)	C(15C)-C(15A)-C(13B)	115(3)
C(15B)-C(15A)-C(13B)	105(3)	C(16C)-C(15A)-C(13B)	100(3)
C(14A)-C(15A)-C(13B)	27.2(11)	C(16A)-C(15A)-C(13B)	132(2)
C(16C)-C(15B)-C(16A)	101(8)	C(16C)-C(15B)-C(15A)	104(8)
C(16A)-C(15B)-C(15A)	114(5)	C(16C)-C(15B)-C(15C)	140(8)
C(16A)-C(15B)-C(15C)	91(5)	C(15A)-C(15B)-C(15C)	38(2)
C(16C)-C(15B)-C(16B)	72(7)	C(16A)-C(15B)-C(16B)	41(3)
C(15A)-C(15B)-C(16B)	149(4)	C(15C)-C(15B)-C(16B)	132(4)
C(16C)-C(15B)-C(17C)	141(8)	C(16A)-C(15B)-C(17C)	85(4)
C(15A)-C(15B)-C(17C)	108(4)	C(15C)-C(15B)-C(17C)	77(3)
C(16B)-C(15B)-C(17C)	90(3)	C(16C)-C(15B)-C(14B)	100(8)
C(16A)-C(15B)-C(14B)	123(5)	C(15A)-C(15B)-C(14B)	9(2)
C(15C)-C(15B)-C(14B)	44(2)	C(16B)-C(15B)-C(14B)	156(3)
C(17C)-C(15B)-C(14B)	108(3)	C(15A)-C(15C)-C(14B)	32(3)
C(15A)-C(15C)-C(15B)	59(3)	C(14B)-C(15C)-C(15B)	89(3)
C(15A)-C(15C)-C(16A)	81(3)	C(14B)-C(15C)-C(16A)	113(3)
C(15B)-C(15C)-C(16A)	31.9(19)	C(15A)-C(15C)-C(17C)	107(3)
C(14B)-C(15C)-C(17C)	125(2)	C(15B)-C(15C)-C(17C)	56(2)
C(16A)-C(15C)-C(17C)	58.8(13)	C(15A)-C(15C)-C(16C)	47(3)
C(14B)-C(15C)-C(16C)	78(3)	C(15B)-C(15C)-C(16C)	13(3)
C(16A)-C(15C)-C(16C)	37.7(18)	C(17C)-C(15C)-C(16C)	68.2(18)
C(15A)-C(15C)-C(14A)	50(3)	C(14B)-C(15C)-C(14A)	25.8(16)
C(15B)-C(15C)-C(14A)	96(3)	C(16A)-C(15C)-C(14A)	126.2(19)
C(17C)-C(15C)-C(14A)	109.9(16)	C(16C)-C(15C)-C(14A)	88(2)
C(15B)-C(16A)-C(16B)	105(5)	C(15B)-C(16A)-C(16C)	33(4)
C(16B)-C(16A)-C(16C)	82(3)	C(15B)-C(16A)-C(15C)	57(4)
C(16B)-C(16A)-C(15C)	161(3)	C(16C)-C(16A)-C(15C)	84(3)
C(15B)-C(16A)-C(17A)	107(4)	C(16B)-C(16A)-C(17A)	77(2)
C(16C)-C(16A)-C(17A)	125(3)	C(15C)-C(16A)-C(17A)	100(2)
C(15B)-C(16A)-C(17C)	65(4)	C(16B)-C(16A)-C(17C)	101(2)
C(16C)-C(16A)-C(17C)	91(3)	C(15C)-C(16A)-C(17C)	65.8(15)
C(17A)-C(16A)-C(17C)	45.1(18)	C(15B)-C(16A)-C(15A)	39(4)
C(16B)-C(16A)-C(15A)	139(3)	C(16C)-C(16A)-C(15A)	57(3)
C(15C)-C(16A)-C(15A)	29.1(12)	C(17A)-C(16A)-C(15A)	123(2)
C(17C)-C(16A)-C(15A)	80.6(17)	C(15B)-C(16A)-C(17B)	104(4)

C(16B)-C(16A)-C(17B)	59.9(19)	C(16C)-C(16A)-C(17B)	111(3)
C(15C)-C(16A)-C(17B)	113.9(17)	C(17A)-C(16A)-C(17B)	18.7(15)
C(17C)-C(16A)-C(17B)	50.7(11)	C(15A)-C(16A)-C(17B)	131(2)
C(16A)-C(16B)-C(16C)	53(3)	C(16A)-C(16B)-C(15B)	33(2)
C(16C)-C(16B)-C(15B)	25(2)	C(16A)-C(16B)-C(17B)	84(2)
C(16C)-C(16B)-C(17B)	110(3)	C(15B)-C(16B)-C(17B)	89(2)
C(16A)-C(16B)-C(17A)	68(2)	C(16C)-C(16B)-C(17A)	104(3)
C(15B)-C(16B)-C(17A)	80(2)	C(17B)-C(16B)-C(17A)	17.8(15)
C(15B)-C(16C)-C(16A)	46(6)	C(15B)-C(16C)-C(16B)	82(7)
C(16A)-C(16C)-C(16B)	45(2)	C(15B)-C(16C)-C(15A)	51(6)
C(16A)-C(16C)-C(15A)	80(4)	C(16B)-C(16C)-C(15A)	125(4)
C(15B)-C(16C)-C(15C)	27(6)	C(16A)-C(16C)-C(15C)	58(3)
C(16B)-C(16C)-C(15C)	102(3)	C(15A)-C(16C)-C(15C)	24.9(17)
C(17B)-C(17A)-C(17C)	98(6)	C(17B)-C(17A)-C(18A)	51(5)
C(17C)-C(17A)-C(18A)	67(2)	C(17B)-C(17A)-C(16A)	88(6)
C(17C)-C(17A)-C(16A)	68(2)	C(18A)-C(17A)-C(16A)	111(3)
C(17B)-C(17A)-C(16B)	56(5)	C(17C)-C(17A)-C(16B)	88(3)
C(18A)-C(17A)-C(16B)	96(3)	C(16A)-C(17A)-C(16B)	34.8(14)
C(17B)-C(17A)-C(18B)	53(5)	C(17C)-C(17A)-C(18B)	57(2)
C(18A)-C(17A)-C(18B)	11.7(9)	C(16A)-C(17A)-C(18B)	100(2)
C(16B)-C(17A)-C(18B)	89(2)	C(17A)-C(17B)-C(18A)	109(6)
C(17A)-C(17B)-C(17C)	60(5)	C(18A)-C(17B)-C(17C)	69.3(13)
C(17A)-C(17B)-C(16B)	106(5)	C(18A)-C(17B)-C(16B)	122.9(17)
C(17C)-C(17B)-C(16B)	91.7(15)	C(17A)-C(17B)-C(18B)	111(6)
C(18A)-C(17B)-C(18B)	14.1(10)	C(17C)-C(17B)-C(18B)	61.8(11)
C(16B)-C(17B)-C(18B)	109.8(14)	C(17A)-C(17B)-C(16A)	73(5)
C(18A)-C(17B)-C(16A)	122.5(16)	C(17C)-C(17B)-C(16A)	62.9(13)
C(16B)-C(17B)-C(16A)	35.9(11)	C(18B)-C(17B)-C(16A)	109.2(13)
C(17A)-C(17C)-C(17B)	22(2)	C(17A)-C(17C)-C(15B)	95(3)
C(17B)-C(17C)-C(15B)	90(2)	C(17A)-C(17C)-C(18B)	79(2)
C(17B)-C(17C)-C(18B)	61.3(11)	C(15B)-C(17C)-C(18B)	110(2)
C(17A)-C(17C)-C(18A)	64(2)	C(17B)-C(17C)-C(18A)	48.6(10)
C(15B)-C(17C)-C(18A)	116(2)	C(18B)-C(17C)-C(18A)	16.6(8)
C(17A)-C(17C)-C(16A)	67(2)	C(17B)-C(17C)-C(16A)	66.4(13)
C(15B)-C(17C)-C(16A)	30.4(16)	C(18B)-C(17C)-C(16A)	111.5(16)
C(18A)-C(17C)-C(16A)	108.2(16)	C(17A)-C(17C)-C(15C)	108(3)
C(17B)-C(17C)-C(15C)	118.8(16)	C(15B)-C(17C)-C(15C)	47(2)
C(18B)-C(17C)-C(15C)	156.1(17)	C(18A)-C(17C)-C(15C)	162.9(17)
C(16A)-C(17C)-C(15C)	55.4(13)	C(17B)-C(18A)-C(2)	139.0(16)
C(17B)-C(18A)-C(17A)	20.4(18)	C(2)-C(18A)-C(17A)	124(2)
C(17B)-C(18A)-C(17C)	62.1(13)	C(2)-C(18A)-C(17C)	113.8(13)
C(17A)-C(18A)-C(17C)	49.4(18)	C(17B)-C(18B)-C(17C)	56.9(11)
C(17B)-C(18B)-C(2)	110.5(10)	C(17C)-C(18B)-C(2)	109.3(11)
C(17B)-C(18B)-C(17A)	16.7(15)	C(17C)-C(18B)-C(17A)	44.1(16)
C(2)-C(18B)-C(17A)	102.6(16)	C(19B)-C(19A)-C(7B)	128(3)
C(19B)-C(19A)-C(20A)	92(2)	C(7B)-C(19A)-C(20A)	105.1(12)
C(19B)-C(19A)-C(7A)	133(3)	C(7B)-C(19A)-C(7A)	8.9(8)
C(20A)-C(19A)-C(7A)	110.5(10)	C(19B)-C(19A)-C(20B)	66(2)
C(7B)-C(19A)-C(20B)	130.0(13)	C(20A)-C(19A)-C(20B)	28.3(8)
C(7A)-C(19A)-C(20B)	136.9(12)	C(19A)-C(19B)-C(20B)	95(3)
C(19A)-C(19B)-C(7B)	36(2)	C(20B)-C(19B)-C(7B)	113.4(14)
C(19A)-C(19B)-C(20A)	70(2)	C(20B)-C(19B)-C(20A)	28.3(9)
C(7B)-C(19B)-C(20A)	85.3(11)	C(19A)-C(19B)-C(7A)	36(2)
C(20B)-C(19B)-C(7A)	118.0(13)	C(7B)-C(19B)-C(7A)	5.8(7)
C(20A)-C(19B)-C(7A)	89.8(10)	C(20B)-C(20A)-C(21A)	36(2)

C(20B)-C(20A)-C(19A)	82(2)	C(21A)-C(20A)-C(19A)	116.4(16)
C(20B)-C(20A)-C(19B)	65(2)	C(21A)-C(20A)-C(19B)	98.4(16)
C(19A)-C(20A)-C(19B)	18.5(6)	C(20B)-C(20A)-C(21C)	18(2)
C(21A)-C(20A)-C(21C)	26.8(13)	C(19A)-C(20A)-C(21C)	97.4(13)
C(19B)-C(20A)-C(21C)	82.0(13)	C(20A)-C(20B)-C(21A)	118(3)
C(20A)-C(20B)-C(21C)	150(3)	C(21A)-C(20B)-C(21C)	46(2)
C(20A)-C(20B)-C(19B)	86(2)	C(21A)-C(20B)-C(19B)	147(3)
C(21C)-C(20B)-C(19B)	120(2)	C(20A)-C(20B)-C(19A)	70(2)
C(21A)-C(20B)-C(19A)	164(3)	C(21C)-C(20B)-C(19A)	133(2)
C(19B)-C(20B)-C(19A)	18.6(7)	C(20A)-C(20B)-C(21B)	167(3)
C(21A)-C(20B)-C(21B)	50(2)	C(21C)-C(20B)-C(21B)	27.3(17)
C(19B)-C(20B)-C(21B)	103.1(17)	C(19A)-C(20B)-C(21B)	120.9(17)
C(21C)-C(21A)-C(20B)	81(3)	C(21C)-C(21A)-C(21B)	40(3)
C(20B)-C(21A)-C(21B)	97(3)	C(21C)-C(21A)-C(20A)	104(3)
C(20B)-C(21A)-C(20A)	26.6(16)	C(21B)-C(21A)-C(20A)	123(3)
C(21C)-C(21A)-C(22A)	127(4)	C(20B)-C(21A)-C(22A)	137(3)
C(21B)-C(21A)-C(22A)	126(3)	C(20A)-C(21A)-C(22A)	111(2)
C(21C)-C(21B)-C(22B)	141(4)	C(21C)-C(21B)-C(21A)	39(3)
C(22B)-C(21B)-C(21A)	102(3)	C(21C)-C(21B)-C(20B)	38(3)
C(22B)-C(21B)-C(20B)	114(3)	C(21A)-C(21B)-C(20B)	33.2(14)
C(21A)-C(21C)-C(21B)	101(4)	C(21A)-C(21C)-C(20B)	53(3)
C(21B)-C(21C)-C(20B)	114(4)	C(21A)-C(21C)-C(20A)	50(3)
C(21B)-C(21C)-C(20A)	124(3)	C(20B)-C(21C)-C(20A)	11.3(13)
C(33B)-C(22A)-C(23A)	112(5)	C(33B)-C(22A)-C(21A)	112(5)
C(23A)-C(22A)-C(21A)	119(3)	C(33B)-C(22A)-C(34B)	64(5)
C(23A)-C(22A)-C(34B)	50(2)	C(21A)-C(22A)-C(34B)	151(3)
C(33B)-C(22A)-C(34A)	46(4)	C(23A)-C(22A)-C(34A)	67.7(19)
C(21A)-C(22A)-C(34A)	148(2)	C(34B)-C(22A)-C(34A)	17.8(15)
C(33B)-C(22A)-C(32B)	18(4)	C(23A)-C(22A)-C(32B)	101(2)
C(21A)-C(22A)-C(32B)	130(2)	C(34B)-C(22A)-C(32B)	51.2(17)
C(34A)-C(22A)-C(32B)	33.4(12)	C(21B)-C(22B)-C(23B)	110(3)
C(35B)-C(23A)-C(35A)	16(4)	C(35B)-C(23A)-C(34B)	65(4)
C(35A)-C(23A)-C(34B)	57(2)	C(35B)-C(23A)-C(24A)	118(6)
C(35A)-C(23A)-C(24A)	132(3)	C(34B)-C(23A)-C(24A)	144(3)
C(35B)-C(23A)-C(22A)	129(5)	C(35A)-C(23A)-C(22A)	115(3)
C(34B)-C(23A)-C(22A)	70(2)	C(24A)-C(23A)-C(22A)	113(3)
C(35B)-C(23A)-C(34A)	69(4)	C(35A)-C(23A)-C(34A)	60.4(18)
C(34B)-C(23A)-C(34A)	5(2)	C(24A)-C(23A)-C(34A)	146(3)
C(22A)-C(23A)-C(34A)	64.6(19)	C(24B)-C(23B)-C(22B)	103(3)
C(24B)-C(23B)-C(24A)	83(3)	C(22B)-C(23B)-C(24A)	165(3)
C(24B)-C(23B)-C(25A)	51(2)	C(22B)-C(23B)-C(25A)	128(2)
C(24A)-C(23B)-C(25A)	46.4(15)	C(23A)-C(24A)-C(25A)	116(3)
C(23A)-C(24A)-C(23B)	93(3)	C(25A)-C(24A)-C(23B)	71(2)
C(23A)-C(24A)-C(35B)	20.1(18)	C(25A)-C(24A)-C(35B)	119(3)
C(23B)-C(24A)-C(35B)	113(3)	C(25B)-C(24B)-C(25A)	50(2)
C(25B)-C(24B)-C(23B)	110(4)	C(25A)-C(24B)-C(23B)	77(3)
C(26B)-C(25A)-C(25B)	62(2)	C(26B)-C(25A)-C(24A)	144(3)
C(25B)-C(25A)-C(24A)	154(3)	C(26B)-C(25A)-C(24B)	120(3)
C(25B)-C(25A)-C(24B)	58(2)	C(24A)-C(25A)-C(24B)	97(3)
C(26B)-C(25A)-C(26A)	28.4(17)	C(25B)-C(25A)-C(26A)	91(3)
C(24A)-C(25A)-C(26A)	115(3)	C(24B)-C(25A)-C(26A)	148(3)
C(26B)-C(25A)-C(23B)	143(3)	C(25B)-C(25A)-C(23B)	96(2)
C(24A)-C(25A)-C(23B)	63(2)	C(24B)-C(25A)-C(23B)	52(2)
C(26A)-C(25A)-C(23B)	149(2)	C(25A)-C(25B)-C(26B)	57(2)
C(25A)-C(25B)-C(24B)	72(3)	C(26B)-C(25B)-C(24B)	129(3)

C(25A)-C(25B)-C(27A)	93(2)	C(26B)-C(25B)-C(27A)	36.3(14)
C(24B)-C(25B)-C(27A)	165(3)	C(26B)-C(26A)-C(27A)	52(3)
C(26B)-C(26A)-C(27B)	73(3)	C(27A)-C(26A)-C(27B)	22.0(9)
C(26B)-C(26A)-C(25A)	47(3)	C(27A)-C(26A)-C(25A)	98(2)
C(27B)-C(26A)-C(25A)	120(2)	C(26A)-C(26B)-C(27A)	95(4)
C(26A)-C(26B)-C(25A)	104(4)	C(27A)-C(26B)-C(25A)	159(3)
C(26A)-C(26B)-C(25B)	164(4)	C(27A)-C(26B)-C(25B)	101(3)
C(25A)-C(26B)-C(25B)	60(2)	C(26A)-C(26B)-C(27B)	77(3)
C(27A)-C(26B)-C(27B)	17.9(13)	C(25A)-C(26B)-C(27B)	169(3)
C(25B)-C(26B)-C(27B)	118(2)	C(27B)-C(27A)-C(26B)	126(4)
C(27B)-C(27A)-C(26A)	93(3)	C(26B)-C(27A)-C(26A)	33.5(16)
C(27B)-C(27A)-C(28A)	87(3)	C(26B)-C(27A)-C(28A)	107(2)
C(26A)-C(27A)-C(28A)	113.9(16)	C(27B)-C(27A)-C(28B)	67(3)
C(26B)-C(27A)-C(28B)	121.1(19)	C(26A)-C(27A)-C(28B)	116.1(16)
C(28A)-C(27A)-C(28B)	20.0(6)	C(27B)-C(27A)-C(25B)	168(3)
C(26B)-C(27A)-C(25B)	43.0(18)	C(26A)-C(27A)-C(25B)	76.5(16)
C(28A)-C(27A)-C(25B)	91.5(13)	C(28B)-C(27A)-C(25B)	111.5(13)
C(27A)-C(27B)-C(26B)	36(3)	C(27A)-C(27B)-C(28B)	92(3)
C(26B)-C(27B)-C(28B)	104.8(14)	C(27A)-C(27B)-C(28A)	71(3)
C(26B)-C(27B)-C(28A)	85.2(14)	C(28B)-C(27B)-C(28A)	21.6(5)
C(27A)-C(27B)-C(26A)	65(3)	C(26B)-C(27B)-C(26A)	29.3(11)
C(28B)-C(27B)-C(26A)	115.2(14)	C(28A)-C(27B)-C(26A)	101.8(14)
C(28B)-C(28A)-C(27A)	100(2)	C(28B)-C(28A)-C(27B)	78.3(18)
C(27A)-C(28A)-C(27B)	22.1(8)	C(28B)-C(28A)-C(29A)	54.8(18)
C(27A)-C(28A)-C(29A)	114.1(12)	C(27B)-C(28A)-C(29A)	98.4(11)
C(28B)-C(28A)-C(29B)	38.9(17)	C(27A)-C(28A)-C(29B)	116.5(12)
C(27B)-C(28A)-C(29B)	96.8(10)	C(29A)-C(28A)-C(29B)	16.7(7)
C(28A)-C(28B)-C(29B)	125(2)	C(28A)-C(28B)-C(29A)	105(2)
C(29B)-C(28B)-C(29A)	21.2(9)	C(28A)-C(28B)-C(27B)	80.1(18)
C(29B)-C(28B)-C(27B)	117.5(12)	C(29A)-C(28B)-C(27B)	110.9(12)
C(28A)-C(28B)-C(27A)	59.8(18)	C(29B)-C(28B)-C(27A)	129.9(12)
C(29A)-C(28B)-C(27A)	116.6(12)	C(27B)-C(28B)-C(27A)	20.5(7)
C(29B)-C(29A)-C(28B)	73(3)	C(29B)-C(29A)-C(7B)	96(3)
C(28B)-C(29A)-C(7B)	118.5(14)	C(29B)-C(29A)-C(7A)	81(3)
C(28B)-C(29A)-C(7A)	120.3(13)	C(7B)-C(29A)-C(7A)	17.1(6)
C(29B)-C(29A)-C(28A)	93(3)	C(28B)-C(29A)-C(28A)	20.5(6)
C(7B)-C(29A)-C(28A)	111.5(12)	C(7A)-C(29A)-C(28A)	119.7(12)
C(29A)-C(29B)-C(28B)	86(3)	C(29A)-C(29B)-C(7A)	80(3)
C(28B)-C(29B)-C(7A)	124.0(12)	C(29A)-C(29B)-C(7B)	66(3)
C(28B)-C(29B)-C(7B)	113.3(12)	C(7A)-C(29B)-C(7B)	16.0(6)
C(29A)-C(29B)-C(28A)	70(3)	C(28B)-C(29B)-C(28A)	16.3(7)
C(7A)-C(29B)-C(28A)	113.7(11)	C(7B)-C(29B)-C(28A)	100.7(10)
C(30A)-C(30B)-C(31A)	157(4)	C(30A)-C(30B)-C(32A)	117(3)
C(31A)-C(30B)-C(32A)	80(3)	C(30A)-C(30B)-C(31B)	166(3)
C(31A)-C(30B)-C(31B)	36(3)	C(32A)-C(30B)-C(31B)	59(2)
C(31B)-C(31A)-C(32B)	50(4)	C(31B)-C(31A)-C(30B)	94(6)
C(32B)-C(31A)-C(30B)	143(7)	C(31B)-C(31A)-C(34A)	46(4)
C(32B)-C(31A)-C(34A)	35(3)	C(30B)-C(31A)-C(34A)	116(4)
C(31B)-C(31A)-C(32A)	60(4)	C(32B)-C(31A)-C(32A)	92(5)
C(30B)-C(31A)-C(32A)	57(3)	C(34A)-C(31A)-C(32A)	59(3)
C(31B)-C(31A)-C(33B)	35(4)	C(32B)-C(31A)-C(33B)	21(3)
C(30B)-C(31A)-C(33B)	128(5)	C(34A)-C(31A)-C(33B)	45(3)
C(32A)-C(31A)-C(33B)	90(4)	C(32B)-C(31B)-C(31A)	66(5)
C(32B)-C(31B)-C(33B)	55(4)	C(31A)-C(31B)-C(33B)	116(7)
C(32B)-C(31B)-C(33A)	105(5)	C(31A)-C(31B)-C(33A)	125(6)

C(33B)-C(31B)-C(33A)	93(5)	C(32B)-C(31B)-C(34A)	57(3)
C(31A)-C(31B)-C(34A)	99(5)	C(33B)-C(31B)-C(34A)	69(4)
C(33A)-C(31B)-C(34A)	48(3)	C(32B)-C(31B)-C(32A)	117(5)
C(31A)-C(31B)-C(32A)	86(5)	C(33B)-C(31B)-C(32A)	140(5)
C(33A)-C(31B)-C(32A)	48(3)	C(34A)-C(31B)-C(32A)	75(3)
C(32B)-C(31B)-C(34B)	65(4)	C(31A)-C(31B)-C(34B)	114(5)
C(33B)-C(31B)-C(34B)	60(4)	C(33A)-C(31B)-C(34B)	42(3)
C(34A)-C(31B)-C(34B)	16(2)	C(32A)-C(31B)-C(34B)	81(3)
C(32B)-C(31B)-C(30B)	114(4)	C(31A)-C(31B)-C(30B)	49(4)
C(33B)-C(31B)-C(30B)	162(5)	C(33A)-C(31B)-C(30B)	104(4)
C(34A)-C(31B)-C(30B)	120(3)	C(32A)-C(31B)-C(30B)	57(2)
C(34B)-C(31B)-C(30B)	132(3)	C(33C)-C(32A)-C(33A)	94(6)
C(33C)-C(32A)-C(30B)	151(6)	C(33A)-C(32A)-C(30B)	113(4)
C(33C)-C(32A)-C(31B)	139(6)	C(33A)-C(32A)-C(31B)	49(3)
C(30B)-C(32A)-C(31B)	65(3)	C(33C)-C(32A)-C(34A)	96(5)
C(33A)-C(32A)-C(34A)	33(3)	C(30B)-C(32A)-C(34A)	101(3)
C(31B)-C(32A)-C(34A)	44(2)	C(33C)-C(32A)-C(31A)	142(6)
C(33A)-C(32A)-C(31A)	78(4)	C(30B)-C(32A)-C(31A)	44(2)
C(31B)-C(32A)-C(31A)	33(2)	C(34A)-C(32A)-C(31A)	57(3)
C(31B)-C(32B)-C(33B)	80(5)	C(31B)-C(32B)-C(31A)	65(4)
C(33B)-C(32B)-C(31A)	137(6)	C(31B)-C(32B)-C(34A)	81(4)
C(33B)-C(32B)-C(34A)	84(5)	C(31A)-C(32B)-C(34A)	112(5)
C(31B)-C(32B)-C(34B)	85(4)	C(33B)-C(32B)-C(34B)	69(4)
C(31A)-C(32B)-C(34B)	128(5)	C(34A)-C(32B)-C(34B)	16(2)
C(31B)-C(32B)-C(33A)	46(3)	C(33B)-C(32B)-C(33A)	78(4)
C(31A)-C(32B)-C(33A)	92(4)	C(34A)-C(32B)-C(33A)	36(2)
C(34B)-C(32B)-C(33A)	42(2)	C(31B)-C(32B)-C(22A)	92(4)
C(33B)-C(32B)-C(22A)	18(4)	C(31A)-C(32B)-C(22A)	154(5)
C(34A)-C(32B)-C(22A)	73(2)	C(34B)-C(32B)-C(22A)	56.8(18)
C(33A)-C(32B)-C(22A)	77(2)	C(34A)-C(33A)-C(34B)	31(3)
C(34A)-C(33A)-C(32A)	106(5)	C(34B)-C(33A)-C(32A)	132(5)
C(34A)-C(33A)-C(31B)	68(4)	C(34B)-C(33A)-C(31B)	91(4)
C(32A)-C(33A)-C(31B)	83(4)	C(34A)-C(33A)-C(35A)	86(4)
C(34B)-C(33A)-C(35A)	57(3)	C(32A)-C(33A)-C(35A)	129(5)
C(31B)-C(33A)-C(35A)	145(5)	C(34A)-C(33A)-C(33C)	107(5)
C(34B)-C(33A)-C(33C)	113(5)	C(32A)-C(33A)-C(33C)	40(3)
C(31B)-C(33A)-C(33C)	120(5)	C(35A)-C(33A)-C(33C)	90(4)
C(34A)-C(33A)-C(32B)	38(3)	C(34B)-C(33A)-C(32B)	63(3)
C(32A)-C(33A)-C(32B)	95(4)	C(31B)-C(33A)-C(32B)	30(2)
C(35A)-C(33A)-C(32B)	120(3)	C(33C)-C(33A)-C(32B)	120(4)
C(34A)-C(33A)-C(33B)	52(3)	C(34B)-C(33A)-C(33B)	58(4)
C(32A)-C(33A)-C(33B)	124(5)	C(31B)-C(33A)-C(33B)	43(3)
C(35A)-C(33A)-C(33B)	102(4)	C(33C)-C(33A)-C(33B)	154(5)
C(32B)-C(33A)-C(33B)	34(2)	C(34A)-C(33A)-C(35B)	73(4)
C(34B)-C(33A)-C(35B)	42(3)	C(32A)-C(33A)-C(35B)	144(5)
C(31B)-C(33A)-C(35B)	126(4)	C(35A)-C(33A)-C(35B)	18.1(19)
C(33C)-C(33A)-C(35B)	105(4)	C(32B)-C(33A)-C(35B)	103(3)
C(33B)-C(33A)-C(35B)	84(3)	C(22A)-C(33B)-C(32B)	144(8)
C(22A)-C(33B)-C(31B)	149(8)	C(32B)-C(33B)-C(31B)	45(4)
C(22A)-C(33B)-C(34A)	103(6)	C(32B)-C(33B)-C(34A)	51(4)
C(31B)-C(33B)-C(34A)	58(4)	C(22A)-C(33B)-C(34B)	80(5)
C(32B)-C(33B)-C(34B)	73(5)	C(31B)-C(33B)-C(34B)	77(5)
C(34A)-C(33B)-C(34B)	23(2)	C(22A)-C(33B)-C(33A)	105(6)
C(32B)-C(33B)-C(33A)	68(4)	C(31B)-C(33B)-C(33A)	44(3)
C(34A)-C(33B)-C(33A)	35(2)	C(34B)-C(33B)-C(33A)	40(3)

C(22A)-C(33B)-C(31A)	165(7)	C(32B)-C(33B)-C(31A)	22(3)
C(31B)-C(33B)-C(31A)	29(3)	C(34A)-C(33B)-C(31A)	63(4)
C(34B)-C(33B)-C(31A)	85(4)	C(33A)-C(33B)-C(31A)	66(4)
C(32A)-C(33C)-C(33A)	47(4)	C(34B)-C(34A)-C(33A)	87(6)
C(34B)-C(34A)-C(32B)	133(7)	C(33A)-C(34A)-C(32B)	106(4)
C(34B)-C(34A)-C(31B)	128(7)	C(33A)-C(34A)-C(31B)	64(3)
C(32B)-C(34A)-C(31B)	42(2)	C(34B)-C(34A)-C(33B)	90(6)
C(33A)-C(34A)-C(33B)	93(4)	C(32B)-C(34A)-C(33B)	46(3)
C(31B)-C(34A)-C(33B)	53(4)	C(34B)-C(34A)-C(35A)	35(5)
C(33A)-C(34A)-C(35A)	57(3)	C(32B)-C(34A)-C(35A)	150(3)
C(31B)-C(34A)-C(35A)	117(3)	C(33B)-C(34A)-C(35A)	107(4)
C(34B)-C(34A)-C(31A)	161(7)	C(33A)-C(34A)-C(31A)	88(4)
C(32B)-C(34A)-C(31A)	33(3)	C(31B)-C(34A)-C(31A)	35(3)
C(33B)-C(34A)-C(31A)	73(4)	C(35A)-C(34A)-C(31A)	145(3)
C(34B)-C(34A)-C(32A)	121(6)	C(33A)-C(34A)-C(32A)	40(3)
C(32B)-C(34A)-C(32A)	94(3)	C(31B)-C(34A)-C(32A)	61(3)
C(33B)-C(34A)-C(32A)	112(4)	C(35A)-C(34A)-C(32A)	86(2)
C(31A)-C(34A)-C(32A)	63(3)	C(34B)-C(34A)-C(35B)	14(5)
C(33A)-C(34A)-C(35B)	74(4)	C(32B)-C(34A)-C(35B)	142(3)
C(31B)-C(34A)-C(35B)	125(3)	C(33B)-C(34A)-C(35B)	97(4)
C(35A)-C(34A)-C(35B)	20.5(16)	C(31A)-C(34A)-C(35B)	160(3)
C(32A)-C(34A)-C(35B)	107(3)	C(34B)-C(34A)-C(22A)	60(5)
C(33A)-C(34A)-C(22A)	97(4)	C(32B)-C(34A)-C(22A)	74(2)
C(31B)-C(34A)-C(22A)	81(3)	C(33B)-C(34A)-C(22A)	31(3)
C(35A)-C(34A)-C(22A)	83.7(19)	C(31A)-C(34A)-C(22A)	103(3)
C(32A)-C(34A)-C(22A)	131(2)	C(35B)-C(34A)-C(22A)	69(2)
C(34B)-C(34A)-C(23A)	12(5)	C(33A)-C(34A)-C(23A)	87(4)
C(32B)-C(34A)-C(23A)	121(3)	C(31B)-C(34A)-C(23A)	118(3)
C(33B)-C(34A)-C(23A)	78(3)	C(35A)-C(34A)-C(23A)	41.6(14)
C(31A)-C(34A)-C(23A)	149(3)	C(32A)-C(34A)-C(23A)	125(2)
C(35B)-C(34A)-C(23A)	22.5(16)	C(22A)-C(34A)-C(23A)	47.8(14)
C(34A)-C(34B)-C(33A)	62(5)	C(34A)-C(34B)-C(35B)	159(8)
C(33A)-C(34B)-C(35B)	99(4)	C(34A)-C(34B)-C(35A)	130(7)
C(33A)-C(34B)-C(35A)	73(3)	C(35B)-C(34B)-C(35A)	29(2)
C(34A)-C(34B)-C(23A)	163(7)	C(33A)-C(34B)-C(23A)	116(4)
C(35B)-C(34B)-C(23A)	33(2)	C(35A)-C(34B)-C(23A)	60(2)
C(34A)-C(34B)-C(33B)	67(6)	C(33A)-C(34B)-C(33B)	82(4)
C(35B)-C(34B)-C(33B)	122(5)	C(35A)-C(34B)-C(33B)	128(4)
C(23A)-C(34B)-C(33B)	95(4)	C(34A)-C(34B)-C(32B)	31(5)
C(33A)-C(34B)-C(32B)	75(3)	C(35B)-C(34B)-C(32B)	159(4)
C(35A)-C(34B)-C(32B)	147(3)	C(23A)-C(34B)-C(32B)	133(3)
C(33B)-C(34B)-C(32B)	38(3)	C(34A)-C(34B)-C(22A)	103(6)
C(33A)-C(34B)-C(22A)	104(4)	C(35B)-C(34B)-C(22A)	91(4)
C(35A)-C(34B)-C(22A)	109(3)	C(23A)-C(34B)-C(22A)	60(2)
C(33B)-C(34B)-C(22A)	36(3)	C(32B)-C(34B)-C(22A)	72(2)
C(34A)-C(34B)-C(31B)	36(5)	C(33A)-C(34B)-C(31B)	47(3)
C(35B)-C(34B)-C(31B)	137(4)	C(35A)-C(34B)-C(31B)	117(3)
C(23A)-C(34B)-C(31B)	129(3)	C(33B)-C(34B)-C(31B)	43(3)
C(32B)-C(34B)-C(31B)	30.1(16)	C(22A)-C(34B)-C(31B)	77(2)
C(35B)-C(35A)-C(34B)	72(5)	C(35B)-C(35A)-C(23A)	18(5)
C(34B)-C(35A)-C(23A)	63(2)	C(35B)-C(35A)-C(33A)	117(6)
C(34B)-C(35A)-C(33A)	50(3)	C(23A)-C(35A)-C(33A)	101(3)
C(35B)-C(35A)-C(34A)	88(5)	C(34B)-C(35A)-C(34A)	15(2)
C(23A)-C(35A)-C(34A)	78(2)	C(33A)-C(35A)-C(34A)	37(2)
C(35A)-C(35B)-C(23A)	146(9)	C(35A)-C(35B)-C(34B)	79(5)

C(23A)-C(35B)-C(34B)	83(5)	C(35A)-C(35B)-C(34A)	72(5)
C(23A)-C(35B)-C(34A)	89(5)	C(34B)-C(35B)-C(34A)	7(2)
C(35A)-C(35B)-C(33A)	45(5)	C(23A)-C(35B)-C(33A)	105(5)
C(34B)-C(35B)-C(33A)	39(3)	C(34A)-C(35B)-C(33A)	32.8(17)
C(35A)-C(35B)-C(24A)	167(6)	C(23A)-C(35B)-C(24A)	42(4)
C(34B)-C(35B)-C(24A)	114(4)	C(34A)-C(35B)-C(24A)	121(3)
C(33A)-C(35B)-C(24A)	147(3)	Pd-Cl(2)-Pd*	93.36(5)
C(1)-N(1)-C(4)	111.1(5)	C(1)-N(1)-C(2)	138.8(4)
C(4)-N(1)-C(2)	109.9(4)	C(1)-N(2)-C(7A)	142.7(6)
C(1)-N(2)-C(5)	110.3(5)	C(7A)-N(2)-C(5)	107.0(6)
C(1)-N(2)-C(7B)	135.9(6)	C(7A)-N(2)-C(7B)	13.9(7)
C(5)-N(2)-C(7B)	111.3(6)	C(3B)-O(1)-C(4)	99.6(7)
C(3B)-O(1)-C(3A)	13.4(7)	C(4)-O(1)-C(3A)	108.4(5)
C(5)-O(2)-C(6A)	101.3(6)	C(5)-O(2)-C(6B)	107.7(8)
C(6A)-O(2)-C(6B)	22.5(7)	C(1)-Pd-Cl(1)	88.80(15)
C(1)-Pd-Cl(2)	91.17(15)	Cl(1)-Pd-Cl(2)	179.75(5)
C(1)-Pd-Cl(2)*	176.26(15)	Cl(1)-Pd-Cl(2)*	93.41(5)
Cl(2)-Pd-Cl(2)*	86.63(5)		

11 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ishihara, K.; Kubota, M.; H., K.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4560.
- [2] Otera, J. *Modern Carbonyl Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- [3] Schlummer, B.; Scholz, U. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599.
- [4] Takeda, T.; Editor *Modern Carbonyl Olefination*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [5] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kiso, Y.; Zembayashi, M.; Fujioka, A.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Minato, A.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958.
- [6] Miyaura, N.; Ishiyama, T.; Sasaki, H.; Ishikawa, M.; Satoh, M.; Suzuki, A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314.
- [7] Farina, V.; Krishnan, B. *J. Amer. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585.
- [8] Crabtree, R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331.
- [9] Wilke, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 185.
- [10] Old, D. W.; Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722.
- [11] Shen, W. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5575.
- [12] Reddy, N. P.; Tanaka, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4807.
- [13] Hamann, B. C.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12382.
- [14] Nishiyama, M.; Yamamoto, T.; Koie, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617.
- [15] Ben-David, Y.; Portnoy, M.; Milstein, D. *J. Amer. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8742.
- [16] Gouda, K.; Hagiwara, E.; Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7232.
- [17] Littke, A. F.; Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 10.
- [18] Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176.
- [19] Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaie, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [20] Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371.
- [21] Huang, J. K.; Nolan, S. P. *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889.
- [22] Fürstner, A.; Leitner, A. *Synlett* **2001**, 290.
- [23] Lewis, J. C.; Wiedemann, S. H.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35.
- [24] Sezen, B.; Sames, D. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3607.
- [25] Cesar, V.; Bellemin-Laponnaz, S.; Gade, L. H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619.
- [26] Perry, M. C.; Burgess, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 951.
- [27] Seiders, T. J.; Ward, D. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225.
- [28] Alexakis, A.; Winn, C. L.; Guillen, F.; Pytkowicz, J.; Roland, S.; Mangeney, P. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 345.
- [29] Powell, M. T.; Hou, D. R.; Perry, M. C.; Cui, X. H.; Burgess, K. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8878.
- [30] van Veldhuizen, J. J.; Campbell, J. E.; Giudici, R. E.; Hoveyda, A. H. *J. Amer. Chem. Soc.*

2005, 127.

- [31] Lightfoot, A.; Schnider, P.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897.
- [32] Pfaltz, A.; Blankenstein, J.; Hilgraf, R.; Hormann, E.; McIntyre, S.; Menges, F.; Schonleber, M.; Smidt, S. P.; Wustenberg, B.; Zimmermann, N. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33.
- [33] Helmchen, G.; Krotz, A.; Ganz, K. T.; Hansen, D. *Synlett* **1991**, 257.
- [34] Muller, D.; Umbricht, G.; Weber, B.; Pfaltz, A. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232.
- [35] Knight, R. L.; Leeper, F. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1891.
- [36] Enders, D.; Kallfass, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743.
- [37] Kerr, M. S.; Read de Alaniz, J.; Rovis, T. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10298.
- [38] Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1291.
- [39] Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [40] Palucki, M.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11108.
- [41] Satoh, T.; Kawamura, Y.; Miura, M.; Nomura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1740.
- [42] Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1473.
- [43] Satoh, T.; Kametani, Y.; Terao, Y.; Miura, M.; Nomura, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5345.
- [44] Terao, Y.; Kametani, Y.; Wakui, H.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5967.
- [45] Ehrentraut, A.; Zapf, A.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 209.
- [46] Satoh, T.; Jones, W. D. *Organometallics* **2001**, *20*, 2916.
- [47] Fox, J. M.; Huang, X.; Chieffi, A.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1360.
- [48] Shaughnessy, K. H.; Hamann, B. C.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6546.
- [49] Lee, S.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3402.
- [50] Terao, Y.; Fukuoka, Y.; Satoh, T.; Miura, M.; Nomura, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *43*, 101.
- [51] Moradi, W. A.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7996.
- [52] Gaertzen, O.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 465.
- [53] Jorgensen, M.; Lee, S.; Liu, X.; Wolkowski, J. P.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12557.
- [54] Satoh, T.; Inoh, J.-i.; Kawamura, Y.; Kawamura, Y.; Miura, M.; Nomura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2239.
- [55] Culkin, D. A.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9330.
- [56] Djakovitch, L.; Kohler, K. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 101.
- [57] Beare, N. A.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 541.
- [58] Stauffer, S. R.; Beare, N. A.; Stambuli, J. P.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4641.
- [59] Muratake, H.; Nakai, H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2355.
- [60] Vogl, E. M.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 106.

- [61] Kashin, A. N.; Mitin, A. V.; Beletskaya, I. P.; Wife, R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2539.
- [62] Spielvogel, D. J.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3500.
- [63] Ahman, J.; Wolfe, J. P.; Troutman, M. V.; Palucki, M.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1918.
- [64] Hamada, T.; Chieffi, A.; Ahman, J.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1261.
- [65] Rodriguez, A. D.; Ramirez, C.; Rodriguez, I. I.; Gonzalez, E. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 527.
- [66] Kobayashi, J. i.; Madono, T.; Shigemori, H. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5589.
- [67] Razavi, H.; Palaninathan, S. K.; Powers, E. T.; Wiseman, R. L.; Purkey, H. E.; Mohamedmohaideen, N. N.; Deechongkit, S.; Chiang, K. P.; Dendle, M. T. A.; Sacchettini, J. C.; Kelly, J. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2758.
- [68] Reynolds, M. B.; DeLuca, M. R.; Kerwin, S. M. *Bioorg. Chem.* **1999**, *27*, 326.
- [69] Sato, Y.; Yamada, M.; Yoshida, S.; Soneda, T.; Ishikawa, M.; Nizato, T.; Suzuki, K.; Konno, F. *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 3015.
- [70] Olsen, D. B.; Carroll, S. S.; Culberson, J. C.; Shafer, J. A.; Kuo, L. C. *Nucleic Acids Res.* **1994**, *22*, 1437.
- [71] Tanaka, K.; Kumagai, T.; Aoki, H.; Deguchi, M.; Iwata, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7328.
- [72] Wu, C. C.; Tsay, P. Y.; Cheng, H. Y.; Bai, S. J. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 417.
- [73] Tamargo-Martinez, K.; Villar-Rodil, S.; Paredes, J. I.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4052.
- [74] Bourbigot, S.; Flambard, X. *Fire Mater.* **2002**, *26*, 155.
- [75] Döpp, H.; Döpp, D. In *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*; Schaumann, E., Ed.; Thieme: Stuttgart, 1993; Vol. E8a, pp 1020.
- [76] Boyd, G. V. *Science of Synthesis* **2002**, *11*, 481.
- [77] Katritzky, A. R.; Wang, Z.; Hall, C. D.; Akhmedov, N. G.; Shestopalov, A. A.; Steel, P. J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9093.
- [78] Kawashita, Y.; Nakamichi, N.; Kawabata, H.; Hayashi, M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3713.
- [79] Chang, J.; Zhao, K.; Pan, S. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 951.
- [80] Varma, R. S.; Kumar, D. *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, *35*, 1539.
- [81] Terashima, M.; Ishii, M.; Kanaoka, Y. *Synthesis* **1982**, 484.
- [82] Bougrin, K.; Loupy, A.; Soufiaoui, M. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8055.
- [83] Pottorf, R. S.; Chadha, N. K.; Katkevics, M.; Ozola, V.; Suna, E.; Ghane, H.; Regberg, T.; Player, M. R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *44*, 175.
- [84] Park, Y.-T.; Song, M.-G.; Kim, M.-S.; Kwon, J.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 1208.
- [85] Perry, R. J.; Wilson, B. D. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6351.
- [86] Reavill, D. R.; Richardson, S. K. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1423.
- [87] Inukai, Y.; Oono, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 516.
- [88] Hurtford, B. F.; Bunnett, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2021.
- [89] Adams, R.; Way, J. W. *J. Amer. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2763.
- [90] Norman, M. H.; Minick, D. J.; Martin, G. E. *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 771.

- [91] Flouzant, C.; Guillaumet, G. *Synthesis* **1990**, 64.
- [92] Savarino, P.; Viscardi, G.; Carpignano, R.; Barni, E. *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 77.
- [93] Flouzant, C.; Guillaumet, G. *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 899.
- [94] Briere, J.-F.; Dupas, G.; Queguiner, G.; Bourguignon, J. *Heterocycles* **2000**, *52*, 1371.
- [95] Minami, T.; Isonaka, T.; Okada, Y.; Ichikawa, J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7009.
- [96] Iizuka, M.; Yamamoto, M.; Matsumura, J.; Yoshida, M.; (Hodogaya Chemical Co., Ltd.)
Us, 1964, p 4 pp.
- [97] Muci, A. R.; Buchwald, S. L. *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 131.
- [98] Kunz, K.; Scholz, U.; Ganzer, D. *Synlett* **2003**, 2428.
- [99] Ley, S. V.; Thomas, A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400.
- [100] Klapers, A.; Huang, X.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7421.
- [101] Sridharan, V.; Muthusubramanian, S.; Sivasubramanian, S. *Mag. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 291.
- [102] Clark, R. L.; Pessolano, A. A.; Witzel, B.; Thomas, L.; Shen, T. Y. *J. Org. Chem.* **1978**, 1158.
- [103] Horino, H.; Inoue, N. *J. Amer. Chem. Soc.* **1981**, *46*, 4416.
- [104] Tremont, S. J.; Rahman, H. U. *J. Amer. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5759.
- [105] Espino, C. G.; Wehn, P. M.; Chow, J.; Du Bois, J. J. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6935.
- [106] Desai, L. V.; Hull, K. L.; Sanford, M. S. *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9543.
- [107] Boele, M. D. K.; van Strijdonck, G. P. F.; de Vries, A. H. M.; Kamer, P. C. J.; de Vries, J. G.; van Leeuwen, P. J. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1586.
- [108] Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- [109] Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.
- [110] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437.
- [111] Negishi, E. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 34.
- [112] Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
- [113] Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633.
- [114] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [115] Miyaura, N. *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 11.
- [116] Bellina, F.; Carpita, A. *Synthesis* **2004**, *15*, 2419.
- [117] Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- [118] Netherton, M. R.; Dai, C.; Neuschuetz, K.; Fu, G. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099.
- [119] Kirchhoff, J. H.; Dai, C.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1945.
- [120] Kirchhoff, J. H.; Netherton, M. R.; Hills, I. D.; Fu, G. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13662.
- [121] Matos, K.; Soderquist, J. A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 461.
- [122] Rouhi, M. A. *Chem. Eng. News* **2004**, 49.

- [123] Miura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2201.
- [124] Watanabe, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Synlett* **1992**, *XX*, 207.
- [125] Alipranits, A. O.; Canary, J. W. *J. Amer. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6985.
- [126] Wallow, T. I.; Novak, B. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5034.
- [127] Griffiths, C.; Leadbeater, N. E. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2487.
- [128] Chaumeil, H.; Signorella, S.; Le Drian, C. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9655.
- [129] Smith, R. C. S.; Wolozsynek, R. A.; Chen, W.; Ren, T.; Protasiewicz, J. D. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8327.
- [130] Cammidge, A. N.; Crepy, K. V. L. *Chem. Commun.* **2000**, 1723.
- [131] Beinhoff, M.; Weigel, W.; Jurczok, M.; Rettig, W.; Modrakowski, C.; Brüdgam, I.; Hartl, H.; Schlüter, A. D. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3819.
- [132] Hoye, T. R.; Chen, M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7940.
- [133] Zhang, H.; Kwong, F. Y.; Tian, Y.; Chan, K. S. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6886.
- [134] Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2413.
- [135] Wolfe, J. P.; Singer, R. A.; Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550.
- [136] Walker, S. D.; Barder, T. E.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1871.
- [137] Dai, C.; Fu, G. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, *123*, 2719.
- [138] Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *37*, 3387.
- [139] Bei, X.; Turner, H. W.; Weinberg, W. H.; Guram, A. S.; Petersen, J. L. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6797.
- [140] Zapf, A.; Ehrentauf, A.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153.
- [141] Bedford, R. B.; Cazin, C. S. J.; Hazelwood, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4120.
- [142] Stambuli, J. P.; Kuwano, R.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4746.
- [143] Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3679.
- [144] Gstöttmayr, C. W. K.; Böhm, V. P. W.; Herdtweck, E.; Grosche, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1363.
- [145] Herrmann, W. A.; Reisinger, C. P.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93.
- [146] Weskamp, T.; Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 348.
- [147] Navarro, O.; Kelly, R. A., III; Nolan, S. P. *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16194.
- [148] Zhang, C.; Huang, J.; Trudell, M. L.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804.
- [149] Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Huang, J.; Zhang, C.; Trudell, M. L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 2866.
- [150] Hillier, A. C.; Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Lee, H. M.; Yang, C. L.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69.
- [151] Viciu, M. S.; Kelly, R. A., III; Stevens, E. D.; Naud, F.; Studer, M.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1479.
- [152] Zhang, C.; Trudell, M. L. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 595.

- [153] Furstner, A.; Leitner, A. *Synlett* **2001**, 290.
- [154] Magill, A. M.; McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; White, A. H.; Skelton, B. W. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617, 546.
- [155] Zhao, Y.; Zhou, Y.; Ma, D.; Liu, J.; Li, L.; Zhang, T. Y.; Zhang, H. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 1643.
- [156] Wang, A.-E.; Zhong, J.; Xie, J.-H.; Li, K.; Zhou, Q.-L. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 595.
- [157] Schnyder, A.; Indolese, A. F.; Studer, M.; Blaser, H. U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3668.
- [158] Christmann, U.; Vilar, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 366.
- [159] Littke, A. F.; Dai, C.; Fu, G. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4020.
- [160] Barder, T. E.; Walker, S. D.; Martinelli, J. R.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4685.
- [161] Ma, Y.; Song, C.; Jiang, W.; Wu, Q.; Wang, Y.; Liu, X.; Andrus, M. B. *Org. Lett.* **2003**, 5, 3317.
- [162] Hu, Q.-S.; Lu, Y.; Tang, Z.-Y.; Yu, H.-B. *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2856.
- [163] Andreu, M. G.; Zapf, A.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2000**, 2475.
- [164] Hartwig, J. F.; Paul, F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5373.
- [165] Stambuli, J. P.; Buhl, M.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9346.
- [166] Stambuli, J. P.; Incarvito, C. D.; Buhl, M.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1184.
- [167] Marcone, J. E.; Moloy, K. G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8527.
- [168] Böhm, V. P. W.; Gstöttmayr, C. W. K.; Weskamp, T.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186.
- [169] Konnick, M. M.; Guzei, I. A.; Stahl, S. S. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, 216, 10212.
- [170] Arentsen, K.; Caddick, S.; Cloke, F. G. N.; Herring, A. P.; Hitchcock, P. B. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3511.
- [171] Arnold, P. L.; Cloke, F. G. N.; Geldbach, T.; Hitchcock, P. B. *Organometallics* **1999**, 18, 3228.
- [172] Gstöttmayr, C. W. K.; Böhm, V. P. W.; Herdtweck, E.; Grosche, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1363.
- [173] Jensen, D. R.; Schultz, M. J.; Mueller, J. A.; Sigman, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42.
- [174] Singh, R.; Viciu, M. S.; Kramareva, N.; Navarro, O.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1829.
- [175] Yin, J.; Rainka, M. P.; Zhang, X.-X.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1162.
- [176] Palacin, S.; Chin, D. N.; Simanek, E. E.; MacDonald, J. C.; Whitesides, G. M.; McBride, M. T.; Palmore, G. T. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11807.
- [177] Abiko, A.; Masamune, S. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5517.
- [178] Glorius, F.; Altenhoff, G.; Goddard, R.; Lehmann, C. *Chem. Commun.* **2002**, 2704.
- [179] Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10198.
- [180] Bazinet, P.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13314.

- [181] Alcarazo, M.; Roseblade, S. J.; Alonso, E.; Fernandez, R.; Alvarez, E.; Lahoz, F. J.; Lassaletta, J. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13242.
- [182] Krahulic, K. E.; Enright, G. D.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142.
- [183] Alcarazo, M.; Roseblade, S. J.; Cowley, A. R.; Fernandez, R.; Brown, J. M.; Lassaletta, J. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290.
- [184] Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1663.
- [185] Dorta, R.; Stevens, E. D.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10490.
- [186] Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485.
- [187] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [188] Davis, J. H.; Lake, C. M.; Bernard, M. A. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5412.
- [189] Seo, H.; Kim, B. Y.; Lee, J. H.; Park, H. J.; Son, S. U.; Chung, Y. K. *Organometallics* **2003**, *22*, 4783.
- [190] Dyker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1699.
- [191] Herrmann, W. A.; Kohl, F. J.; Schwarz, J. In *Synthetic methods of organometallic and inorganic chemistry*; Herrmann, W. A., Ed.; Thieme: Stuttgart; New York, 2000; Vol. 9, pp 85.
- [192] Abernethy, C. D.; Cowley, A. R.; Jones, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3.
- [193] Ma, Y. D.; Song, C.; Jiang, W.; Xue, G. P.; Cannon, J. F.; Wang, X. M.; Andrus, M. B. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4635.
- [194] Jensen, D. R.; Sigman, M. S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 63.
- [195] Viciu, M. S.; Kissling, R. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2229.
- [196] Liu, S. T.; Hsieh, T. Y.; Lee, G. H.; Peng, S. M. *Organometallics* **1998**, *17*, 993.
- [197] Chodkiewicz, W.; Cadot, P. *C.R. Acad. Sci., Ser. II: Chim.* **1955**, *241*, 1055.
- [198] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- [199] Kharasch, M. S.; Reinmuth, O. In *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*; Prentice-Hall: New York, 1954, p 1146.
- [200] Tamura, M.; Kochi, J. *Synthesis* **1971**, 303.
- [201] Negishi, E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979.
- [202] Dang, H. P.; Linstumelle, G. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 191.
- [203] Yang, L. M.; Huang, L. F.; Luh, T. Y. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1461.
- [204] Castanet, A. S.; Colobert, F.; Schlama, T. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3559.
- [205] Soderquist, J. A.; Matos, K.; Rane, A.; Ramos, J. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2401.
- [206] Fürstner, A.; Seidel, G. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11165.
- [207] Oh, C. H.; Jung, S. H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 8513.
- [208] Molander, G. A.; Katona, B. W.; Machrouhi, F. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8416.
- [209] Siesel, D. A.; Staley, S. W. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3679.
- [210] Stille, J. K.; Simpson, J. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2138.

- [211] Scott, W. J.; Crisp, G. T.; Stille, J. K. *J. Amer. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4630.
- [212] Negishi, E. I.; Qian, M. X.; Zeng, F. X.; Anastasia, L.; Babinski, D. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1597.
- [213] Stracker, E. C.; Zweifel, G. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3329.
- [214] Anastasia, L.; Negishi, E. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3111.
- [215] Wang, B. M.; Bonin, M.; Micouin, L. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3481.
- [216] Gelman, D.; Tselikhovsky, D.; Molander, G. A.; Blum, J. J. *Org. Chem.* **2002**, *67*, 6287.
- [217] Sato, M.; Takai, K.; Oshima, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1609.
- [218] Takai, K.; Oshima, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2531.
- [219] Sakai, N.; Annaka, K.; Konakahara, T. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1527.
- [220] Perez, I.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4155.
- [221] Perez, I.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1267.
- [222] Faller, J. W.; Kultyshev, R. G.; Parr, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 451.
- [223] Faller, J. W.; Kultyshev, R. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 5911.
- [224] Kosugi, M.; Tanji, T.; Tanaka, Y.; Yoshida, A.; Fugami, K.; Kameyama, K.; Migita, T. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 255.
- [225] Hama, T.; Liu, X. X.; Culkin, D. A.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11176.
- [226] Liu, X. X.; Hartwig, J. F. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1915.
- [227] Culkin, D. A.; Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 234.
- [228] Rutherford, J. L.; Rainka, M. P.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15168.
- [229] Culkin, D. A.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9330.
- [230] Lee, S.; Beare, N. A.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8410.
- [231] Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Marcoux, J. F.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805.
- [232] Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2047.
- [233] Kataoka, N.; Shelby, Q.; Stambuli, J. P.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5553.
- [234] Wolter, M.; Nordmann, G.; Job, G. E.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 973.
- [235] Muci, A. R.; Buchwald, S. L. In *Cross-Coupling Reactions*, 2002; Vol. 219, pp 131.
- [236] Kuwabe, S.; Torraca, K. E.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12202.
- [237] Torraca, K. E.; Huang, X. H.; Parrish, C. A.; Buchwald, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10770.
- [238] Mann, G.; Incarvito, C.; Rheingold, A. L.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224.
- [239] Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.
- [240] Cassar, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253.
- [241] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- [242] Diederich, F.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R. *Acetylene Chemistry*; 1. ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [243] Jeremiah, A.; Haley, M.; Haley, M. M. In *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; 2 ed.; de

- Meijere, A., Diederich, F., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004; Vol. 2, p 318.
- [244] In *Classics in total synthesis*; Nicolau, K. C., Sorensen, E. J., Eds.; VCH: Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo, 1996, pp 582.
- [245] Dibowski, H.; Schmidtchen, F. P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 525.
- [246] Yokoyama, S.; Sakamoto, K.; Kodama, K. In *PCT Int. Appl.*; (Riken Corp., Japan). WO, 2004, p 53 pp.
- [247] Dibowski, H.; Schmidtchen, F. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 476.
- [248] Lo, M. M. C.; Neumann, C. S.; Nagayama, S.; Perlstein, E. O.; Schreiber, S. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16077.
- [249] Mas-Marza, E.; Segarra, A. M.; Claver, C.; Peris, E.; Fernandez, E. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6595.
- [250] Datta, A.; Ebert, K.; Plenio, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 4685.
- [251] Datta, A.; Plenio, H. *Chem. Commun.* **2003**, 1504.
- [252] Kollhofer, A.; Plenio, H. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1416.
- [253] Remmele, H.; Kollhofer, A.; Plenio, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 4098.
- [254] Hillerich, J.; Plenio, H. *Chem. Commun.* **2003**, 3024.
- [255] Brase, S.; Dahmen, S.; Lauterwasser, F.; Leadbeater, N. E.; Sharp, E. L. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2002**, *12*, 1849.
- [256] Uozumi, Y.; Kobayashi, Y. *Heterocycles* **2003**, *59*, 71.
- [257] Buchmeiser, M. R.; Schareina, T.; Kempe, R.; Wurst, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 39.
- [258] Wang, L.; Li, P. H. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 3679.
- [259] Novak, Z.; Szabo, A.; Repasi, J.; Kotschy, A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3327.
- [260] Wang, L.; Li, P. H.; Zhang, Y. C. *Chem. Commun.* **2004**, 514.
- [261] Choudary, B. M.; Madhi, S.; Chowdari, N. S.; Kantam, M. L.; Sreedhar, B. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14127.
- [262] Remmele, H.; Koellhofer, A.; Plenio, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 4098.
- [263] Rossi, R.; Carpita, A.; Quirici, M. G.; Gaudenzi, M. L. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 631.
- [264] Genet, J. P.; Blart, E.; Savignac, M. *Synlett* **1992**, 715.
- [265] Bleicher, L.; Cosford, N. D. P. *Synlett* **1995**, 1115.
- [266] Bumagin, N. A.; Sukhomlinova, L. I.; Luzikova, E. V.; Tolstaya, T. P.; Beletskaya, I. P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 897.
- [267] Bergbreiter, D. E.; Liu, Y. S. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7843.
- [268] Bong, D. T.; Ghadiri, M. R. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2509.
- [269] Najera, C.; Gil-Molto, J.; Karlstrom, S.; Falvello, L. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1451.
- [270] Liang, B.; Dai, M. J.; Chen, J. H.; Yang, Z. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 391.
- [271] Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4324.
- [272] Park, S. Y.; Kim, M.; Koo, D. H.; Chang, S. B. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1638.
- [273] Djakovitch, L.; Rollet, P. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1782.

- [274] Rau, S.; Lamm, K.; Gorls, H.; Schoffel, J.; Walther, D. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3582.
- [275] Heuze, K.; Mery, D.; Gauss, D.; Blais, J. C.; Astruc, D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3936.
- [276] Cheng, J.; Sun, Y. H.; Wang, F.; Guo, M. J.; Xu, J. H.; Pan, Y.; Zhang, Z. G. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5428.
- [277] Arques, A.; Aunon, D.; Molina, P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4337.
- [278] Djakovitch, L.; Rollet, P. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1367.
- [279] Leadbeater, N. E.; Tominack, B. J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8653.
- [280] Soheili, A.; Albaneze-Walker, J.; Murry, J. A.; Dormer, P. G.; Hughes, D. L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4191.
- [281] Heuze, K.; Mery, D.; Gauss, D.; Astruc, D. *Chem. Commun.* **2003**, 2274.
- [282] Mery, D.; Heuze, K.; Astruc, D. *Chem. Commun.* **2003**, 1934.
- [283] Pal, M.; Parasuraman, K.; Gupta, S.; Yeleswarapu, K. R. *Synlett* **2002**, 1976.
- [284] Alonso, D. A.; Najera, C.; Pacheco, M. C. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9365.
- [285] Fu, X. Y.; Zhang, S. Y.; Yin, J. G.; Schumacher, D. P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6673.
- [286] Fukuyama, T.; Shinmen, M.; Nishitani, S.; Sato, M.; Ryu, I. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1691.
- [287] He, H.; Wu, Y. J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3237.
- [288] Park, S. B.; Alper, H. *Chem. Commun.* **2004**, 1306.
- [289] Tretyakov, E. V.; Knight, D. W.; Vasilevsky, S. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 3713.
- [290] Okuro, K.; Furuune, M.; Miura, M.; Nomura, M. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5363.
- [291] Okuro, K.; Furuune, M.; Enna, M.; Miura, M.; Nomura, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4716.
- [292] Ogawa, T.; Kusume, K.; Tanaka, M.; Hayami, K.; Suzuki, H. *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 2199.
- [293] Passarella, D.; Lesma, G.; Deleo, M.; Martinelli, M.; Silvani, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2669.
- [294] Kang, S. K.; Yoon, S. K.; Kim, Y. M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2697.
- [295] Wang, J. X.; Liu, Z. X.; Hu, Y. L.; Wei, B. G. *J. Chem. Phys., Synop.* **2000**, 536.
- [296] Wang, J. X.; Liu, Z. X.; Hu, Y. L.; Wei, B. G.; Kang, L. Q. *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 1937.
- [297] Bates, C. G.; Saejueng, P.; Murphy, J. M.; Venkataraman, D. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4727.
- [298] Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Parisi, L. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3843.
- [299] Ma, D. W.; Liu, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1934.
- [300] Wang, M.; Li, P. H.; Wang, L. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 2803.
- [301] Beletskaya, I. P.; Latyshev, G. V.; Tsvetkov, A. V.; Lukashev, N. V. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5011.
- [302] Garbacia, S.; Touzani, R.; Lavastre, O. *J. Comb. Chem.* **2004**, *6*, 297.
- [303] Hierso, J. C.; Fihri, A.; Amardeil, R.; Meunier, P.; Doucet, H.; Santelli, M.; Ivanov, V. V. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3473.

- [304] Leadbeater, N. E.; Marco, M.; Tominack, B. J. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3919.
- [305] Appukkuttan, P.; Dehaen, W.; Van der Eycken, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4713.
- [306] Kmentova, I.; Gotov, B.; Gajda, V.; Toma, S. *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 545.
- [307] Herrmann, W. A.; Reisinger, C.-P.; Oefele, K.; Brossmer, C.; Beller, M.; Fischer, H. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *108*, 51.
- [308] Eberhard, M. R.; Wang, Z. H.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **2002**, 818.
- [309] Thorand, S.; Krause, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551.
- [310] Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3245.
- [311] Hundertmark, T.; Littke, A. F.; Buchwald, S. L.; Fu, G. C. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1729.
- [312] Kollhofer, A.; Pullmann, T.; Plenio, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1056.
- [313] Gelman, D.; Buchwald, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5993.
- [314] Frisch, A. C.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 674.
- [315] Netherton, M. R.; Fu, G. C. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1525.
- [316] Cardenas, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 384.
- [317] Luh, T. Y.; Leung, M. K.; Wong, K. T. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3187.
- [318] Cardenas, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3018.
- [319] Fischer, C.; Fu, G. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4594.
- [320] Kochi, J. K.; Tamura, M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1485.
- [321] Tamura, M.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 205.
- [322] Martin, R.; Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3955.
- [323] Bickelhaupt, F. M.; Ziegler, T.; Schleyer, P. V. *Organometallics* **1995**, *14*, 2288.
- [324] Diefenbach, A.; Bickelhaupt, F. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8460.
- [325] Diefenbach, A.; Bickelhaupt, F. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4030.
- [326] Hills, I. D.; Netherton, M. R.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5749.
- [327] Ishiyama, T.; Abe, S.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Lett.* **1992**, 691.
- [328] Amatore, C.; Bensalem, S.; Ghalem, S.; Jutand, A.; Medjour, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 366.
- [329] Jutand, A. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 565.
- [330] Jutand, A.; Negri, S.; Principaud, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 631.
- [331] Trost, B. M. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2405.
- [332] Rubin, M.; Markov, J.; Chuprakov, S.; Wink, D. J.; Gevorgyan, V. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6251.
- [333] Amatore, C.; Bensalem, S.; Ghalem, S.; Jutand, A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4642.
- [334] Cacchi, S.; Fabrizi, G. In *Organopalladium chemistry for organic synthesis*; 1 ed.; Bäckvall, J. E., Cacchi, S., Hayashi, T., Ito, Y., Kosugi, M., Murahashi, S. I., Oshima, K., Yamashita, Y., Negishi, E., Eds.; Wiley & Sons, 2002; Vol. 1, p 1335.
- [335] Pottier, L. R.; Peyrat, J. F.; Alami, M.; Brion, J. D. *Synlett* **2004**, 1503.
- [336] Leung, W. C.; Lam, H. S. W.; Lam, K. W.; To, M.; Lee, C. P. *BJOG-Int. J. Obstet. Gy.*

- 2003, 110, 319.
- [337] Kaafarani, B. R.; Wex, B.; Oliver, A. G.; Bauer, J. A. K.; Neckers, D. C. *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, 59, O227.
- [338] Chou, M. Y.; Mandal, A. B.; Leung, M. K. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1501.
- [339] Lei, A. W.; Srivastava, M.; Zhang, X. M. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1969.
- [340] Batsanov, A. S.; Collings, J. C.; Fairlamb, I. J. S.; Holland, J. P.; Howard, J. A. K.; Lin, Z. Y.; Marder, T. B.; Parsons, A. C.; Ward, R. M.; Zhu, J. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 703.
- [341] Fairlamb, I. J. S.; Bauerlein, P. S.; Marrison, L. R.; Dickinson, J. M. *Chem. Commun.* **2003**, 632.
- [342] Ogoshi, S.; Ueta, M.; Oka, M.; Kurosawa, H. *Chem. Commun.* **2004**, 2732.
- [343] Chen, L.; Li, C. J. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2771.
- [344] Trost, B. M.; McIntosh, M. C. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3207.
- [345] Trost, B. M.; Sorum, M. T.; Chan, C.; Harms, A. E.; Ruhter, G. *J. Amer. Chem. Soc.* **1997**, 119, 698.
- [346] Krause, J.; Cestarcic, G.; Haack, K. J.; Seevogel, K.; Storm, W.; Porschke, K. R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9807.
- [347] Maitlis, P. M. *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 93.
- [348] Pasynekiewicz, S.; Oledzka, E.; Pietrzykowski, A. *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, 18, 583.
- [349] Douglas, W. E. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 23.
- [350] Meriwether, L. S.; Colthup, E. C.; Leto, M. F.; Kennerly, G. W. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3930.
- [351] Elangovan, A.; Wang, Y. H.; Ho, T. I. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1841.
- [352] Ishiyama, T.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6923.
- [353] Roy, A. H.; Hartwig, J. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13944.
- [354] Osakada, K.; Yamamoto, T. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 379.
- [355] Stille, J. K. In *The chemistry of the metal-carbon bonds*; Hartley, F. R., Patai, S., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester New York Brisbane Toronto Singapore, 1985; Vol. 2, p 625.
- [356] Eckhardt, M.; Fu, G. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13642.
- [357] Ritleng, V.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1731.
- [358] Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; 1 ed.; University Science Books: Mill Valley, 1987.
- [359] Fananas, F. J.; Granados, A.; Sanz, R.; Ignacio, J. M.; Barluenga, J. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2896.
- [360] Shimada, T.; Yamamoto, Y. *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6646.
- [361] Stevens, M. F. G.; Shi, D.-F.; Castro, A. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 83.
- [362] Cho, C. S.; Kim, D. T.; Zhang, J. Q.; Ho, S.-L.; Kim, T.-J.; Shim, S. C. *Heterocycl. Chem.* **2002**, 39, 421.
- [363] Jung, M. H.; Park, J.-G.; Ryu, B.-S.; Cho, K.-W. *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, 36, 429.
- [364] Yoshofuji, M.; Nagase, N.; Inamoto, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 873.

-
- [365] Doise, M.; Blondeau, D.; Sliwa, H. *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2891.
- [366] Garnier, E.; Blanchard, S.; Rodriguez, I.; Jarry, C.; Leger, J.-M.; Cauberer, P.; Giullaumet, G. *Synthesis* **2003**, *13*, 2033.
- [367] Naydenova, E.; Pencha, N.; Popova, J.; Stoyanov, N.; Lazarova, M.; Aleksiev, B. *Il Farmaco* **2002**, *57*, 189.
- [368] Abshire, C. J.; Planet, G. *J. Med. Chem.* **1972**, *15*, 226.
- [369] Tsang, J. W.; Schmied, B.; Nyfeler, R.; Goodman, M. *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 1663.
- [370] Lee, S. J.; Lin, W. *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4554.
- [371] Chapoulaud, V. G.; AUDoux, J.; Plé, N.; Turck, A.; Queguiner, G. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 9005.
- [372] Clews, J.; Curtis, A. D. M.; Malkin, H. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7835.
- [373] Gong, J.; Fuchs, P. L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4486.
- [374] Yadav, V. K.; Fallis, A. G. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3372.
- [375] Linstead, R. P.; Rydon, H. N. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1998.
-