

**Synthese und Anwendung neuer,
Cyclophan-basierter *N*-heterocyclischer Carbene
sowie
Studien zur Darstellung cyclischer
bismetallischer Aminoylid-Carbenkomplexe**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Universität Dortmund vorgelegt von

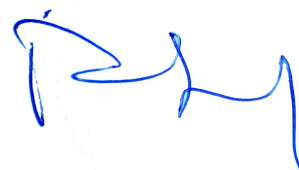
Timon Stork

geboren am 09. März 1981
in Ludwigshafen / Oggersheim

Mülheim an der Ruhr, 2010

Hiermit versichere ich, dass ich die eingereichte Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Datum: 09.11.2010



(Unterschrift)

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Alois Fürstner
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Mathias Christmann

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in der Zeit vom August 2007 bis August 2010. Teile dieser Arbeit wurden im folgenden Beitrag veröffentlicht: M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2596-2600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2542-2546.

Meiner Familie

und Annemarie

Danksagung

Ich möchte mich zunächst sehr herzlich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die herausfordernden Themenstellungen und die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen bedanken. Weiterhin danke ich ihm für sein stetiges Interesse, seine Unterstützung sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Durchführung dieser Doktorarbeit.

Herrn Prof. Dr. Mathias Christmann danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Ferner möchte ich mich bei Stefan Benson, Annemarie Schwarz, Robert Stade und Henrik Teller für die sorgfältige und zügige Korrektur von Teilen dieser Arbeit danken.

Dem technischen Personal der Abteilung, Helga Krause, Günter Seidel, Daniel Laurich, Karin Radkowski, Sigrid Holle, Roswitha Leichtweiß, Hans Bruns und Saskia Schulthoff danke ich für ihr Engagement im Arbeitskreis sowie für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei experimentellen Fragen im Laboralltag. Für die große Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten danke ich Monika Lickfeld.

Mein Dank geht an die Mitarbeiter aller analytischen Abteilungen für die zuverlässige Durchführung und Auswertung zahlreicher Analysen. Besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. Mynott, Frau Gabor, Frau Phillips, Herrn Dr. Farès und Frau Wirtz aus der NMR-Abteilung, bei Herrn Jopek, Frau Blumenthal und Herrn Klein aus der MS-Abteilung, bei Herrn Deege, Frau Hinrichs und Herrn Breitenbruch aus der HPLC-Abteilung und Herrn Dr. Goddard, Herrn Dr. Lehmann, Frau Dreier und Frau Dreher aus der Kristallographie-Abteilung.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Fürstner danke ich für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima und ihre große Hilfsbereitschaft. Außerdem gilt mein Dank Volker Hickmann für stundenlanges Warten in Köln auf das perfekte Foto sowie Manuel Alcarazo für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die gemeinsame Zeit in Mülheim.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie und bei Annemarie für ihre Unterstützung und ihren Rückhalt außerhalb des Labors bedanken. Ihnen sei diese Arbeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1	TEIL I – CYCLOPHANE & <i>N</i>-HETEROCYCLISCHE CARBENE	1
1.1	Allgemeine Einleitung	1
1.2	Kenntnisstand	1
1.2.1	Rückblick	1
1.2.2	Ausgewählte Synthesen <i>N</i> -heterocyclischer Carbene und deren Metallkomplexe	2
1.2.3	Eigenschaften <i>N</i> -heterocyclischer Carbene	5
1.2.4	Strukturmotive chiraler, <i>N</i> -heterocyclischer Carbene	12
1.2.5	Cyclophane - Synthese und Eigenschaften	14
1.3	Aufgabenstellung	17
1.4	Ergebnisse und Diskussion	18
1.4.1	Retrosynthetische Analyse zum Aufbau Cyclophan-basierter NHCs	18
1.4.2	Synthese der ersten Generation Cyclophan-basierter NHCs	19
1.4.3	Synthese der zweiten Generation Cyclophan-basierter NHCs	24
1.4.4	Synthese der dritten Generation Cyclophan-basierter NHCs	30
1.4.5	Elektronische Eigenschaften Cyclophan-basierter NHCs	31
2	TEIL II – HOMOGENE GOLD(I)-KATALYSE	47
2.1	Allgemeine Einleitung	47
2.2	Kenntnisstand	47
2.2.1	<i>N</i> -heterocyclische Carbene in der metallorganischen Katalyse	47
2.2.2	Enantioselektive, homogene Gold(I)-Katalyse	49
2.2.3	Steuerung möglicher Reaktionspfade durch homogene Gold(I)-Katalyse	51
2.3	Aufgabenstellung	53
2.4	Ergebnisse und Diskussion	53
2.4.1	Darstellung der Gold(I)-Katalysatoren	53
2.4.2	Einsatz der Gold(I)-Komplexe des Typs [Au(L)Cl] in der asymmetrischen Katalyse	56
2.4.3	Untersuchung der Steuerung möglicher Reaktionspfade durch homogene Gold(I)-Katalyse	61
3	TEIL III – CYCLISCHE AMINOYLIDCARBENE	69
3.1	Allgemeine Einleitung	69
3.2	Kenntnisstand	69

3.3	Aufgabenstellung	72
3.4	Ergebnisse und Diskussion	73
3.4.1	Diskussion der elektronischen Eigenschaften der Aminoylidcarbene	73
3.4.2	Erste Studien zur Bismetallierung von 304	80
3.4.3	Synthese von homo- sowie heteronuklearen Bismetallkomplexen	81
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	90
4.1	Teil I - Cyclophan-basierte <i>N</i>-Heterocyclische Carbene	90
4.2	Teil II - Einsatz Cyclophan-basierter NHCs in der Gold(I)-Katalyse	94
4.3	Teil III - Entwicklung und Synthese bimetallischer Aminoylidcarbene	95
5	EXPERIMENTELLER TEIL	99
5.1	Allgemeine Hinweise	99
5.1.1	Arbeitstechniken	99
5.1.2	Analytische Methoden	100
5.1.3	Ausgangsmaterialien sowie Arbeitskreis-intern hergestellte Chemikalien	101
5.2	Synthese Cyclophan-basierter <i>N</i>-heterocyclischer Carbene	102
5.2.1	Synthese der Cyclophan-Vorstufen	102
5.2.2	Synthese der Cyclophan-Carben-Vorstufen	112
5.2.3	Synthese der Metall-Carben-Komplexe	129
5.3	Studien zur homogenen Gold(I)-Katalyse	137
5.3.1	Darstellung der Gold(I)-Katalysatoren des Typs [Au(L)Cl]	137
5.3.2	Darstellung der Substrate für die Gold(I)-Katalyse	142
5.3.3	Gold(I)-Katalyse	149
5.4	Studien zu Phosphorylid-stabilisierten Carbenen	155
5.4.1	Darstellung der Carben-Vorstufen	155
5.4.2	Synthese der Aminoylid-Metallkomplexe	160
6	ANHANG	167
6.1	Kristallstrukturen	167
7	LITERATURVERZEICHNIS	199

Abkürzungsverzeichnis

[α]	spezifischer Drehwert	GC/MS	Gaschromatographie
Å	Angström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$		gekoppelt mit Massen-
abs.	absolut		spektrometrie
Ac	Acetyl	gef.	Gefunden
AcOH	Essigsäure	ges.	gesättigt
Ad	Adamantyl	h	Stunde
Äq.	Äquivalente	HPLC	Hochleistungsflüssigkeits-
Ar	Aryl		chromatographie
AYC	Aminoylidcarben	HRMS	Hochauflösende Massen-
ber.	berechnet		Spektrometrie
CI	chemische Ionisation	(M)Hz	(Mega)Hertz, $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
cod	Cyclooctadien	Int.	Intensität
CSA	Camphersulfonsäure	IPr	1,3-Bis-(2,6- <i>diisopropyl</i> -
Cy	Cyclohexyl		phenyl)-imidazol-2-yliden
d	Tag oder Duplett (NMR- Spektroskopie)	IR	Infrarotspektroskopie
DC	Dünnschichtchromato- graphie	J	Kopplungskonstante
DCE	1,2-Dichlorethan	kat.	katalytisch
dest.	destilliert	KHMDS	Bis-(trimethylsilyl)-
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin		kaliumamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	konz.	konzentriert
DMSO	Dimethylsulfoxid	λ	Wellenlänge
δ	chemische Verschiebung	L	Ligand
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss	LDA	Lithiumdiisopropylamid
EI	Elektronenstoß-Ionisation	Lit.	Literaturangabe
ESI	Elektrospray-Ionisation	Lsg.	Lösung
FcMe ₈	Octamethylferrocen	m	Multiplett
GC	Gaschromatographie	<i>m</i>	<i>meta</i>
		M	molar (mol/l)
		<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
		Mes	Mesityl
		min	Minute

MS	Massenspektrometrie, Molekularsieb	rel. RT	Relativ Raumtemperatur
Ms	Mesyl (Methansulfonyl)	s	Singulett
MTBE	<i>tert</i> -Butyl-methyl-ether	Sdp.	Siedepunkt
<i>m/z</i>	Verhältnis von Masse zu Ladung	sept Smp.	Septett Schmelzpunkt
n. b.	nicht bestimmt	T	Temperatur
NBO	natural bond orbital	Tab.	Tabelle
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid	TADDOL	2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ - tetraphenyldioxolan-4,5- dimethanol
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben		
NMR	Kernresonanzspektroskopie		
<i>o</i>	<i>ortho</i>	TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
<i>o</i> -biPh	<i>ortho</i> -Biphenyl	TFA	Trifluoressigsäure
<i>p</i>	<i>para</i> oder Druck	THF	Tetrahydrofuran
pent	Quintett	t	Triplett
pos.	positiv	tr	Retentionszeit
ppm	parts per million	UV	Ultraviolett
PPTS	Pyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonat	vgl.	vergleiche
q	Quartett	v / v	bezogen auf Volumen- anteile
quant.	quantitativ		
<i>rac</i>	racemisch	w / w	bezogen auf Gewichts- anteile
R	organischer Rest		
Ra-Ni	Raney [®] -Nickel		

1 Teil I – Cyclophane & N-Heterocyclische Carbene

1.1 Allgemeine Einleitung

Der Einsatz von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) als Liganden in der homogenen Katalyse ist in den vergangenen Jahren stark gestiegen.¹ Neben den bisher etablierten ein- und mehrzähligen Phosphor-basierten Liganden (z. B. Phosphane, Phosphite, Phosphoramidite) bietet die Klasse der NHCs deutliche Vorteile bei der Modifikation bzw. Optimierung der jeweiligen Katalysatorsysteme.² Bis heute sind NHC-Komplexe von vielen Hauptgruppen-elementen und Übergangsmetallen bekannt und konnten bereits erfolgreich in der Synthese angewendet werden.³ Die besonders ausgeprägten σ -Donoreigenschaften sowie der einfach zu variierende sterische Anspruch der NHCs ermöglicht es, die reaktiven Metallzentren in der Katalyse einerseits zu stabilisieren und andererseits zu aktivieren. Neben dem Einsatz in der Übergangsmetallkatalyse wurden nukleophile NHCs auch als Organokatalysatoren in diversen Reaktionen mit Erfolg eingesetzt.¹

1.2 Kenntnisstand

1.2.1 Rückblick

Bereits in den 60er Jahren beschäftigte sich Wanzlick mit der Darstellung von stabilen *N*-heterocyclischen Carbenen.⁴ Aber statt der zunächst postulierten freien Carbene konnten damals nur die durch Dimerisierung gebildeten Olefine erhalten werden. Wenig später gelang es sowohl Wanzlick als auch Öfele, durch *in situ* Deprotonierung von Imidazoliumsalzen in Gegenwart geeigneter Metallkomplexe die entsprechenden NHCs durch Komplexierung zu stabilisieren und präparativ zugänglich zu machen.⁵ Als erstes freies *N*-heterocyclisches Singulettcarben wurde 1991 durch Arduengo die kristalline, thermisch stabile Verbindung **2** isoliert (Abbildung 1).⁶

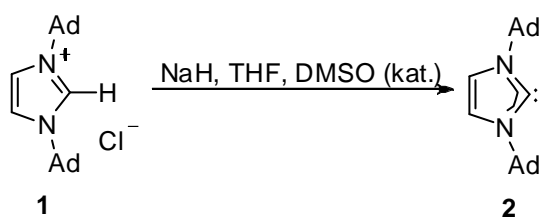


Abbildung 1 Synthese des ersten stabilen *N*-heterocyclischen Carbens **2** durch Arduengo *et al.*

Die Ligandenklasse der NHCs wird bis zum heutigen Zeitpunkt intensiv erforscht und deren Einsatzgebiet in der Katalyse ständig erweitert.⁷ Es wurden eine Vielzahl unterschiedlicher NHCs und acyclischer Heteroatom-substituierter freier Carbene⁸ sowie deren Komplexe synthetisiert⁹ und als Katalysatoren verwendet.³

1.2.2 Ausgewählte Synthesen N-heterocyclischer Carbene und deren Metallkomplexe

Die NHCs vom Typ der ungesättigten Imidazol- bzw. der gesättigten Imidazolin-2-ylidene werden am häufigsten als Liganden in der Katalyse eingesetzt.^{3b} Für den synthetischen Zugang zu den entsprechenden Carben-Vorstufen gibt es eine Vielzahl von Synthesewegen.^{3b} Bei der am häufigsten angewendeten Synthese werden symmetrische Imidazoliumsalze **3** durch Eintopfcondensation von Glyoxal, Paraformaldehyd und primären Aminen in Gegenwart einer Protonensäure dargestellt (Abbildung 2A). Die Kondensation mit einem Äquivalent eines primären Amins sowie einem Äquivalent Ammoniumchlorid erlaubt die Darstellung N-substituierter Imidazole bzw. Imidazoline. Diese ermöglichen nach einer zweiten Alkylierung den Zugang zu unsymmetrisch substituierten Imidazolium- sowie strukturell einfachen Imidazoliniumsalzen des Typs **5** (Abbildung 2B).^{3b}

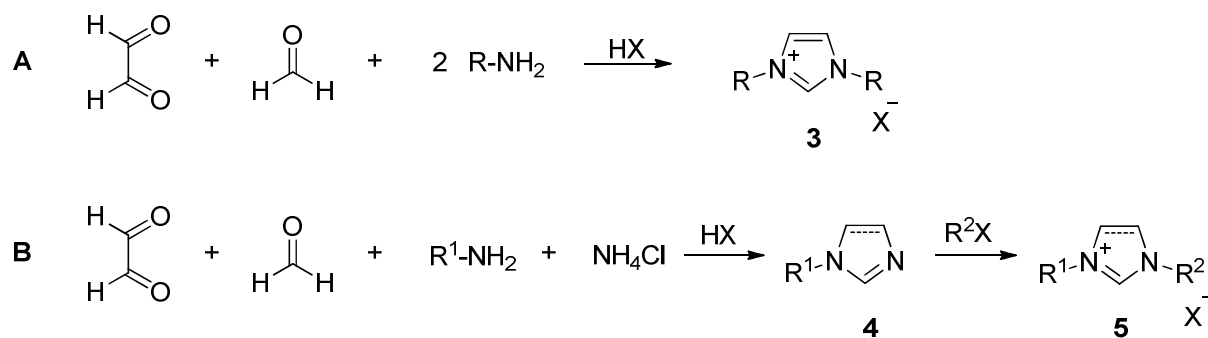


Abbildung 2 Darstellung (A) symmetrischer sowie (B) unsymmetrischer NHCs.

Besonders die 2006 von Fürstner *et al.* beschriebene Synthese unsymmetrisch-substituierter Imidazoliumsalze basierend auf einer „Heterocyclen-Interconversion“ bietet maximale Flexibilität (Abbildung 3).¹⁰

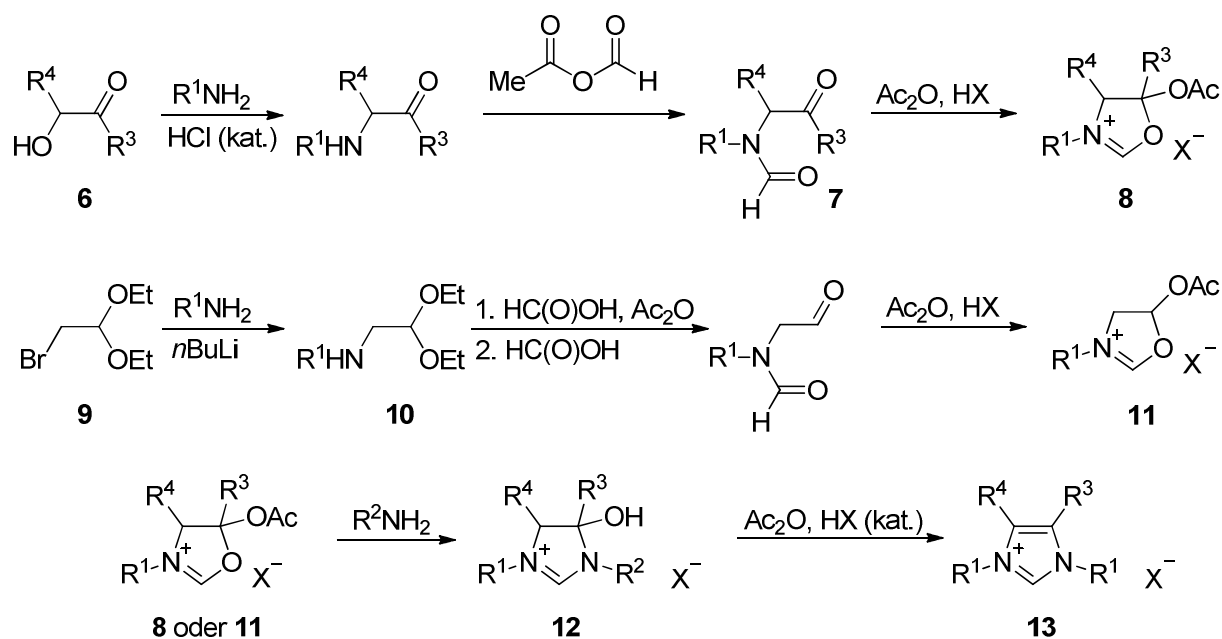


Abbildung 3 Darstellung unsymmetrisch-substituierter NHCs durch „Heterocyclen-Interconversion“.

Im Fall der unsymmetrischen 4,5-disubstituierten Imidazoliumsalze ($R^3, R^4 \neq H$) wurden ausgehend von α -Hydroxyketonen des Typs **6** durch Reaktion mit einem primären Amin sowie anschließender Formylierung die jeweiligen Formamide **7** gebildet. Die folgende Reaktion mit Essigsäureanhydrid und einer starken Säure führte zur Cyclisierung und lieferte Oxazoliniumsalze **8**. Die Umsetzung von **8** mit einem weiteren primären Amin ergab dann hydroxylierte Imidazoliumsalze **12**, die nach Eliminierung von Essigsäure die unsymmetrischen Imidazoliumsalze **13** bildeten. Zur Darstellung der unsymmetrischen 4,5-unsubstituierten Imidazoliumsalze (**13**, $R^3 = R^4 = H$) wurde 2-Brom-1,1-diethoxyethan **9** zunächst mit einem primären Amin zu den entsprechenden Aminen **10** umgesetzt, die anschließend durch die oben beschriebene Sequenz in die gewünschten unsymmetrischen Imidazoliumsalze **13** ($R^3 = R^4 = H$) überführt wurden.

Ein weiteres Strukturmotiv unsymmetrischer NHCs bilden die benzanellierte Systeme von Lasaletta *et al.* und Glorius *et al.*¹² Die Synthese der Triazo- **16** bzw. Imidazopyridinium-Salze **20** ging von der jeweiligen Pyridin-Vorstufe aus. Bei den Triazolopyridinium-tetrafluorboraten **16** wurde in einer Stufe durch Reaktion mit *in situ* generiertem Alkoxydiazonium-Kation **15** direkt das Triazolopyridiniumsalz **16** gebildet (Abbildung 4A).¹¹ Die Imidazopyridinium-Salze **20** wurden ausgehend von den entsprechenden 2-Cyanopyridinen **18** durch eine Sequenz von Hydrierung, Formylierung und Cyclisierung unter Bischler-Napieralski-Bedingungen gebildet. Abschließende Alkylierung ergab das gewünschte Imidazopyridiniumsalz **20** (Abbildung 4B).¹² Letztere Synthesesequenz bildete

auch die Grundlage für die Darstellung des Imidazopyridinophan-Grundgerüsts, das in Kapitel 1.4 dieser Arbeit vorgestellt wird.¹³

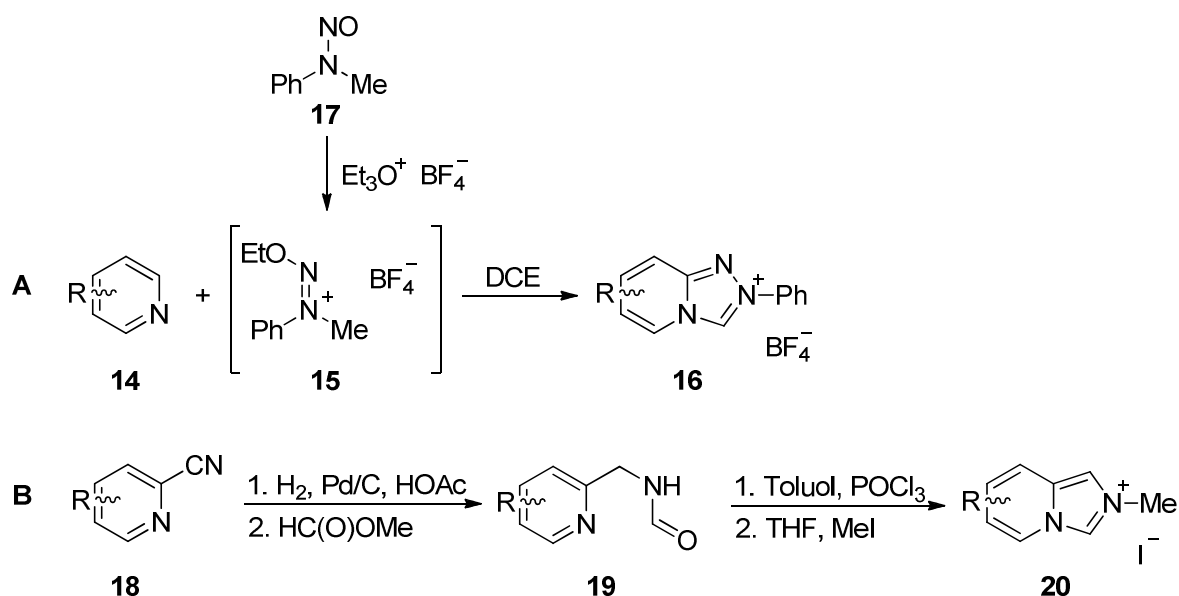


Abbildung 4 Darstellung der (A) Triazolo- 16 bzw. (B) Imidazopyridiniumsalze 20.

Zur Darstellung der NHC-Metallkomplexe gibt es generell zwei unterschiedliche Ansätze. Der erste verfolgt die Darstellung der freien Carbene, welche anschließend mit den entsprechenden Metallverbindungen umgesetzt werden. Die am häufigsten angewendete Methode zur Synthese freier NHCs basiert auf der Deprotonierung der leicht zugänglichen Imidazolium- bzw. Imidazoliumsalze mittels starker Basen wie $\text{KO}t\text{Bu}$,^{12b} $n\text{BuLi}$,¹⁴ NaH ⁶ oder auch Ammoniak.¹⁵ Thioharnstoffderivate können durch Reduktion mit elementarem Kalium die jeweiligen NHCs bilden¹⁶. Alkohol-¹⁷, Chloroform-^{3c,18} oder auch Pentafluorophenyladdukte¹⁸ lassen sich durch Erhitzen über thermische α -Eliminierung in die freien NHCs überführen (Abbildung 5).

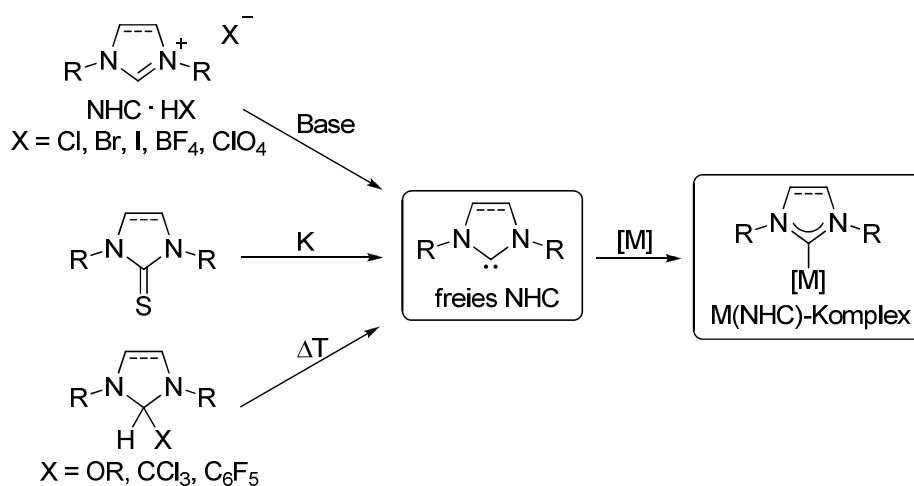


Abbildung 5 Darstellung von NHC-Metallkomplexen durch Komplexierung freier Carbene.

Beim zweiten Ansatz werden die Carbene *in situ* gebildet und sofort durch Komplexierung unter Bildung der gewünschten NHC-Metallkomplexe abgefangen. Ebenso können ausgehend von Imidazoliumcarboxylaten¹⁹ **22** durch Erhitzen mit Rhodium-, Ruthenium-, Iridium- oder Palladium-Komplexen die gewünschten NHC-Metallkomplexe **23** erhalten werden (Abbildung 6A).²⁰ Bei Verwendung der Imidazoliumhalogenide **24** werden durch Reaktion mit Silber(I)oxid die entsprechenden Silbercarbene **25** generiert. Durch Transmetallierung können daraus die entsprechenden Metall-NHC-Komplexe unter Freisetzung der schwerlöslichen Silberhalogenide gebildet werden (Abbildung 6B).²¹ Dieser Ansatz bietet den Vorteil, dass kein aufwendiger Aufarbeitungsprozess benötigt und der Einsatz starker Basen vermieden wird.

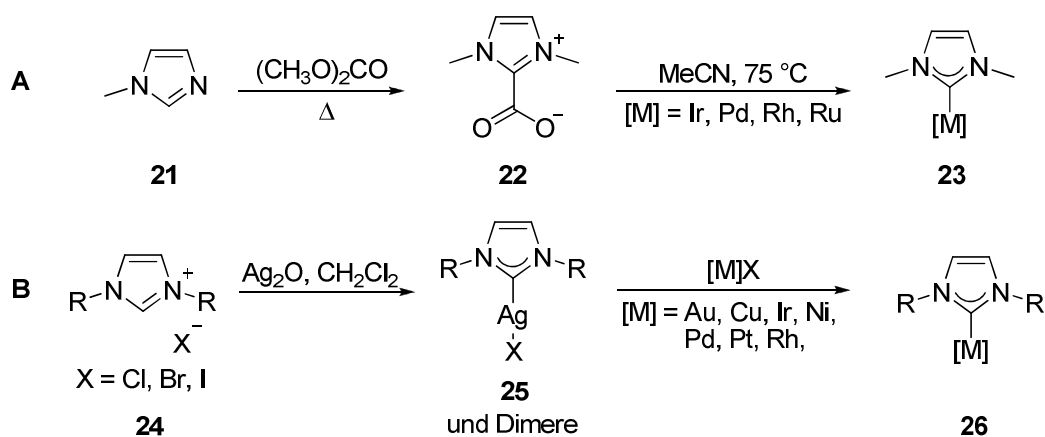


Abbildung 6 Darstellung von NHC-Metallkomplexen durch Umsetzung von *in situ* generierten Carbenen.

Weitere Methoden zur Bildung von NHC-Metallkomplexen werden in den einschlägigen Reviews diskutiert.^{7g,k,1,9,22}

1.2.3 Eigenschaften N-heterocyclischer Carbene

Carbene sind neutrale Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs und können linear oder gewinkelt gebaut sein. Bei der linearen Form liegt das Carben-Kohlenstoffatom in einer sp-hybridisierten Form vor und verfügt über zwei entartete p-Orbitale (p_x , p_y), während in der gewinkelten Struktur eine sp^2 -Hybridisierung vorliegt. Im Vergleich zum sp-hybridisierten Carben-Kohlenstoffatom bleibt dabei eines der p-Orbitale, das normalerweise als p_π bezeichnet wird, energetisch nahezu unverändert, während das neu gebildete sp^2 -Hybridorbital durch den partiellen s-Charakter eine energetische Stabilisierung erfährt (Abbildung 7).^{3c,22}

Im gewinkelten Carben können des Weiteren zwei unterschiedliche stabilere Elektronenzustände erreicht werden. In einem Fall besitzen die beiden Elektronen parallelen Spin und bilden einen Triplettzustand (3B_1), im anderen Fall führt die volle Besetzung des sp^2 -Hybridorbitals mit zwei Elektronen antiparallelen Spins zu einem Singulett-Zustand (1A_1). Welcher Grundzustand und damit welche Multiplizität in einem Carben vorliegt, ist abhängig vom Energieunterschied zwischen σ - und p_π -Orbital.

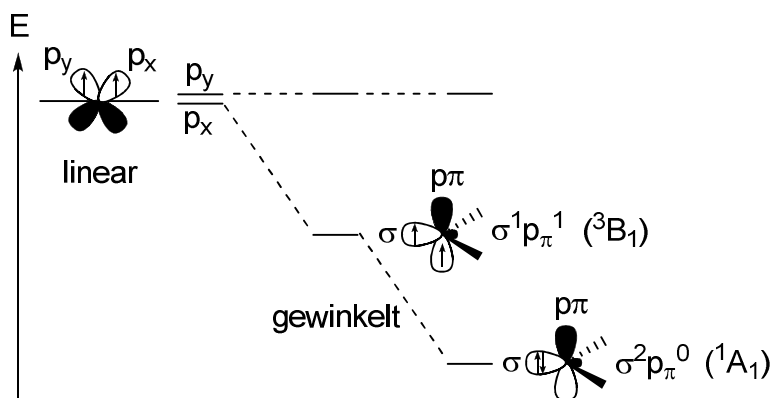


Abbildung 7 Grenzorbitale von Carben-Kohlenstoffatomen und mögliche Elektronenkonfigurationen.

Bei NHCs stabilisieren die beiden benachbarten Stickstoffatome durch ihren negativen induktiven Effekt und der daraus resultierenden energetischen Absenkung des σ -Orbitals den Singulett-Grundzustand des Carbens. Der zusätzliche mesomere Effekt, also die Wechselwirkung der π -Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit dem leeren p_π -Orbital am Carben-Kohlenstoff, bewirkt andererseits eine energetische Anhebung dieses Orbitals. Das Resultat beider Effekte ist ein großer σ - p_π -Energieabstand, der dazu führt, dass NHCs ausschließlich als Singulett-Carbene vorliegen. Diese thermodynamischen Effekte sind hauptverantwortlich für die Stabilität der Imidazolin-2-ylidene, während die kinetische Stabilisierung durch sterische Hinderung im Vergleich dazu eine untergeordnete Rolle spielt.²³

Der Beitrag des mesomeren Effekts zur Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand sorgt bei den Imidazol-basierten NHCs für eine deutlich stärkere Stabilisierung als bei den analogen gesättigten NHCs. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass die Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand bei den ungesättigten NHCs ca. 85 kcal/mol beträgt, während die NHCs mit gesättigtem Heterocyclus nur eine Stabilisierungsenergie von ca. 69 kcal/mol haben.²⁴

Die oben dargestellten elektronischen Verhältnisse erklären auch, weshalb NHCs als Ligandenklasse mit ausgezeichneter σ -Donorfähigkeit gelten und als solche breite Verwendung in der Katalyse finden. Ihre π -Akzeptorfähigkeit wurde hingegen als schwach

oder sogar unbedeutend eingestuft.^{3,7,21} Erst innerhalb des letzten Jahrzehnts gab es experimentelle²⁵ sowie theoretische^{26,27} Hinweise, die eine tiefere Analyse der elektronischen Eigenschaften und speziell der π -Akzeptorfähigkeiten der NHCs nahelegen. Die experimentellen Hinweise auf die π -Akzeptorfähigkeit basierten bis heute jedoch nur auf analytischen und spektroskopischen Befunden (Cyclovoltammetrie, NMR, IR, Kristallstrukturanalyse).

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften eines Liganden sowie der Einstufung seiner σ -Donorfähigkeit haben sich in den letzten Jahren verschiedene Methoden etabliert. Unter Verwendung der Infrarotspektroskopie lässt sich der Einfluss von Carbenen auf die Lage der Carbonyl-Banden von entsprechenden Metallcarbonylkomplexen bestimmen. Mit Hilfe des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells²⁸ können so die elektronischen Wechselwirkungen der Carbene mit dem Übergangsmetallkomplexfragment beschrieben werden (Abbildung 8).

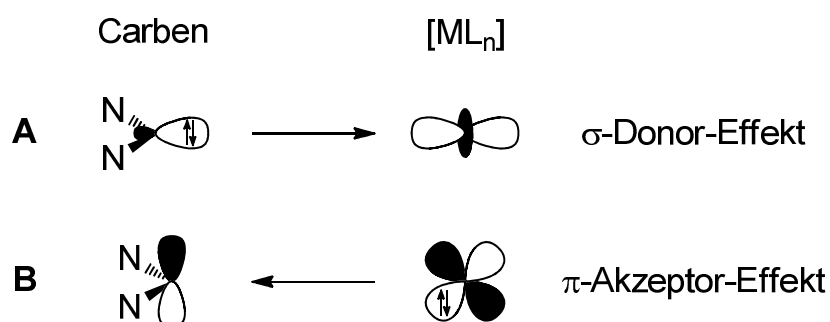


Abbildung 8 Dewar-Chatt-Duncanson-Modell zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse von NHCs.

Zwei Effekte spielen hierbei eine entscheidende Rolle. Auf der einen Seite fungiert der Ligand als σ -Donor und erhöht über eine σ -Bindung die Elektronendichte am Metall. Gleichzeitig kann der Ligand als π -Akzeptor die Elektronendichte am Metall erniedrigen.

Die Verschiebung von π -Elektronendichte vom Übergangsmetall in die π^* -Orbitale der Carbonylgruppen ist verantwortlich für die Abschwächung der CO-Bindung und damit für die Veränderung der Lage der Carbonylbande im Infrarotspektrum zu niedrigeren Wellenzahlen. Starke σ -Donoren erhöhen die Elektronendichte am Metall mit der Folge, dass die π -Rückbindung in die π^* -Orbitale der Carbonylgruppe stärker ausgeprägt ist und dadurch die Carbonylsignale bei niedrigeren Wellenzahlen absorbieren. Schwache σ -Donorliganden hingegen absorbieren bei höheren Wellenzahlen. Der σ -Donor- und der π -Akzeptor-Effekt wirken entgegengesetzt und es ist bis heute noch keine Methode entwickelt worden, um diese beiden Effekte getrennt voneinander zu analysieren.

In der Vergangenheit haben sich drei verschiedene Metallcarbonylkomplexe als Standard für derartige Untersuchungen durchgesetzt. Die ersten Komplexe, die zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von Phosphor-haltigen Liganden dienten, wurden 1967 von Strohmeier und Müller verwendet und basierten auf Nickel (Abbildung 9).²⁹ Zehn Jahre später wurden diese Komplexe des Typs **27** von Tolman *et al.* aus praktischen Gründen als Standard definiert (Tolman Electronic Parameter, TEP), da sie aus Ni(CO)₄ leicht zugänglich waren und auch die Synthese mit sterisch anspruchsvollen Liganden ermöglichten.³⁰ Mit Hilfe der Nickelkomplexe **27** konnten Nolan *et al.* 2005 zeigen, dass die Klasse der NHCs ein deutlich besseres σ -Donorverhalten aufweist als die meisten basischen, Trialkyl-substituierten Phosphane.³¹

Da die eben vorgestellten Nickelkomplexe **27** jedoch eine hohe Toxizität aufweisen, werden häufig Iridiumcarbonylkomplexe³² **28** zur Bestimmung der σ -Donorfähigkeit eingesetzt (Abbildung 9). Um die Datensätze miteinander vergleichbar zu machen, hat Crabtree 2004 eine empirische Beziehung zwischen den Wellenzahlen der Iridiumcarbonyl-Komplexe **28** und dem Tolman Electronic Parameter eingeführt.^{32b}

$$\text{TEP} = (0.722[(\tilde{\nu}_{\text{sym}(\text{CO})} + \tilde{\nu}_{\text{asym}(\text{CO})})/2] + 593 \text{ cm}^{-1})$$

Der größte Datensatz ist heutzutage jedoch für Rhodium-basierte Carbonylkomplexe des Typs **29** vorhanden (Abbildung 9).³³

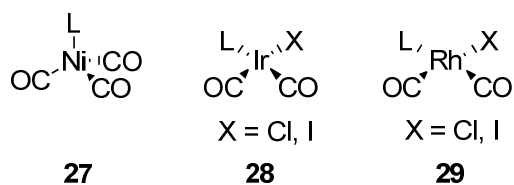


Abbildung 9 Carbonylkomplexe zur Bestimmung der σ -Donorfähigkeit von Liganden.

Bei den Nickelcarbonylkomplexen **27** wird die totalsymmetrische Carbonylschwingung (A_1) betrachtet, bei den Iridium- **28** bzw. Rhodiumcarbonylkomplexen **29** verweist man entweder auf die asymmetrische Carbonylschwingung (entspricht der kleineren Wellenzahl) oder auf den Durchschnittswert der symmetrischen und der asymmetrischen Schwingung.

Neben den hier vorgestellten Nickel- **27**, Rhodium- **29** und Iridium-Komplexen **28** existieren noch weitere nicht so verbreitete „Skalen“, die beispielsweise auf Chrom-³⁴ und Wolframcarbonylen^{34a-c} basieren.

Generell lassen sich bezüglich der elektronischen Eigenschaften von NHCs folgende Bemerkungen machen¹³ (Abbildung 10):

- (1) Die Variation der Reste an den N-Atomen der NHCs hat nur einen geringfügigen Einfluss auf die Donorfähigkeit der Liganden (vgl. **33** und **34**).
- (2) Der Unterschied der Donorfähigkeit der ungesättigten Imidazolin-ylidene zu den gesättigten Imidazolidin-ylidenen ist nur geringfügig (vgl. **37** und **38**).
- (3) Triazolyl- und Tetrazol-ylidene sind schwächere Donoren als die analogen Imidazol(idin)-2-ylidene (vgl. **37**, **38**, **39** und **40**).
- (4) Der Austausch von Stickstoff gegen andere Heteroatome verringert die Donorfähigkeit (vgl. **35** und **36**).
- (5) Die Ringerweiterung zu 6-gliedrigen Heterocyclen führt zu deutlich stärkeren Donoren (vgl. **30** mit **33** und **34**).
- (6) Im Vergleich mit Phosphor-basierten Liganden wie Phosphanen oder Phosphiten ist die Variabilität der Donorfähigkeit bei NHCs insgesamt sehr eingeschränkt.³⁰
- (7) Die Einführung einer zweiten Ebene in Form eines Cyclophans führt zu einer erheblichen Verstärkung der Donorfähigkeit (vgl. **31** und **32**).¹³

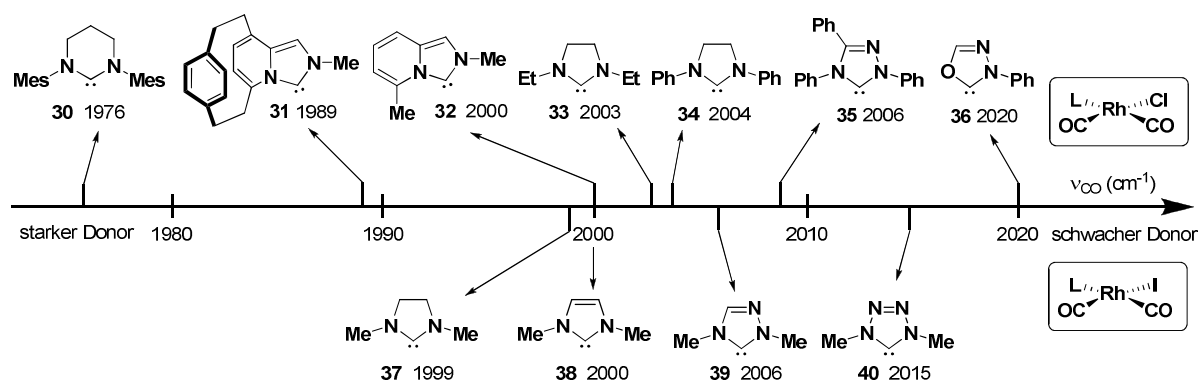


Abbildung 10 Vergleich der Donorfähigkeit ausgewählter NHCs durch Vergleich der asymmetrischen Carbonylschwingung in NHC-Rh(CO)₂X-Komplexen (X = Cl, I).

Eine weitere Methode aus dem Jahr 2009 nutzt zur Evaluierung der Donorfähigkeiten von NHCs die ¹³C NMR-Spektroskopie. Dazu wurden Komplexe des Typs *trans*-[PdBr₂(*i*Pr₂-bimy)L] (L = zu untersuchender Ligand) **42** verwendet und das resultierende Carben-Signal des *i*Pr₂-bimy-Liganden auf der ¹³C NMR-Skala eingeordnet (Abbildung 11).³⁵

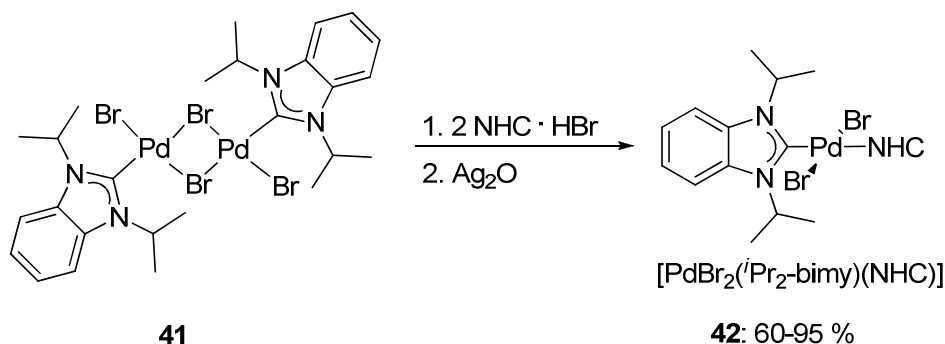


Abbildung 11 Darstellung der *trans*-[PdBr₂(iPr₂-bimy)NHC] Komplexe **42**.

Die getesteten Komplexe zeigten Resonanzen in einem Intervall von 158-182 ppm, wobei alle untersuchten NHCs in einem Signalbereich von ~177-181 ppm lagen. Die Vorteile dieser Methode sind zum einen die einfache Darstellung der entsprechenden Palladiumkomplexe **42**, die nach der Messung eine Zurückgewinnung der untersuchten Liganden ermöglichen. Zum anderen wurde gezeigt, dass die Signallage der Carbene empfindlich auf Veränderungen im gemessenen Liganden reagiert (Abbildung 12). Zusätzlich fällt im Vergleich zu Infrarot-basierten Methoden die Fehlergrenze bei der NMR-basierten Methode auf Grund besserer Empfindlichkeit und höherer Auflösung geringer aus.

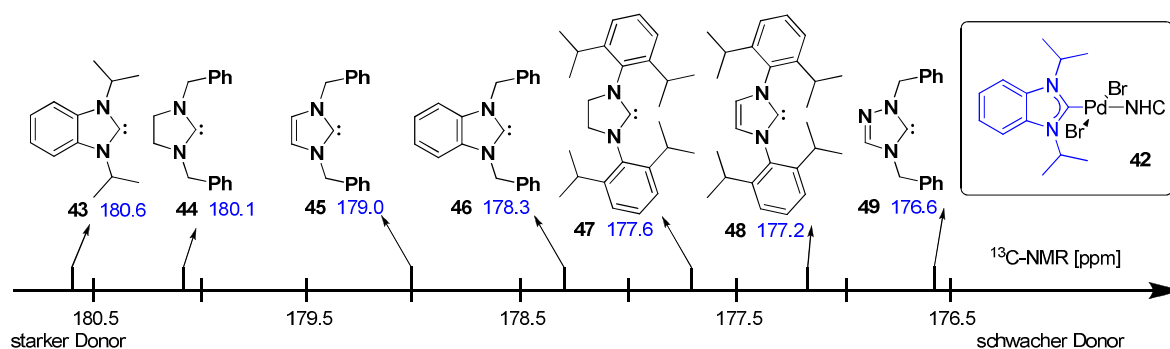


Abbildung 12 Evaluierung der σ -Donorfähigkeit ausgewählter NHCs durch Vergleich der Carben-Signale des iPr₂-bimy-Liganden im *trans*-[PdBr₂(iPr₂-bimy)L]-Komplex **42** auf der ¹³C NMR-Skala.

Weiterhin bietet die Cyclovoltammetrie eine Möglichkeit, die Donoreigenschaften von NHCs elektrochemisch zu bestimmen. Plenio *et al.* konnten 2007 anhand diverser Imidazol- **50** bzw. Imidazolidin-substituierter Iridiumkomplexe **51** zeigen, dass die gemessenen Redoxpotentiale (Tabelle 1) gut mit den entsprechenden Hammettparametern korrelieren.³⁶

(NHC)IrCl(cod)	$E_{1/2}$ [V]	
	gesättigt	ungesättigt
R =		
NEt ₂	0.591	0.648
OC ₁₂ H ₂₅	0.730	0.761
Me	0.735	0.765
H	0.759	0.786
Br	0.838	0.862

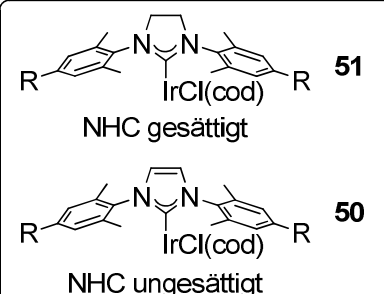


Tabelle 1 Redoxpotentiale $E_{1/2}$ [V] der NHC-IrCl(cod) Komplexe **50** sowie **51** (referenziert gegen FcMe₈, $E_{1/2} = -0.010$ V (0.1 M Bu₄NPF₆ in CH₂Cl₂)).

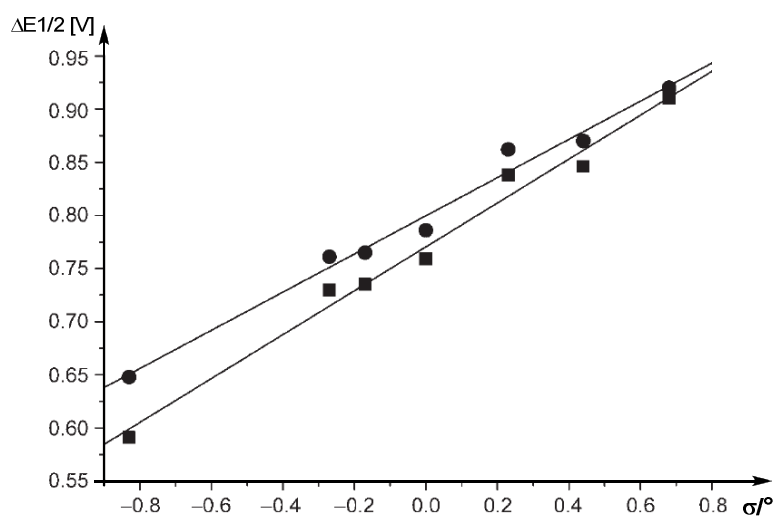


Abbildung 13 Korrelation der Hammett-Parameter und der Redoxpotentiale der NHC-IrCl(cod) Komplexe **50** und **51** aus Tabelle 1 (■ = gesättigt, ● = ungesättigt).

Zwei Jahre später konnten Plenio *et al.* durch Vergleich der Redoxpotentiale von Iridium- mit den analogen Rhodium-Komplexen des Typs NHC·MCl(cod) (M = Ir, Rh) zeigen, dass eine lineare Korrelation zwischen den Redoxpotentialen besteht, die durch folgende Formel beschrieben werden kann:

$$E_{1/2}(\text{Ir}) = 1.016 \times E_{1/2}(\text{Rh}) - 0.076 \text{ V}$$

Nach Überführung der Cyclooctadienyl-Komplexe und in die entsprechenden Biscarbonyl-Komplexe konnte ferner eine lineare Korrelation zwischen den Infrarotsignalen der Carbonylschwingung der Rhodium- und Iridiumkomplexe gefunden werden:³⁷

$$\nu_{\text{av}}(\text{CO})_{\text{Ir}} = 0.8695 \times \nu_{\text{av}}(\text{CO})_{\text{Rh}} + 250.7 \text{ cm}^{-1}$$

Wie bereits erwähnt bieten NHCs eine einfache Möglichkeit, die N-Substitution und damit den sterischen Einfluss der NHCs zu variieren. Im Vergleich zu den bewährten Phosphor-basierten Ligandensystemen liegt hier allerdings ein anderes Strukturmerkmal vor. Phosphane

lassen sich sehr gut über den von Tolman eingeführten Kegelwinkel θ charakterisieren. Bei komplexeren und strukturell sehr unterschiedlichen Liganden erwies sich diese Methode allerdings als problematisch bzw. die erhaltenen Werte als bedeutungslos. Aus diesem Grund wurde 2010 von Nolan *et al.* das sogenannte „Percent Buried Volume“-Modell ($\%V_{\text{bur}}$) eingeführt. Dabei wird der untersuchte Komplex von einer Kugel mit definiertem Radius umgeben, bei der das Metall den Mittelpunkt bildet. Der $\%V_{\text{bur}}$ -Wert gibt nun den Wert des vom Liganden eingenommenen Volumens an.³⁸

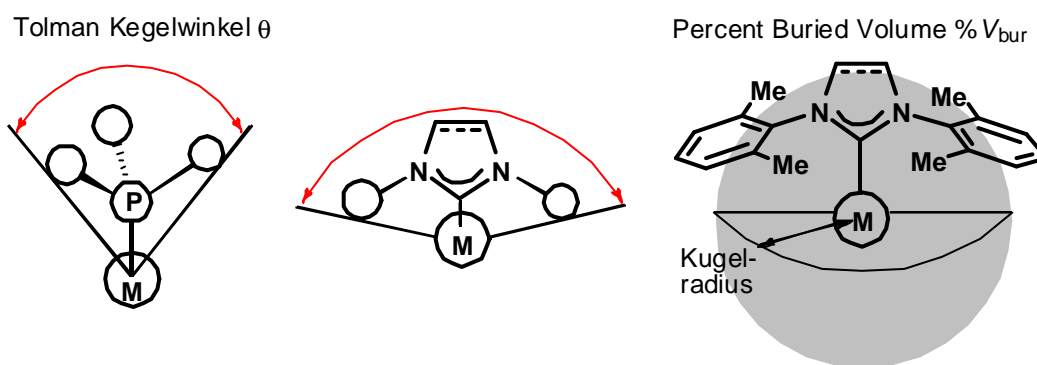


Abbildung 14 Tolman Kegelwinkel- und „Percent Buried Volume“-Modell.

1.2.4 Strukturmotive chiraler N-heterocyclischer Carbene

Nach Gade *et al.* lassen sich chirale N-heterocyclische Carbene nach ihrer Struktur in fünf Kategorien einordnen (Abbildung 15):^{1a}

- (1) NHCs mit zentral chiralen N-Substituenten (**52**)
- (2) NHCs mit chiralem N-Heterocyclus (**53**)
- (3) NHCs mit axialer Chiralität (**54**)
- (4) NHCs mit planarer Chiralität (**55** und **56**)
- (5) Oxazolin-derivatisierte NHCs (**57**)

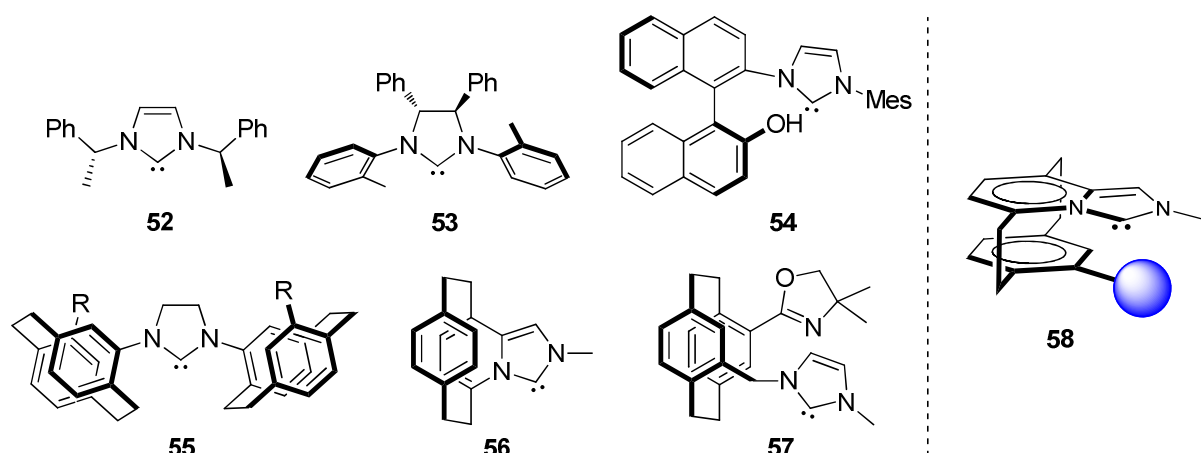


Abbildung 15 Chirale, N-heterocyclische Carbene, eingestuft in fünf Hauptkategorien nach Gade *et al.*

Die Verwendung chiraler NHCs als Steuerliganden in der asymmetrischen Katalyse hat sich bereits in einigen Reaktionen als erfolgreich erwiesen (siehe Kapitel 2). Bei der Vielzahl an Strukturmotiven bleibt es allerdings schwierig, allgemeingültige Richtlinien zur erfolgreichen Entwicklung und Planung asymmetrischer NHC-Katalysen festzulegen.

Eine Herausforderung stellt hierbei die Entwicklung von chiralen, monodentaten NHC-Liganden dar. Für den erfolgreichen Einsatz in der asymmetrischen Katalyse muss das NHC eine klar definierte chirale Struktur und Form aufweisen, um eine hohe Stereoinduktion zu erzielen. Diese klar definierte Struktur kann durch starre, vernetzte Unterstrukturen gebildet werden, womit der Freiheitsgrad des Liganden eingeschränkt und die Übertragung der Stereoinformation in der Katalyse maximiert wird.^{1a}

Der Vergleich der oben gezeigten Strukturen (Abbildung 15) lässt vermuten, dass die von Fürstner *et al.* entwickelten Cyclophan-basierten NHCs (Abbildung 15, **56**) ein neues Strukturmotiv für die asymmetrische Katalyse darstellen könnte.¹³ Die bisher in der Literatur bekannten planar chiralen NHC-Liganden entsprechen Strukturbeispielen wie **55** oder **57**, bei der eine planar chirale Einheit über den Stickstoff an das NHC gebunden ist. Im Gegensatz hierzu ist das von Fürstner *et al.* beschriebene System **56** das erste NHC, bei dem das planar-chirale Strukturelement selbst ein wesentlicher Bestandteil der stereogenen Einheit bildet. Die Cyclophan-Architektur schränkt einerseits den Freiheitsgrad des NHCs deutlich ein, andererseits bietet die zweite Cyclophanebene die Möglichkeit, durch gezielte Substitution in pseudo-geminaler Position zum Carben-Kohlenstoffatom die sterische Umgebung um dieses Zentrum zusätzlich zu definieren (Abbildung 15, **58**).

1.2.5 Cyclophane - Synthese und Eigenschaften

Die erste in der Literatur beschriebene Cyclophansynthese war die Synthese des [2.2]Metacyclophans **60** durch Pellegrin im Jahr 1899.³⁹ Durch intermolekulare Wurtzkupplung des *meta*-Xylyldibromids **59** konnte aus der Reaktionsmischung eine neue Verbindung **60** isoliert werden, der damals keine Struktur zugeordnet werden konnte. 50 Jahre später berichteten Brown & Farthing von der ersten Synthese des *para*-Cyclophans **63**, das durch Pyrolyse aus *para*-Xylylen **62** entstand.⁴⁰

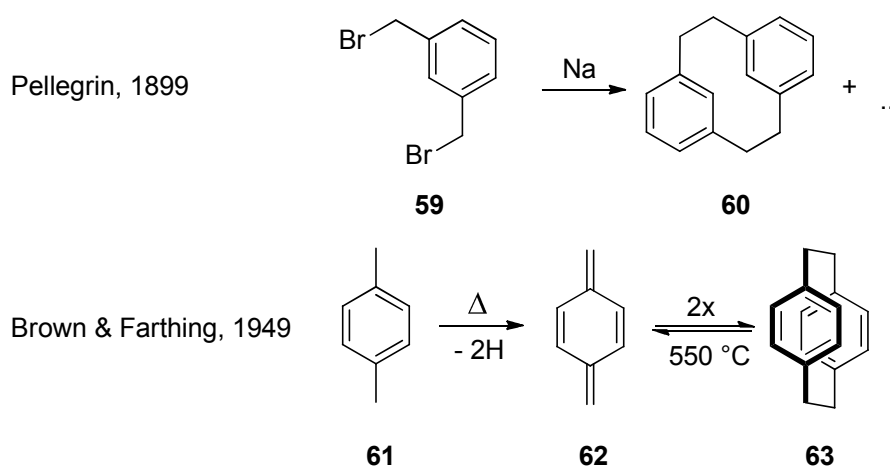


Abbildung 16 Erste Cyclophan-Synthesen durch Pellegrin und Brown & Farthing.

Bis zum heutigen Zeitpunkt haben sich zur Synthese der [2.2](1,4)Paracyclophane (entsprechend der Struktur **63**) hauptsächlich zwei Syntheserouten als erfolgreich erwiesen. Beide Methoden basieren auf einer Brückenverkürzung ausgehend von Bisthioether-überbrückten Arenen **66**. In einem Fall führt die Oxidation der Thioether-Einheiten zu Sulfonen **67**, welche anschließend thermisch durch Sulfonpyrolyse in moderaten Ausbeuten die gewünschten *para*-Cyclophane ergeben.¹⁰⁴ Aufgrund der hohen Temperaturen von bis zu 550 °C ist diese Methode nicht generell anwendbar. Die zweite Methode basiert auf der photolytischen Dethionierung bzw. Schwefeldioxid-Photoextrusion der entsprechenden Vorstufen des Typs **66** bzw. **67**. Dieses Verfahren erweist sich als wesentlich milder, breiter anwendbar und erzielt bessere Ausbeuten. Die Darstellung der Bisthioether-überbrückten Cyclophane erfolgt durch inter- und intramolekulare Substitution von Dibromiden des Typs **65** mit Dithiolen des Typs **64**. Im Allgemeinen sind hierbei jedoch nur moderate Ausbeuten von bis zu 50 % erzielbar (Abbildung 17).⁴¹

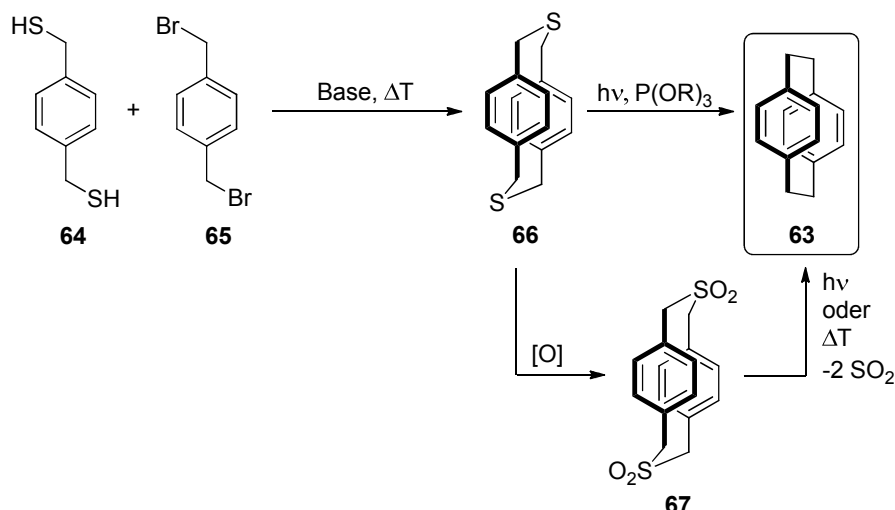


Abbildung 17 Repräsentative Darstellung von [2.2](1,4)Paracyclophanen unter thermischen oder photolytischen Bedingungen am Beispiel des Cyclophans **63**.

Die Entwicklung eines Cyclophan-basierten Liganden für den Einsatz in der asymmetrischen Katalyse erfordert die Synthese des Liganden in seiner enantiomerenreinen Form. Bis heute ist jedoch noch keine enantioselektive Methode zur Darstellung von Cyclophanen mit [2.2]Paracyclophan-Grundgerüst bekannt. Cyclophane, die über eine Säure- bzw. eine Aminogruppe verfügen, können durch Cokristallisation mit einer optisch aktiven Base bzw. Säure in die diastereomeren Salze überführt werden. Eine weitere oft genutzte Methode ist die Derivatisierung mit optisch aktiven Verbindungen und anschließender säulenchromatographischer Trennung der Diastereomere.⁴²

Im Gegensatz dazu wurden *ansa*-überbrückte [n]Paracyclophane durch enantioselektive Methoden mit guten bis sehr guten Enantiomerenüberschüssen dargestellt.⁴³

Einen enantioselektiven Zugang zu den [3.3](2,11)Dithia-Paracyclophanen **70** sowie **71** wurde durch Tanaka *et al.* beschrieben. Bei der Reaktion des Dithiols **64** mit einem prochiralen Dibromid (**68** oder **69**) konnten unter Verwendung eines chiralen Rhodium-Katalysators Enantiomerenüberschüsse bis zu 60 % erreicht werden (Abbildung 18).⁴⁴ Da die folgende, von Tanaka *et al.* nicht durchgeführte radikalische Dethionierung mechanistisch bedingt über eine CS-Bindungsspaltung verläuft,⁴⁵ ist der Verlust der optischen Aktivität möglich.

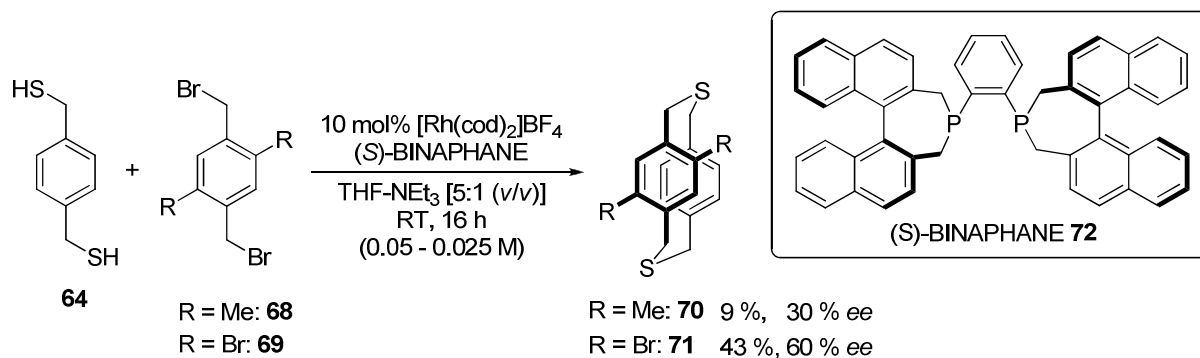


Abbildung 18 Enantioselektive Synthese der [3.3](2,11)Dithia-Paracyclophane **70** und **71** durch Tanaka *et al.*

Strukturell weisen [2.2]Paracyclophane sehr spezielle Eigenschaften auf. Die beiden aromatischen Ebenen haben einen Abstand von lediglich 309 pm. Das ist weniger als der doppelte *Van der Waals*-Radius eines Kohlenstoffatoms (340 pm) und führt zu einer wannenartigen Deformation mit einem Deformationswinkel von 12.6°. Eine weitere Konsequenz aus dem kurzen Abstand ist eine starke $\pi\pi$ -Wechselwirkung der beiden aromatischen Ebenen, wodurch eine komplette Delokalisierung der Elektronen über das ganze Molekül möglich wird. Diese elektronische Wechselwirkung führt zu einer starken magnetische Anisotropie und beeinflusst die Signallage der aromatischen Protonen im ^1H NMR-Spektrum. Während das Protonensignal von Benzol bei 7.16 ppm liegt, resonieren die aromatischen Protonen des [2.2]Paracyclophans **63** hochfeldverschoben bei 6.5 ppm.⁴⁶

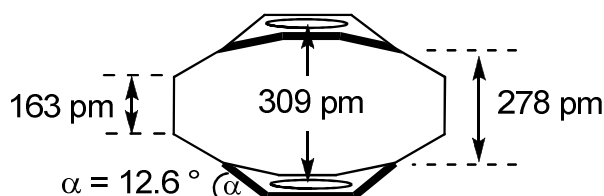


Abbildung 19 Struktur des [2.2]Paracyclophans **63**.

Unter Ausnutzung dieser elektronischen Wechselwirkung konnten Fürstner *et al.* durch Variation der Substituenten im oberen Ring eines [2.2]Paracyclophans die elektronischen Eigenschaften eines im unteren Ring eingebetteten NHCs variieren.¹³ Infrarotspektroskopische Untersuchungen der entsprechenden NHC-Biscarbonyl-Rhodium-Komplexe zeigten, dass die Einführung des Cyclophan-Motivs zu einem stärkeren σ -Donorcharakter des resultierenden NHCs **56** führte. Die Substitution der Protonen im oberen Ring durch Fluoratome im Cyclophan **75** ergab einen deutlich geringeren σ -Donorcharakter, die Substitution zum entsprechenden Tetramethoxyderivat **73** hingegen brachte keine Veränderung gegenüber dem unsubstituierten NHC **56** (Abbildung 20).

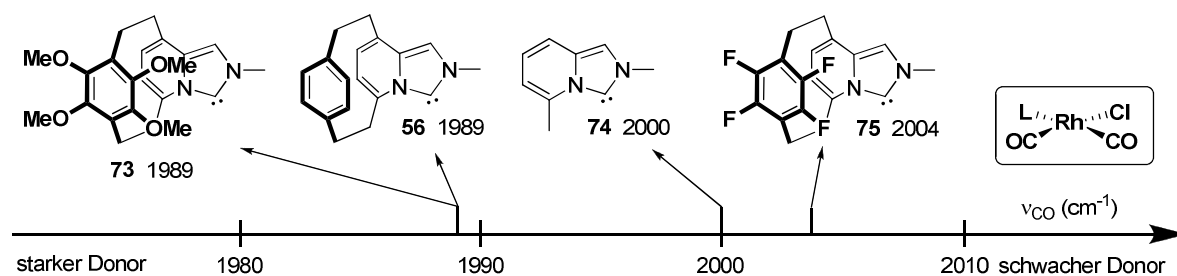


Abbildung 20 Evaluierung der Donorfähigkeit ausgewählter NHCs durch Vergleich der asymmetrischen Carbonylschwingung in NHC·Rh(CO)₂Cl-Komplexen.

Eine mögliche Erklärung lieferte eine Kristallstruktur des vergleichbaren Systems **77**, bei dem gezeigt wurde, dass die vier Methoxy-Gruppen auf Grund sterischer Hinderung nicht coplanar mit dem π -System der Ringebene vorlagen, wodurch die elektronischen Wechselwirkungen (mesomerer Effekt) minimiert bzw. aufgehoben waren (Abbildung 21).⁴⁷

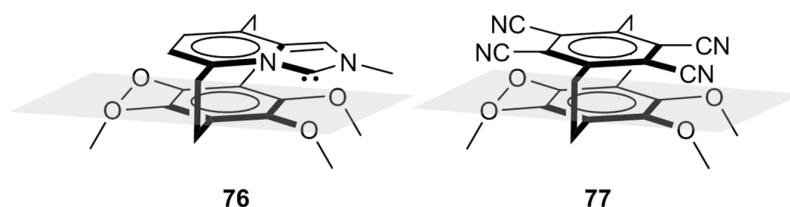


Abbildung 21 Vergleich der Struktur des Tetramethoxy-Imidazopyridinophans **76** mit dem in der Literatur bekannten Tetracyano-tetramethoxy-[2.2]Paracyclophan **77**.

1.3 Aufgabenstellung

Im ersten Teil dieser Arbeit sollte zunächst der Zugang zu Cyclophan-basierten NHCs **78** optimiert werden.¹³ Dabei sollte einerseits eine konvergenterere Syntheseroute entwickelt werden, andererseits sollte die Darstellung des bisher nicht zugänglichen Regioisomers (Abbildung 22, R' = H, R ≠ H) ermöglicht werden.

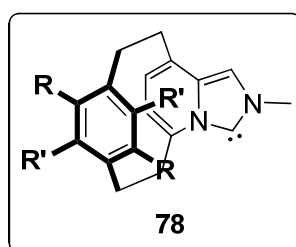


Abbildung 22 Cyclophan-basiertes NHC.

Weiterhin sollte der Einfluss des Cyclophanmotivs auf die elektronischen Eigenschaften des Carbens evaluiert werden.

1.4 Ergebnisse und Diskussion

1.4.1 Retrosynthetische Analyse zum Aufbau Cyclophan-basierter NHCs

Um den elektronischen Einfluss des Cyclophans auf das NHC besser zu verstehen und die Übertragung stereochemischer Information in der asymmetrischen Katalyse zu evaluieren, soll im Folgenden zunächst die von Fürstner *et al.* ursprünglich beschriebene Syntheseroute zur Darstellung der Cyclophan-basierten NHCs analysiert werden (Abbildung 23).¹³

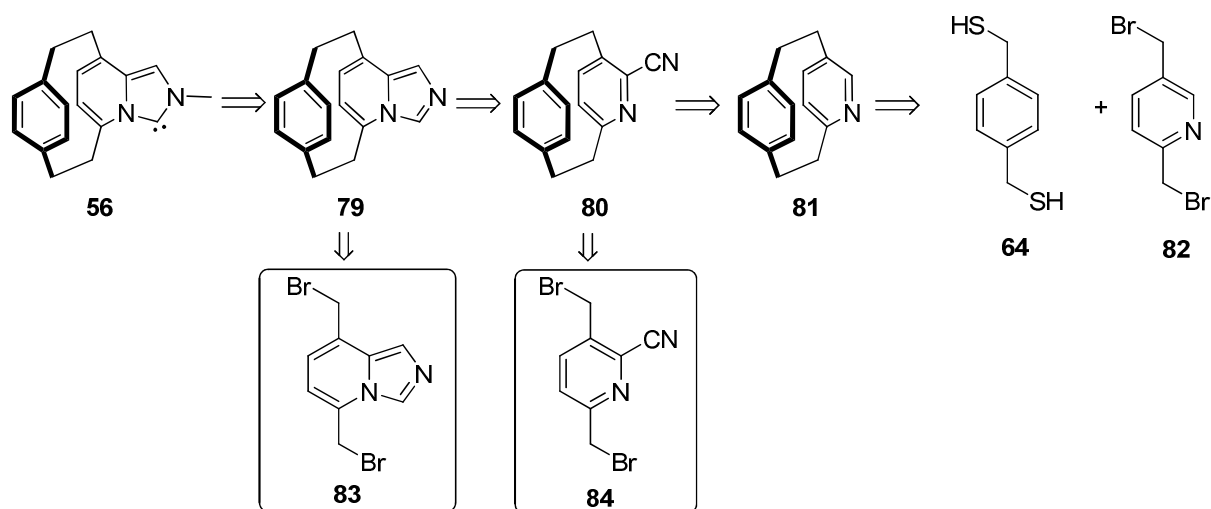


Abbildung 23 Retrosynthetische Analyse des Cyclophans **56**.

Das NHC **56** ist aus dem entsprechenden Imidazopyridinophan **79** durch Methylierung und anschließender Deprotonierung zugänglich. Das Imidazopyridin-Motiv in **79** lässt sich aus dem entsprechenden 2-Cyanopyridin **80** durch eine Reduktions-Formylierungs-Sequenz gefolgt von einer Cyclisierung darstellen. Die Synthese des 2-Cyano-[2.2]paracyclophans **80** wurde erstmals durch Pfaltz *et al.* ausgehend von Pyridino[2.2]paracyclophan **81** durch *N*-Oxidation mit folgender Cyanierung beschrieben.¹¹⁰ Ein Nachteil dieser Syntheseroute ist die lineare Reaktionsführung. Das Cyclophan-Grundgerüst wurde bereits sehr früh in der Synthese gebildet und musste anschließend durch die komplette Synthesesequenz geführt werden. Die Verwendung des Dibromids **84** würde eine konvergenterere Synthese ergeben. Die Cyclisierung mit dem Baustein **83** würde zusätzlich eine modulare Syntheseroute eröffnen, die eine Variation der Reste R bzw. R' erleichtern sollte. Ein weiterer Nachteil der bisherigen Route ist die Verwendung des Dibromids **82**, das über drei Stufen mit einer maximalen Ausbeute von 10 % darstellbar ist.

1.4.2 Synthese der ersten Generation Cyclophan-basierter NHCs

Die Synthese der ersten Generation der Cyclophan-basierten NHCs basierte gemäß der im Arbeitskreis Fürstner entwickelten Route auf der Cyclisierung des Dibromids **82** mit einem Dithiol (siehe Tabelle 2, **64**, **94** und **95**) und konnte erfolgreich auf die Synthese des unsubstituierten **56** sowie des Tetramethoxy- **73** bzw. des Tetrafluoroderivats **75** angewendet werden.¹³ Dazu mussten zunächst die entsprechenden Cyclisierungspartner dargestellt werden.

Die Synthese des Dibromids **82** startete von der kommerziell erhältlichen Pyridin-2,5-dicarbonsäure **85**. Nach Veresterung zum Diethyldiester **86**¹⁰³ wurde mit Natriumborhydrid zum entsprechenden Diol **87** reduziert. Die abschließende Bromierung des Diols **87** wurde in einer Mischung aus Bromwasserstoff und Essigsäure durchgeführt und ergab nach einer Dauer von sechs Tagen das thermisch instabile Dibromid **82** in einer Ausbeute von 33 %.

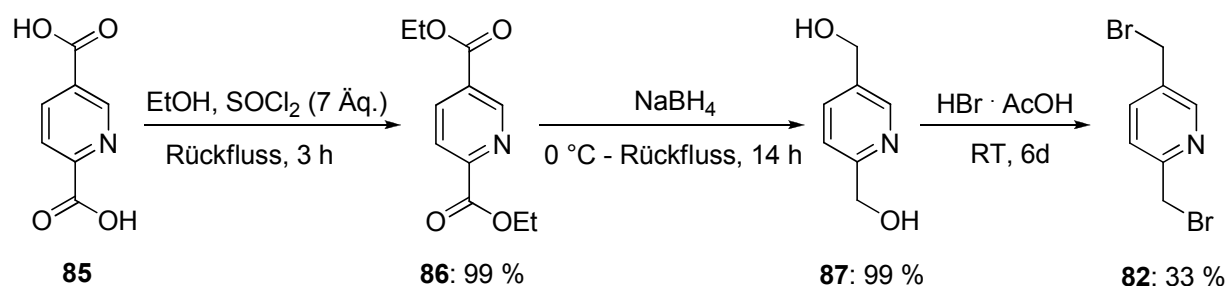


Abbildung 24 Synthese des 2,5-Bis(bromomethyl)pyridins **82**.

Während das unsubstituierte (R = H) Dibromid **65** (siehe Tabelle 2) käuflich erhältlich war, konnte das Tetrafluoroderivat **89** durch radikalische Bromierung des kommerziell erhältlichen Tetrafluoroxylens **88** in Tetrachlorkohlenstoff dargestellt werden.¹⁰⁰

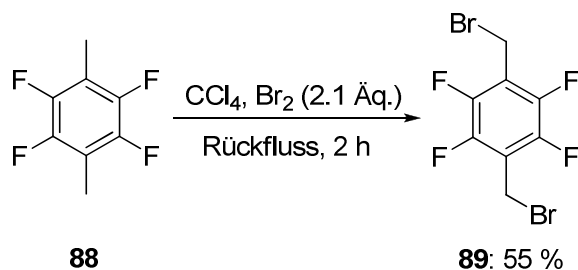


Abbildung 25 Darstellung des Dibromids **89**.

Die Synthese des Tetramethoxyderivats **93** erfolgte ausgehend von kommerziell erhältlichen 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd **90**. Durch Reaktion mit schwefelsaurer, wässriger Wasserstoffperoxidlösung wurde das entsprechende Trimethoxyphenol **91** erhalten.¹⁰¹ Anschließende Methylierung mit Kaliumcarbonat und Methyljodid führte zum

Tetramethoxyderivat **92**, das abschließend durch Reaktion mit Brommethyl-methylether in Trifluoressigsäure das Dibromid **93** ergab.

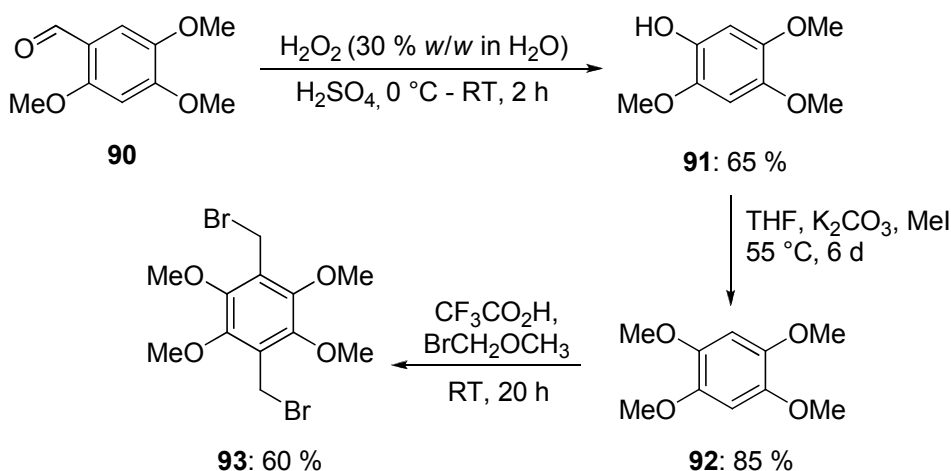
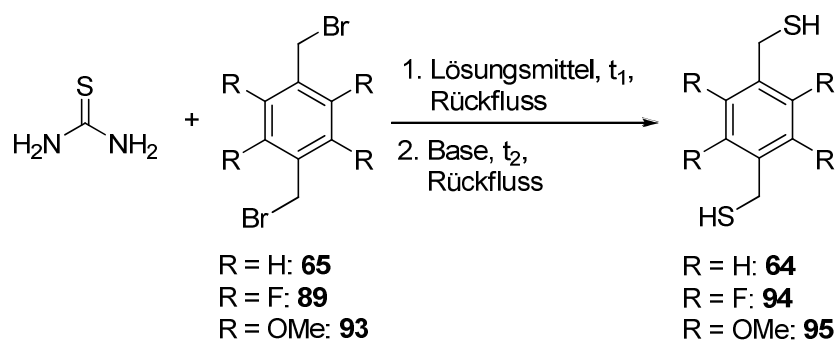


Abbildung 26 Synthese des Dibromids **93**.

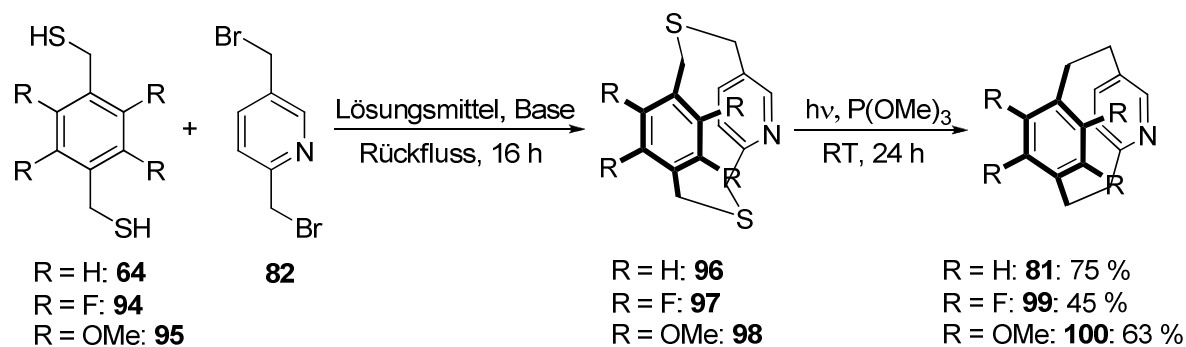
Die Darstellung der Dithiole (**64**, **94** und **95**) erfolgte ausgehend von den entsprechenden Dibromiden (**65**, **89** und **93**) durch Reaktion mit Thioharnstoff und anschließender basischer Hydrolyse.^{97,100,104}



Verbindung	R	Lösungsmittel	t ₁ [h]	Base	t ₂ [h]	Ausbeute [%]
64	H	EtOH / H ₂ O	1	KOH	2	55
94	F	<i>i</i> PrOH / H ₂ O	1	NH ₃	0.5	91
95	OMe	EtOH	6	NaOH	3	69

Tabelle 2 Synthese der Dithiol-Derivate **64**, **94** und **95**.

Die Cyclisierung zu den Dithioether-überbrückten [3.3]Paracyclophanen erfolgte analog einer von Pfaltz *et al.* beschriebenen Synthese.¹¹⁰ Dabei wurden die Reaktionspartner langsam und gleichzeitig aus zwei separaten Tropftrichtern in ein Lösungsmittelreservoir getropft, so dass das Prinzip der Hochverdünnung eingehalten wurde. Die erhaltenen Dithioether-überbrückten Cyclophane **96**, **97** und **98** wurden in Trimethylphosphit durch Bestrahlung mit UV-Licht in die jeweiligen [2.2]Paracyclophane **81**, **99** und **100** überführt.



Verbindung	R	Lösungsmittel	Base	Ausbeute [%]
96	H	EtOH	KOtBu	67
97	F	Toluol / EtOH / MeOH	NaOH	67
98	OMe	EtOH	KOtBu	42

Tabelle 3 Darstellung der [2.2]Paracyclophanderivate **81**, **99** und **100**.

Das unsubstituierte Pyridinocyclophan **81** sowie das Tetrafluoroderivat **99** konnten anschließend durch Reaktion mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in die *N*-Oxide **101** und **102** überführt werden. Nach Reaktion mit *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid und Trimethylsilyl-cyanid wurden daraus die 2-Cyano-Pyridinophane **80** und **103** in moderaten Ausbeuten erhalten.

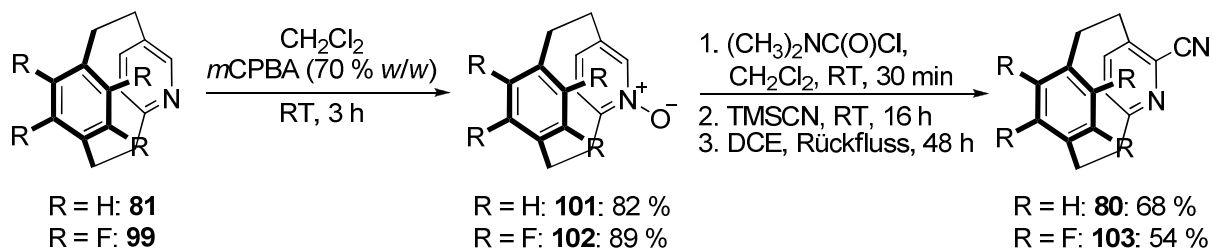


Abbildung 27 Darstellung der 2-Cyanopyridinophane **80** und **103**.

Das Tetramethoxyderivat **100** zeigte mit *meta*-Chlorperbenzoesäure nur mäßige Reaktivität und wurde durch Oxidation mit einer essigsauren Mischung aus Natriumpercarbonat und Methyltrioxorhenium in Acetonitril hergestellt. Abschließende Cyanierung unter den in Abbildung 27 beschriebenen Bedingungen ergab das Pyridinophan **105** in 39 % Ausbeute über zwei Stufen.

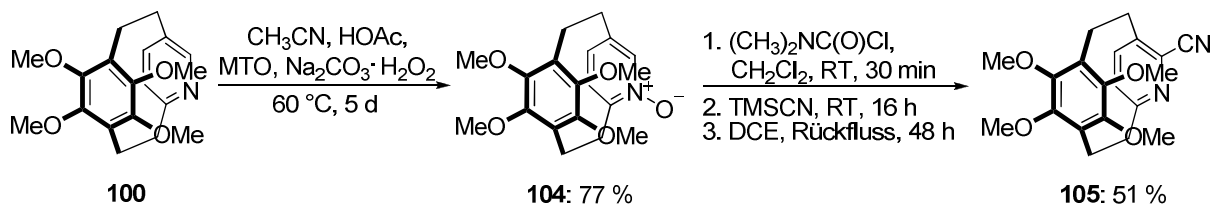


Abbildung 28 Darstellung des 2-Cyanopyridinophans **105**.

Die 2-Cyanopyridinophane **80**, **103** und **105** wurden durch Reduktion mit Palladium auf Kohle in Essigsäure und einem Wasserstoffdruck von 5 bar zunächst in die entsprechenden primären Amine überführt. Diese wurden mit Ameisensäuremethylester zur Reaktion gebracht und ergaben die Formamide **106**, **107** und **108** in guten bis sehr guten Ausbeuten. Die folgende Reaktion mit Phosphorylchlorid in Toluol führte zur Bildung der Imidazopyridin-Derivate **79**, **109** sowie **110**. Während die Umsetzung der Verbindungen **79** und **109** mit Methyljodid in THF die Imidazopyridiniumiodide **111** und **112** in guten Ausbeuten lieferte, wurde nach Umsetzung von **110** unter identischen Bedingungen das entsprechende Salz **113** nicht isoliert, sondern direkt in der nächsten Stufe als Rohprodukt eingesetzt (siehe Kapitel 1.4.5).

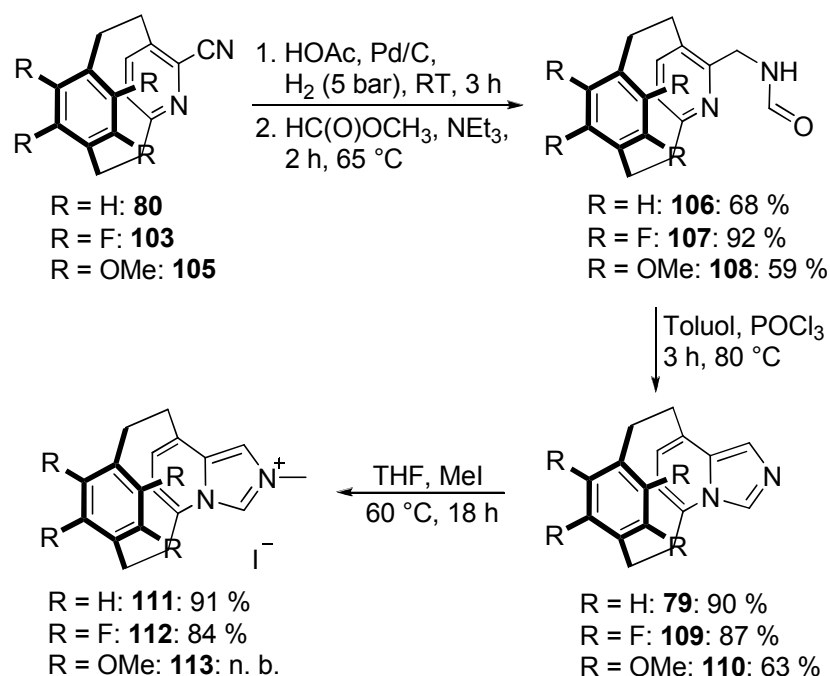
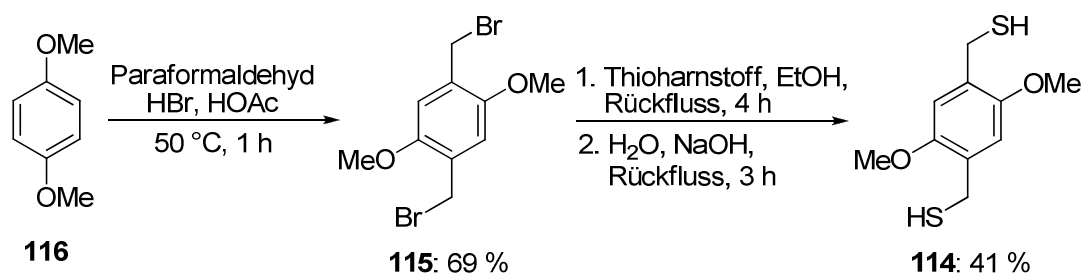


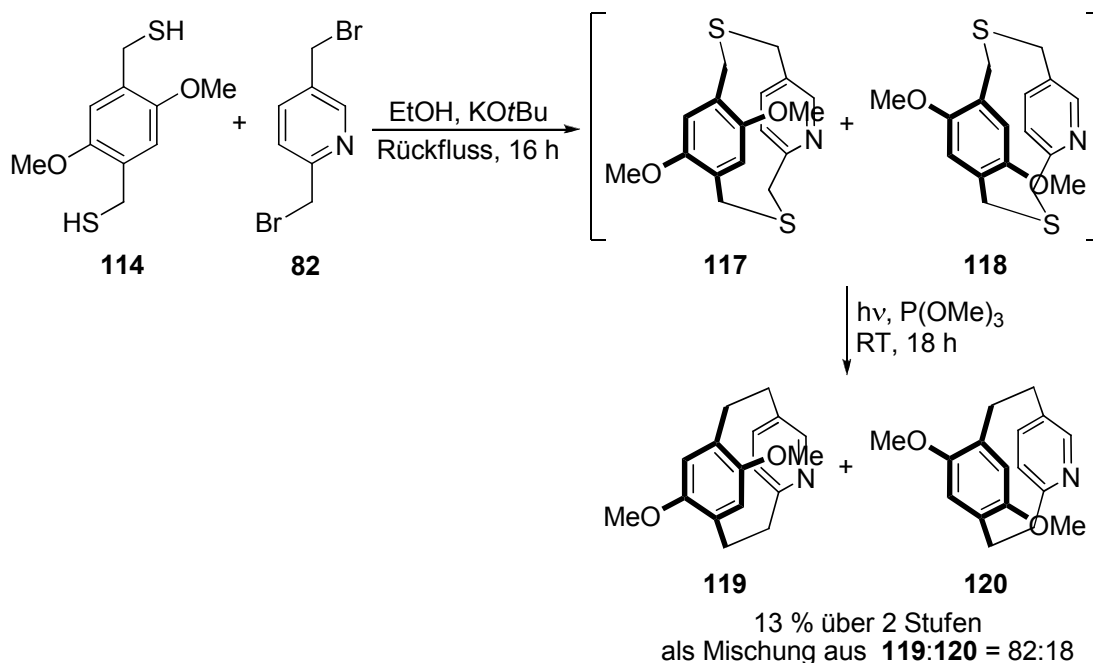
Abbildung 29 Synthese der Cyclophaniumiodide **111**, **112** und **113**.

Die in Abbildung 21 beschriebene sterische Wechselwirkung der vier Methoxygruppen sollte in einem analogen *para*-Dimethoxy-substituierten Cyclophan vermieden werden. In diesem Fall müsste sich der mesomere Effekt der Methoxygruppen auf das Cyclophan- π -System auswirken und der Einfluss auf die Elektronik des NHCs untersucht werden.

Das erforderliche Dibromid **115** konnte durch Umsetzung von 1,4-Dimethoxybenzol **116** mit Paraformaldehyd in einer Bromwasserstofflösung (33 % w/w in Essigsäure) dargestellt werden.¹⁰⁵ Das für die Cyclisierung benötigte Dithiol **114** wurde aus dem Dibromid **115** durch Reaktion mit Thioharnstoff gebildet.¹⁰⁶

Abbildung 30 Darstellung des Dithiols **114**.

Die folgende Cyclisierung mit **82** führte zu beiden isomeren Dithioethern **117** und **118**, die nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen als 1:1-Mischung vorlagen. Das Gemisch wurde anschließend als Rohprodukt in der Trimethylphosphit-vermittelten Dethionierung eingesetzt. Die diastereotopen Dimethoxycyclophane **119** und **120** konnten als Gemisch über zwei Stufen mit einer Ausbeute von lediglich 13 % dargestellt werden. Erwähnenswert ist hierbei, dass sich das Verhältnis der gebildeten Isomere **119** und **120** von zunächst 50:50 auf der Stufe der Dithioether **117** und **118** zu einem 82:18-Verhältnis verändert hat.

Abbildung 31 Darstellung der isomeren Cyclophane **119** und **120**.

Die Oxidation des Isomerengemischs aus **119** und **120** zu den entsprechenden N-Oxiden stellte sich auf Grund des elektronenreichen Gerüsts als schwierig dar. Die Behandlung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure oder Methyltrioxorhenium und Natriumpercarbonat führte entweder zu keiner Reaktion oder zur Zersetzung des Startmaterials. Erst der Einsatz von Oxon in einem Methanol-Wasser-Gemisch ergab das N-Oxid **121** in geringen Ausbeuten, wobei sich nur das Isomer **119** zum N-Oxid **121** umsetzte. Die folgende Cyanierung des N-Oxids

121 ergab unter den beschriebenen Bedingungen das Pyridinonitril **122** in einer Ausbeute von 30 %. Die anschließende Bildung des Imidazopyridins **124** durch die Hydrierungs-Formylierungs-Sequenz mit folgender Cyclisierung lieferte das Dimethoxy-Cyclophan **124** in akzeptablen Ausbeuten.

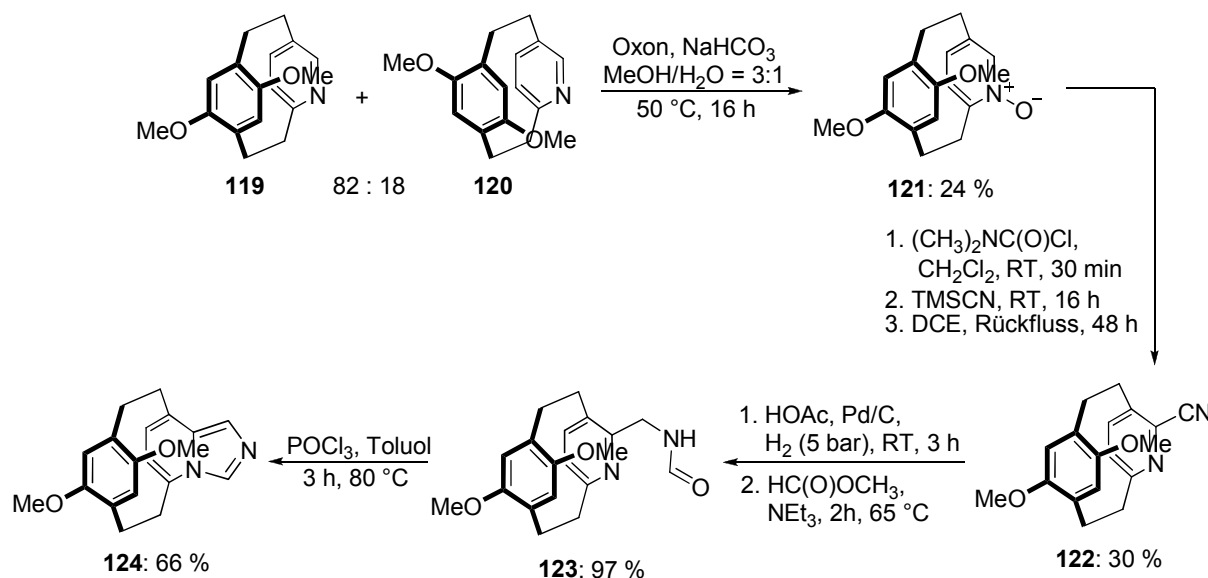


Abbildung 32 Darstellung des Dimethoxy-Imidazocyclophans **124**.

1.4.3 Synthese der zweiten Generation Cyclophan-basierter NHCs

Die oben beschriebene lineare Syntheseroute der ersten Generation zeigte speziell bei der Darstellung des Dimethoxy-Cyclophans **124** folgende Schwierigkeiten:

- Die *N*-Oxidation sowie die anschließende Cyanierung des Pyridinophans **119** liefern geringe Ausbeuten.
- Für die geplante Anwendung in der asymmetrischen Synthese wäre für eine hohe Stereoiduktion ein (sterisch anspruchsvoller) Substituent über dem Carben-Kohlenstoff nötig (Abbildung 33). Dazu müsste die Regioselektivität im Cyclisierungsschritt die Darstellung des Dimethoxycyclophans **120** oder analoger Cyclophane begünstigen.

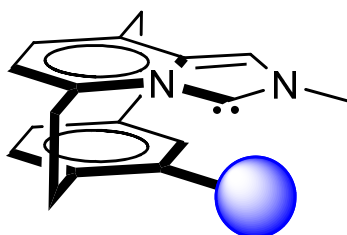


Abbildung 33 Gewünschtes Cyclophan-Regioisomer zur Anwendung in der asymmetrischen Synthese.

Die Retrosynthese in Abbildung 23 verweist auf die mögliche Cyclisierungsvorstufe **84**, durch deren Einsatz die Nachteile der bisherigen Syntheseroute zum Teil umgangen werden könnten. Eine frühzeitige Einführung der Cyanogruppe vor der Bildung des Cyclophan-Motivs vermeidet die Schwierigkeiten der *N*-Oxidation sowie der Cyanierung. Des Weiteren bietet diese Funktionalität die Möglichkeit, die Stereoselektivität auf Grund sterischer Hinderung zwischen der Cyano- und der Methoxy-Gruppe zu beeinflussen und dadurch das gewünschte Regioisomer **133** (siehe Seite 26) zugänglich zu machen.

Der erste Ansatz zur Synthese des geplanten Dibromids **84** startete von kommerziell erhältlichem 2,5-Lutidin **125**, das nach Reaktion mit *meta*-Chlorperbenzoesäure das entsprechende *N*-Oxid **126** ergab. Die nachfolgende Cyanierung unter Verwendung von *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid und Trimethylsilylcyanid lieferte das 2-Cyanopyridin **127** in guter Ausbeute.

Die beiden Methylgruppen im 2-Cyanopyridin **127** wurden im Anschluss mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff unter Bestrahlung (Osram Siccatherm, 230 V, 250 W) radikalisch monobromiert. Die Bromierung verlief jedoch nicht selektiv und es bildeten sich eine Vielzahl bromierter Nebenprodukte. Nach Optimierung konnte das gewünschte Dibromid **84** durch den Einsatz von 2.2 Äquivalenten *N*-Bromsuccinimid, einer Reaktionsdauer von 55 min und einer abschließenden zweifachen säulenchromatographischen Reinigung mit einer Ausbeute von 18-20 % erhalten werden.

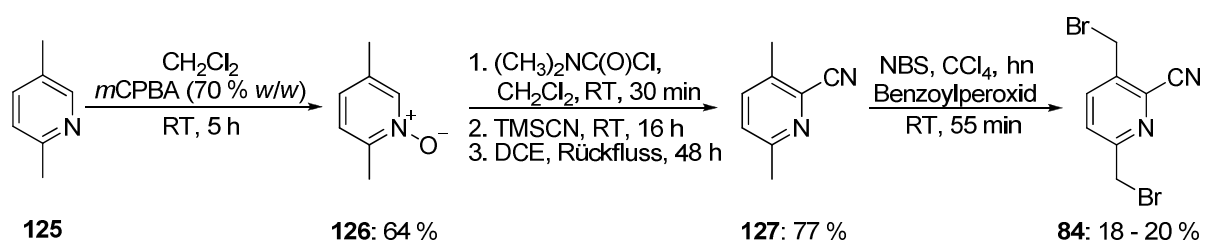


Abbildung 34 Erster Ansatz zur Synthese des Dibromids **84**.

Aufgrund der unselektiven Bromierung von **127** wurde im Folgenden versucht, einen alternativen Syntheseweg zur Darstellung des Dibromids **84** zu entwickeln. Das Diol **87** wurde zunächst mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid und Imidazol zum entsprechenden Disilylether **128** umgesetzt. Durch anschließende *N*-Oxidation und Cyanierung konnte das Bissilyl-geschützte Cyanopyridin **130** erhalten werden. Dieses wurde mit Bromtriphenylphosphoniumbromid zur Reaktion gebracht und ergab in nahezu quantitativer Ausbeute das gewünschte Dibromid **84**. Mit dem Diol **87** als gut zugänglichem Startmaterial (siehe

Abbildung 24) und einer sinnvollen Schutzgruppenstrategie war es nun möglich, das Dibromid **84** in sechs Stufen und einer Gesamtausbeute von 62 % zu erhalten.

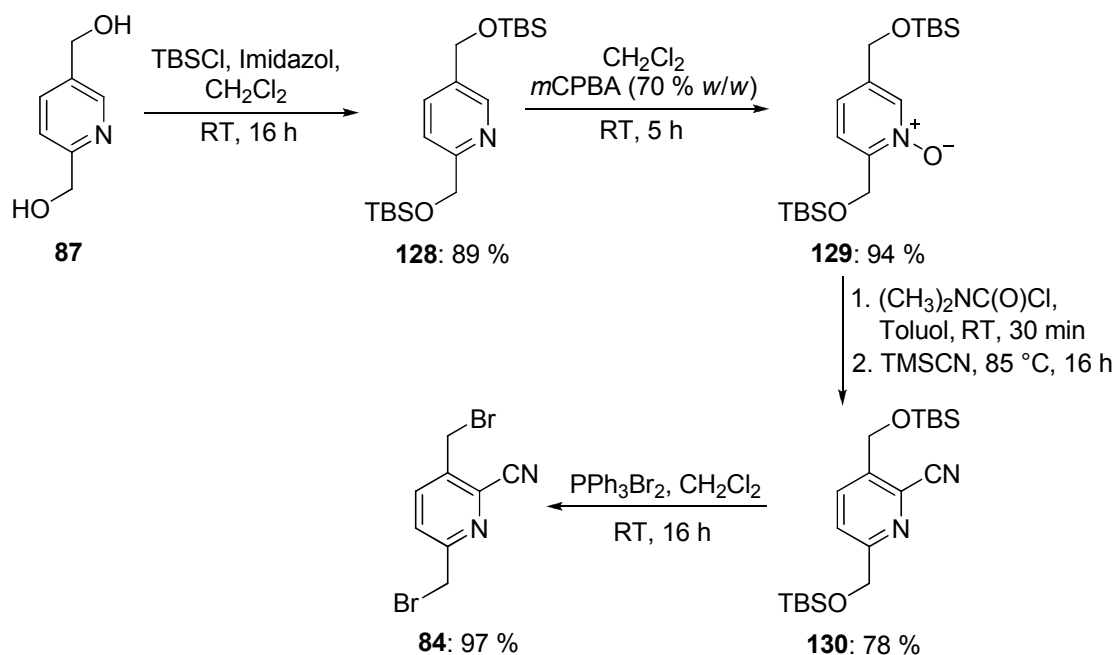


Abbildung 35 Verbesserte Synthese des Dibromids **84**.

Die anschließende Cyclisierung des Dibromids **84** mit dem Dithiol **114** unter hoher Verdünnung ergab eine 1:1-Mischung der beiden isomeren Bisthioether **131** und **132**. Nach photolytischer Dethionierung in Trimethylphosphit konnten mit nahezu unverändertem Verhältnis die beiden regioisomeren Dimethoxycyclophane **122** und **133** mit einer Gesamtausbeute von 25 % über zwei Stufen erhalten werden.

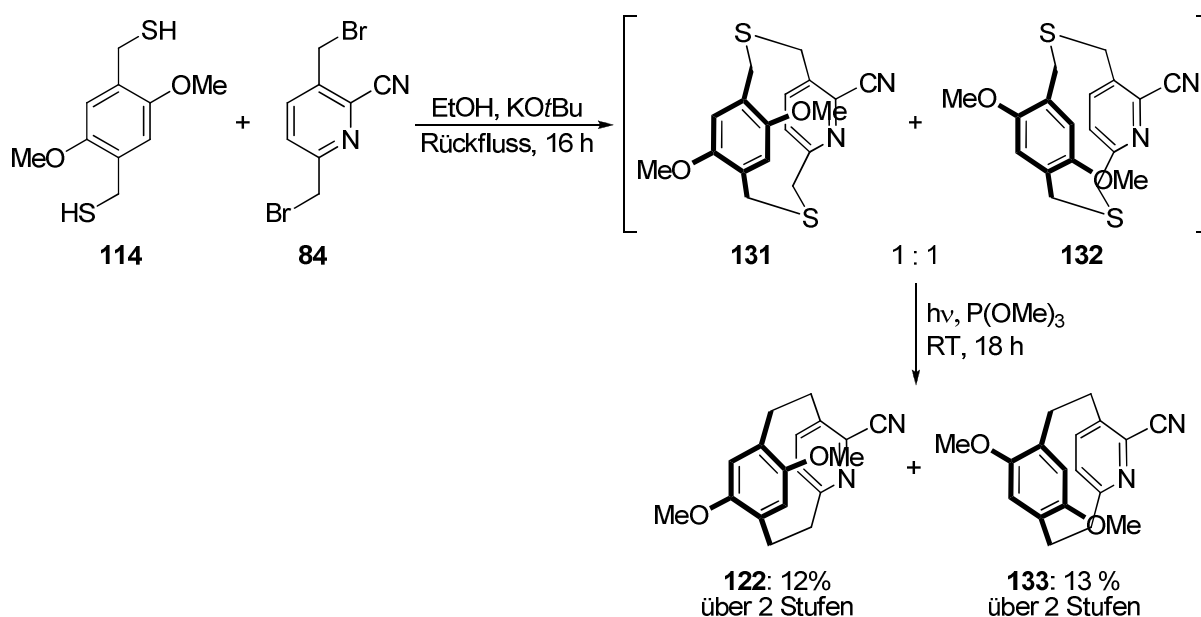


Abbildung 36 Synthese der diastereomeren Dimethoxy-Cyclophane **122** und **133**.

Die Syntheseroute der zweiten Generation zeigte, dass der Einsatz des Dibromids **84** die gesamte Synthese nicht nur konvergenter gestaltete, sondern die Darstellung des bisher nicht zugänglichen Isomers **133** ermöglichte.

Analog der Synthese des isomeren Dimethoxy-Imidazopyridinophans **124** konnte das Dimethoxy-Cyclophan **133** durch die Reduktions-Formylierungs-Cyclisierungs-Sequenz mit folgender Methylierung zum Imidazoliumiodid **136** umgesetzt werden.

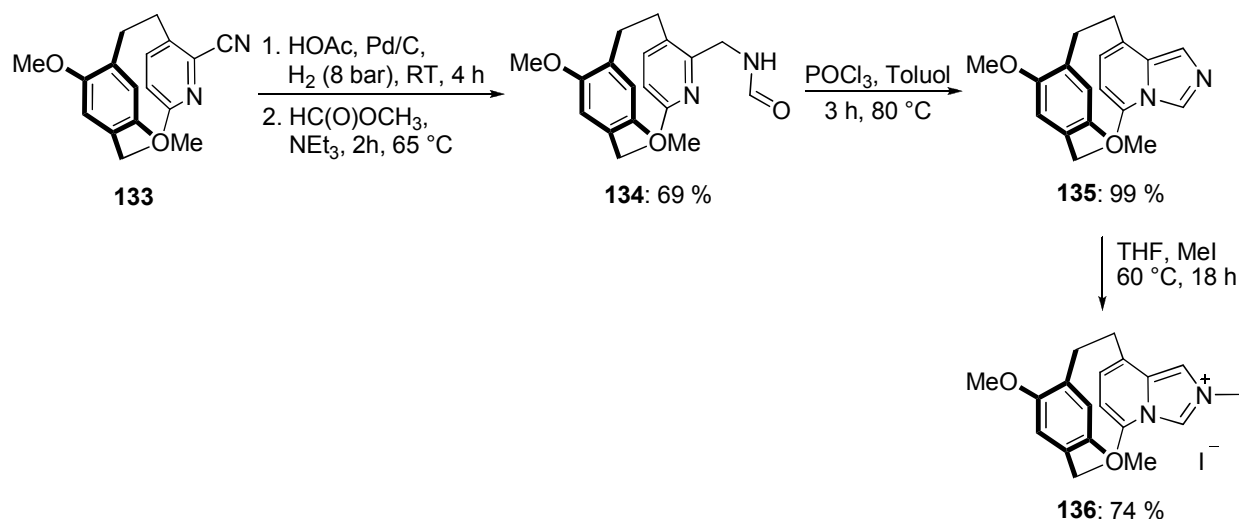


Abbildung 37 Darstellung des Dimethoxy-Imidazocyclophaniumiodids **136**.

Die Konstitution der beiden isomeren Dimethoxy-Derivate **124** sowie **135** wurde auf einer späteren Stufe in Form der jeweiligen Rhodium-Cyclooctadien-Komplexe **154** und **156** durch Kristallstrukturanalyse bestätigt (siehe Kapitel 1.4.5, Seite 33-34).

Um den sterischen Anspruch und damit eine mögliche Stereoinduktion eines NHC-Cyclophans in der asymmetrischen Synthese zu erhöhen, wurde anstatt der Methoxy-Substituenten ein sterisch anspruchsvollerer Rest gewählt. Bei der Verwendung eines Terphenyl-Motivs könnte ein Halbraum des aktiven Metall-NHC-Komplexes effektiver abgeschirmt werden, wodurch ein prochirales Substrat bevorzugt von einer Seite aus stereoselektiv angegriffen werden sollte (Abbildung 38).

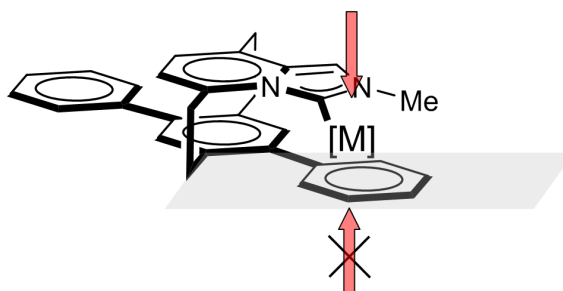


Abbildung 38 Modell zur Stereoinduktion eines Terphenyl-NHC-Komplexes in der asymmetrischen Katalyse.

Die Synthese des Terphenyl-Derivats ging von kommerziell erhältlichem 1,4-Dibromo-2,5-dimethylbenzol **137** aus. Nach doppelter Palladium-vermittelter Suzuki-Kupplung mit Phenylboronsäure **138** konnte das Dimethylterphenyl-Derivat **139** erhalten werden. Dieses wurde radikalisch mit *N*-Bromsuccinimid zur Reaktion gebracht und ergab das Dibromid **140** neben 12 % des monobromierten Derivats **141**. Nach abschließender Reaktion mit Thioharnstoff und basischer Hydrolyse konnte das Dithiol **142** in guter Ausbeute erhalten werden.

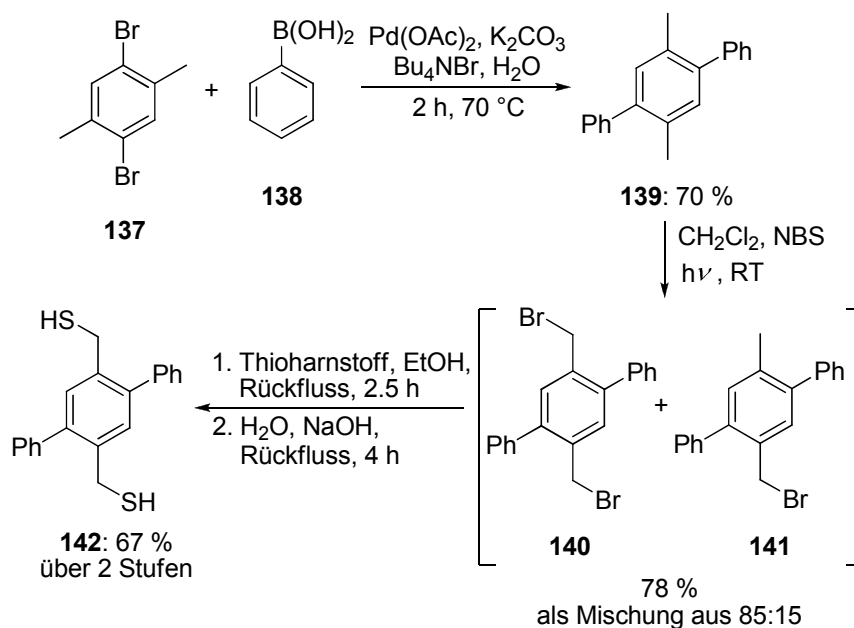


Abbildung 39 Synthese des Dithiols **142**.

Die folgende Cyclisierung des Dibromids **84** mit Dithiol **142** ergab eine Mischung der Bisthioether **143** und **144** in einem Verhältnis von 80:20 zugunsten des gewünschten Stereoisomers **143**. Der Versuch, die Cyanogruppe durch Hydrierung unter Verwendung von Palladium auf Kohle in das entsprechende Amin zu überführen, war nicht erfolgreich und das Startmaterial wurde reisoliert. Der Einsatz von Lithiumaluminiumhydrid lieferte das freie Amin, das nach Formylierung das Formamid **146** ergab. Die abschließende Cyclisierung mit Phosphorylchlorid und Methylierung lieferte das Imidazopyridiniumiodid **148**.

Bei der photolytischen Dethionierung wurde der gleiche Effekt wie bei der Synthese des Dimethoxy-Derivats **119** beobachtet (siehe Kapitel 1.4.2, Seite 23). So wurde aus dem 80:20-Gemisch der Bisthioether **143** und **144** nur das Terphenyl-Cyclophan **145** erhalten.

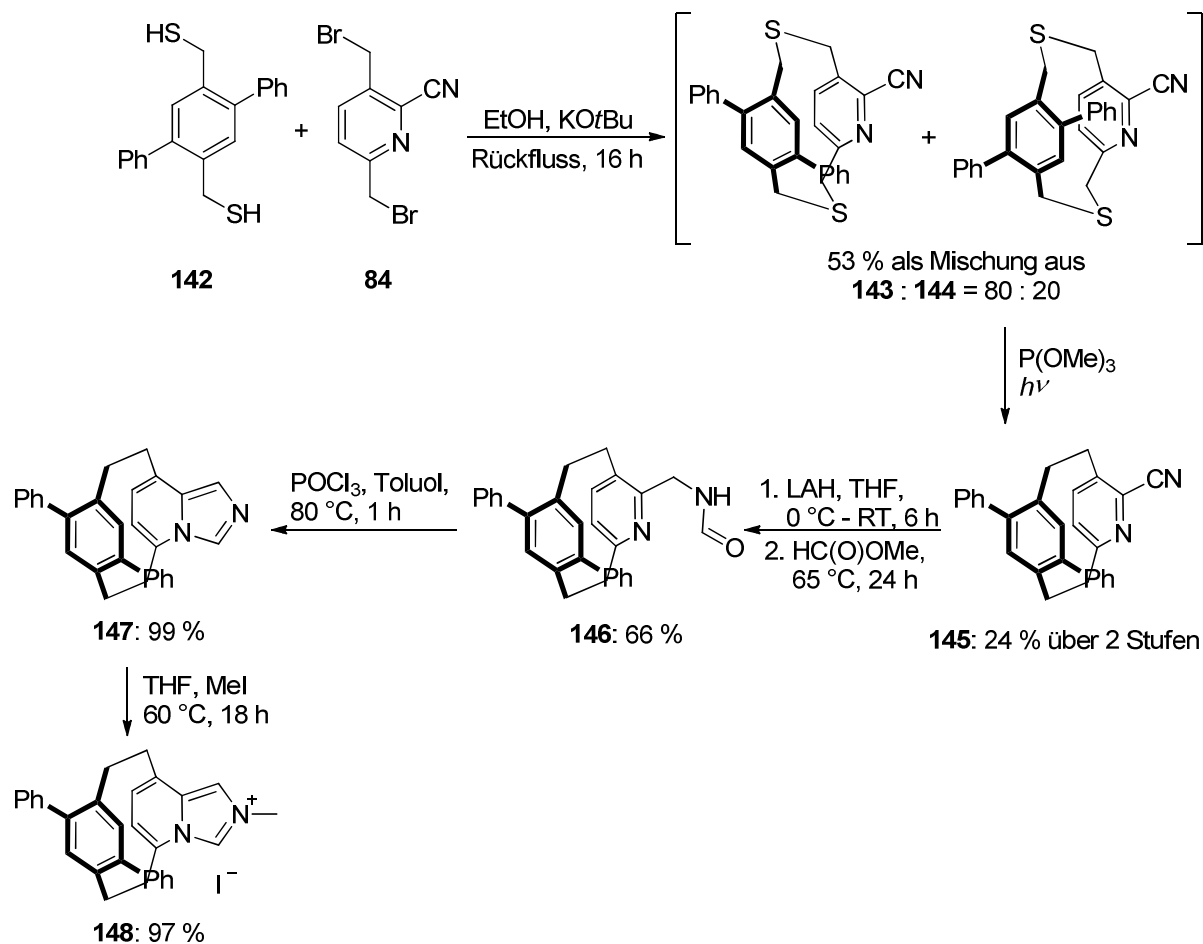


Abbildung 40 Synthese des Terphenyl-Imidazopyridiniumiodids **148**.

Das Imidazopyridinophan **147** (Abbildung 41) konnte in Form des Hydrochlorids aus Chloroform kristallisiert werden. Die Kristallstrukturanalyse bestätigte dessen Konstitution.

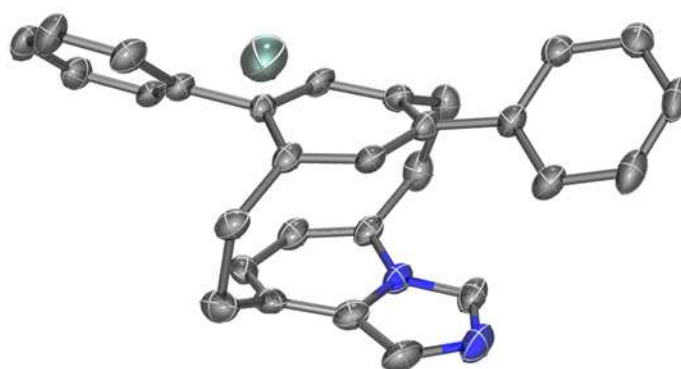


Abbildung 41 ORTEP-Diagramm von **147**·HCl.*

* In den dargestellten ORTEP-Diagrammen wurden die Wasserstoffatome zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Die erfolgreiche Anwendung der Syntheseroute der zweiten Generation zeigte, dass im Fall der Methoxy-Pyridinophane **122** und **133** die sterische Wechselwirkung der *pseudo-geminalen* Substituenten die elektronische Abstoßung der Methoxygruppe mit dem freien Elektronenpaar des Pyridins überwiegt. Dadurch wurde die Synthese des zunächst energetisch ungünstigeren Regioisomers **133** nicht nur möglich, sondern im Fall eines sterisch anspruchsvollen Rests wie beim Terphenyl-Derivat **145** bevorzugt.

Zur Anwendung in der asymmetrischen Katalyse war die Trennung der planar-chiralen Cyclophane in die Enantiomere nötig. Wie in Kapitel 1.2.5 beschrieben, wurde zunächst die Cokristallisation des Pyridin-Derivats **81** mit einer chiralen Säure getestet. Kristallisationsversuche mit (-)-Mandelsäure bzw. (+)-Camphersulfonsäure durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung in Chloroform führte zur Mischung der entsprechenden diastereomeren Salze. Auch der Versuch der Cokristallisation des Imidazo-Pyridinophans **79** mit (-)-Mandelsäure blieb ohne Erfolg und lieferte eine Mischung der diastereomeren Salze. Eine Alternative zur Cokristallisation mit einer chiralen Säure war die Co-Kristallisation des *N*-Oxids **101** mit (+)-Binol. In der Literatur wurde beschrieben, dass sich auf diese Weise ein axial-chirales Pyridin-*N*-Oxid trennen ließ.⁴⁸ Analog wurde einerseits versucht, durch Eindiffundieren von Diethylether die Kristallisation aus Dichlormethan zu ermöglichen, andererseits sollte durch langsame Abkühlung auf -40 °C eines der beiden diastereomeren Konjugate kristallisiert werden. Beide Versuche blieben jedoch erfolglos.

Da die Cokristallisationsversuche erfolglos waren, wurde im Folgenden die Trennung des Terphenyl-basierten Imidazopyridinophans **147** mittels präparativer, chiraler HPLC durchgeführt.

1.4.4 Synthese der dritten Generation Cyclophan-basierter NHCs

Analog der retrosynthetischen Analyse in Abbildung 23 würde die Verwendung einer Imidazopyridin-basierten Cyclisierungsvorstufe wie **83** die Synthese unterschiedlicher Cyclophan-Derivate noch flexibler und konvergenter gestalten. Zur Synthese des dazu benötigten Dibromids **83** wurde das Bissilyl-geschützte Cyanopyridin **130** zunächst mit Raney[®]-Nickel in einer ammoniakalischen Methanollösung bei 60 °C bei einem Wasserstoffdruck von 60 bar in das freie Amin überführt.⁴⁹ Dieses wurde mit Ameisensäuremethylester zur Reaktion gebracht und ergab das Formamid **149** in einer Ausbeute von 55 % über zwei Stufen. Durch die folgende Reaktion mit Brom-triphenylphosphonium-bromid

konnte die Cyclisierung, Entschützung und Dibromierung in einer Stufe durchgeführt und das Dibromid **83** mit einer Ausbeute von 44 % erhalten werden.

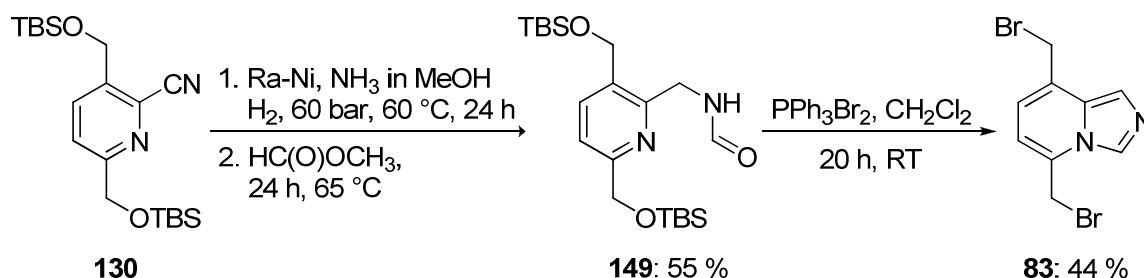


Abbildung 42 Synthese des Imidazopyridinderivats **83**.

Die Reaktion des Imidazopyridindibromids **83** mit dem Dithiol **142** ergab eine Mischung der Bisthioether-überbrückten Imidazopyridinophane **150** und **151** in einem Verhältnis von 57 : 43, wobei eine Zuordnung anhand der vorliegenden Daten nicht vorgenommen werden konnte. Die anschließende photolytische Dethionierung unter Ausbildung des entsprechenden [2.2]Paracyclophan-Grundgerüsts führte jedoch zur Zersetzung des Materials. Aus diesem Grund wurde die Syntheseroute der dritten Generation nicht weiter verfolgt.

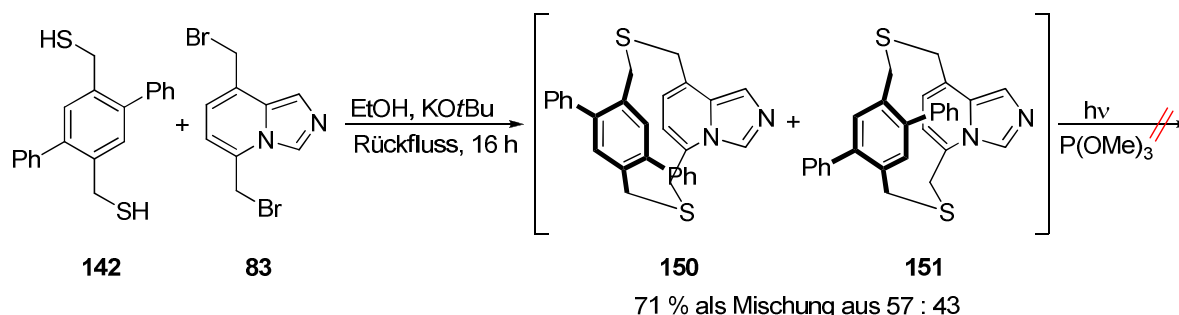


Abbildung 43 Syntheseversuch der dritten Generation zur Darstellung des Imidazopyridinophans **147**.

1.4.5 Elektronische Eigenschaften Cyclophan-basierter NHCs

Um den Einfluss des Cyclophan-Motivs auf die elektronischen Eigenschaften der NHCs zu untersuchen, wurden die Imidazopyridinium-Salze in die entsprechenden Cyclooctadienyl- bzw. Biscarbonyl-Rhodium-Carbenkomplexe überführt (siehe Kapitel 1.2.3).

Dazu wurden die jeweiligen Imidazoliumiodide **111**, **112**, und **136** zunächst *in situ* durch Reaktion mit Silber(I)oxid zu den entsprechenden Silber(I)-NHC-Komplexen umgesetzt. Nach Transmetallierung auf Rhodium konnten die NHC-Rodium-Komplexe **152**, **153**, und **154** in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

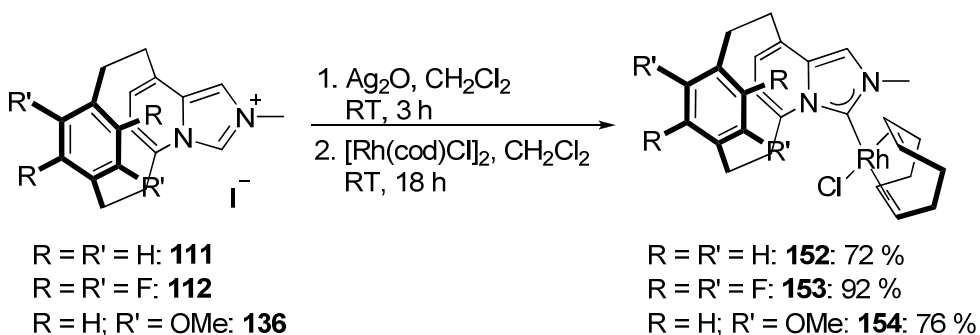


Abbildung 44 Synthese der Rhodium-Komplexe **152**, **153** und **154**.

Das Tetramethoxyderivat **110** sowie das Dimethoxyderivat **124** wurden vor der Komplexierung *in situ* mit Methyljodid methyliert und anschließend in die Rhodium(I)-Komplexe **155** und **156** überführt.

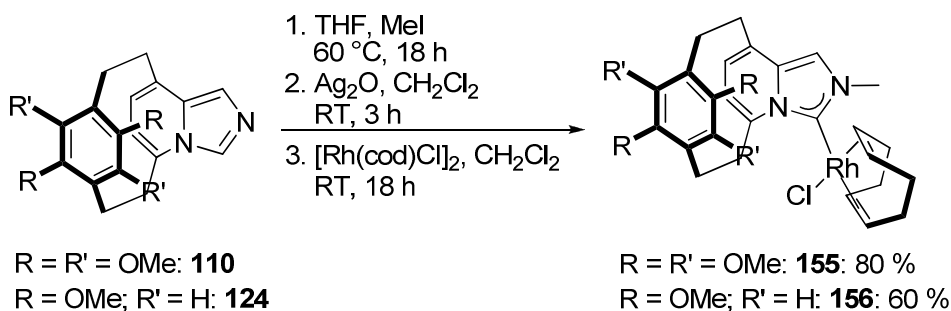


Abbildung 45 Synthese der Rhodium-Komplexe **155** und **156**.

Einkristalle von **152** (Abbildung 46), **153** (Abbildung 47) und der beiden Dimethoxyderivate **156** (Abbildung 48) sowie **154** (Abbildung 49) konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Dichlormethan erhalten werden. Für die Dimethoxy-Derivate **154** und **156** konnte so auch deren Konstitution bestätigt werden.

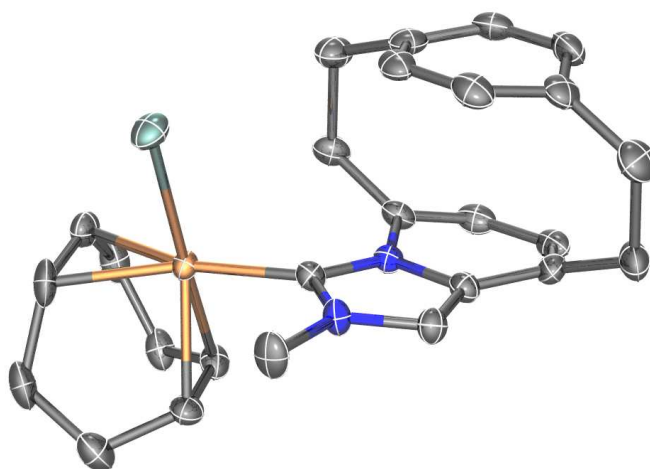


Abbildung 46 ORTEP-Diagramm des Rhodium-Komplexes **152**.

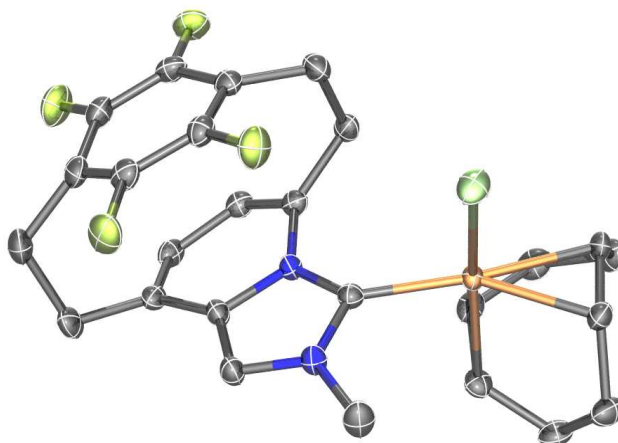


Abbildung 47 ORTEP-Diagramm des Rhodium-Komplexes 153.

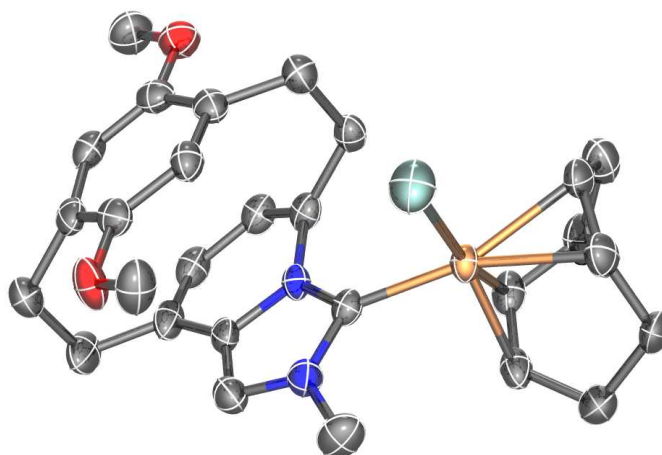


Abbildung 48 ORTEP-Diagramm des Rhodium-Komplexes 156.

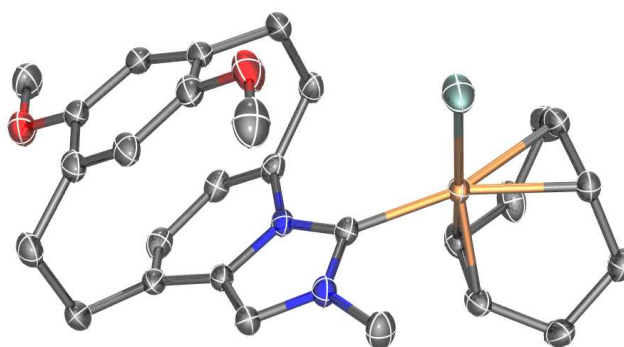


Abbildung 49 ORTEP-Diagramm des Rhodium-Komplexes 154.

Des Weiteren zeigte sich, dass im Gegensatz zum Tetramethoxy-Derivat die Dimethoxy-Cyclophane **124** und **135** die coplanare Ausrichtung der Methoxysubstituenten mit dem aromatischen System ermöglichen (Abbildung 50).

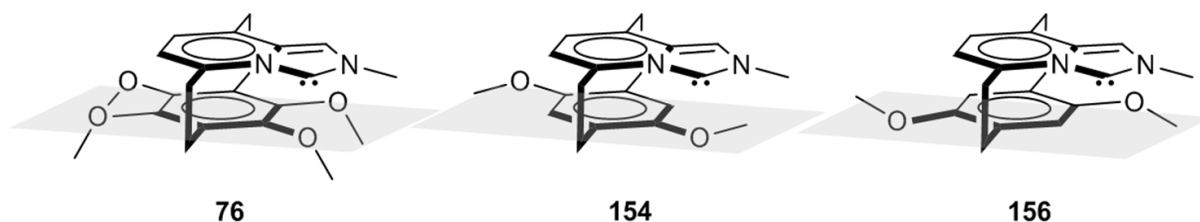


Abbildung 50 Vergleich der Ausrichtung der Methoxysubstituenten von **76**, **154** und **156**.

Zu Vergleichszwecken wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem Imidazopyridiniumchlorid **157** der analoge Rhodium(I)-NHC-Komplex **158** dargestellt.^{12a}

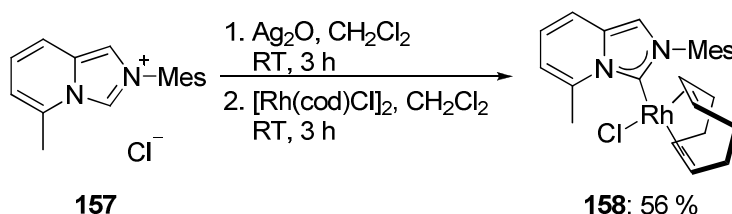


Abbildung 51 Synthese des Rhodium(I)-Komplexes **158**.

Ebenso wurde aus **159** durch *in situ* Deprotonierung mit Triethylamin das entsprechende Triazolopyridinyliden freigesetzt und als Rhodium(I)-NHC-Komplexes **160** abgefangen.¹¹

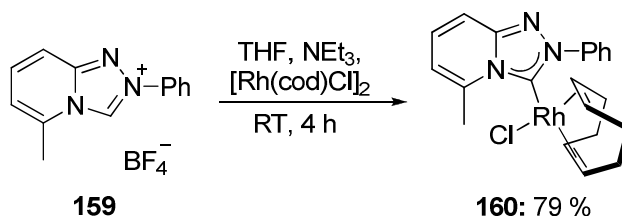
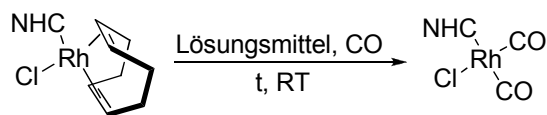


Abbildung 52 Synthese des Rhodiumkomplexes **160**.

Der anschließende Austausch der Cyclooctadienyl-Liganden durch Carbonylgruppen gelang durch Einleiten von Kohlenmonoxid in eine Lösung des jeweiligen Rhodium(I)-Komplexes. Dabei verdrängte das Kohlenmonoxid das schwächer gebundene Cyclooctadien unter Ausbildung der Biscarbonyl-Komplexe, was durch eine Farbveränderung der Lösungen von einem kräftigen Gelb hin zu einem Hellgelb deutlich sichtbar wurde (Tabelle 4).



Rhodium(I)-cod-NHC-Komplex	Lösungsmittel	t [min]	Rhodium(I)-(CO) ₂ -NHC-Komplex	Ausbeute [%]
152	THF	5	161	92
153	THF	5	162	95
155	THF	5	163	72
154	CH ₂ Cl ₂	10	164	56
156	THF	10	165	n. b.
158	THF	10	166	62
160	THF	60	167	79

Tabelle 4 Synthese der Biscarbonyl-Rhodium(I)-NHC-Komplexe.

Einkristalle des Rhodium-Komplexes **161** konnten bei Raumtemperatur durch Lösen des Komplexes in Chloroform und langsamen Abdampfen des Lösungsmittels in Form hellgelber Kristalle erhalten werden.

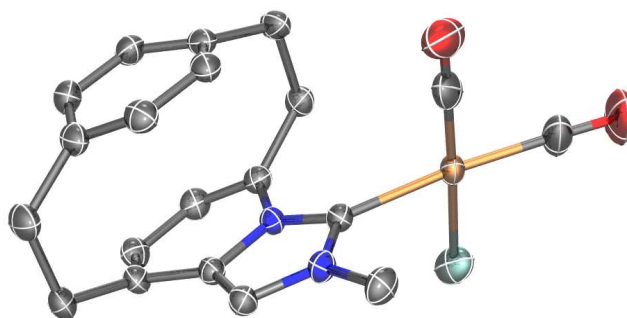


Abbildung 53 ORTEP-Diagramm des Rhodium-Komplexes **161**.

Die unterschiedlichen NHCs wurden zunächst in Form der jeweiligen Cyclooctadienyl-Rhodium(I)-Komplexe mittels Cyclovoltammetrie auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht.⁵⁰

	NHC	E_{σ} [eV]	E_{π} [eV]	$E_{1/2}$ [V]	Rh-C _{Carben} [Å]
74 (R = Me) 168 (R = Mes) 169 (R = Bn)		-4.97 ^b	-0.63 ^b	0.805 ^c	2.057(3) ^{d,12a}
170		-5.33	-0.97	0.955	2.041(10) ¹¹
56		-5.00	-1.14	0.858	2.035(5)
75		-5.14	-1.34	0.905	2.032(2)
73		-4.86	-0.85	n. b. ^e	n. b. ^e
171		-4.89	-0.88	n. b. ^e	2.056(2)
172		-4.92	-0.89	n. b. ^e	2.033(3)

^a Gegen Ferrocen/Ferrocinium ($E_{1/2}=0.46$ V) kalibriert, Bu_4NPF_6 (0.1 M) in CH_2Cl_2 . ^b R = Methyl. ^c R = Mesityl. ^d R = Benzyl.
^e Nicht bestimmt.

Tabelle 5 Berechnete Energien der σ -Donororbitale E_{σ} und der π -Akzeptororbitale E_{π} für verschiedene NHCs, sowie elektrochemische Redoxpotentiale $E_{1/2}$ und Bindungslängen der Rhodium-Carben-Bindung der entsprechenden Rhodium-Komplexe des Typs [NHC·RhCl(cod)].

Die Verwendung der Cyclooctadienyl-Komplexe hat hierbei den Vorteil, dass die Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse reversibel sind. Im Gegensatz dazu sind diese bei Biscarbonylkomplexen nach Plenio *et al.* auf Grund der möglichen Abspaltung eines Carbonyl-Liganden irreversibel und daher weniger geeignet für elektrochemische Untersuchungen.³⁶

Die Oxidationspotentiale der entsprechenden NHC·RhCl(cod)-Komplexe sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Unterstützend zu den elektrochemischen Untersuchungen wurden

theoretische Berechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (BP86(RI)/TZVP) durchgeführt.⁵¹

Vorweggenommen sei zunächst, dass die Berechnungen zeigen, dass einerseits bei den meisten der hier untersuchten Komplexe das höchste besetzte Orbital (HOMO) des NHCs (E_{σ}) das σ -Donororbital darstellt. Andererseits entspricht das energetisch niedrigste, unbesetzte Orbital mit einem Orbitalkoeffizient ungleich Null am Carben-Kohlenstoff (E_{π}) nur selten dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO).

Die Auswertung der berechneten sowie der experimentell gefundenen Werte lässt folgende Rückschlüsse zu:

Während sich E_{σ} bei der Einführung der zweiten Cyclophan-Ebene (**56**) im Vergleich zum äquivalenten, planaren NHC-Komplex **74** kaum verändert, fällt E_{π} um -0.63 V auf einen Wert von -1.14 eV. Die Einführung des Cyclophan-Motivs sollte somit einen erheblichen Einfluss auf die π -Acidität des NHCs haben, was sich auch in der Reaktivität widerspiegeln müsste (siehe Kapitel 2.2.3).

Die Energie des π -Akzeptororbitals in Cyclophan-basierten NHCs weist eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am „oberen“ Ring des Cyclophans auf. So beträgt die Differenz der E_{π} -Werte des Tetramethoxy-Derivats **73** zum Tetrafluoro-Derivat **75** nahezu 0.5 eV. Diese starke Abhängigkeit lässt sich durch die charakteristische $\pi\pi$ -Wechselwirkung der beiden aromatischen Ringe des Cyclophans verstehen (Abbildung 54).⁵²

Der Vergleich der planaren NHCs **74** und **170** zeigt, dass der formale Austausch einer CH-Gruppe gegen ein Stickstoffatom E_{π} deutlich sinken lässt. Zusätzlich senkt in diesem Fall der Stickstoff als elektronegativeres Heteroatom auch E_{σ} und damit die σ -Donorfähigkeit des NHCs.

Der Vergleich der Dimethoxy-Derivate **171** und **172** mit dem Tetramethoxy-Derivat **73** zeigt, dass die zusätzlichen zwei Methoxygruppen überraschenderweise keinen signifikanten Einfluss auf E_{σ} und E_{π} ausüben.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen bestätigen die Folgerungen aus den Berechnungen. Im Fall des Imidazopyridinophans **56** führt die zweite Ebene über dem planaren Imidazopyridin-2-yliden im Vergleich mit **168** zu einer verringerten Elektronendichte am Metall und damit zu einem höheren Redoxpotential. Dieses steht in sehr gutem Einklang mit der erhöhten π -Acidität von **56** im Vergleich mit **168**, während die σ -Donorfähigkeiten von **56** und **168** nahezu identisch sind.

Die gesteigerte π -Acidität des tetrafluorierten Imidazopyridinophan-ylidens **75** führt im Vergleich mit seinem unsubstituierten Analogon **56** bei ähnlichem E_{σ} folglich zu einem erhöhten Redoxpotential.

Die Substitution eines CH-Fragments im Imidazopyridin-Yliden **168** durch ein Stickstoffatom führt beim Triazolopyridin-Yliden **170** ebenfalls zu einer erhöhten π -Acidität. Zusätzlich führt der elektroneivere Stickstoff auch zu einer verringerten σ -Donorfähigkeit, was sich wiederum in einem erhöhten Redoxpotential ausdrückt.

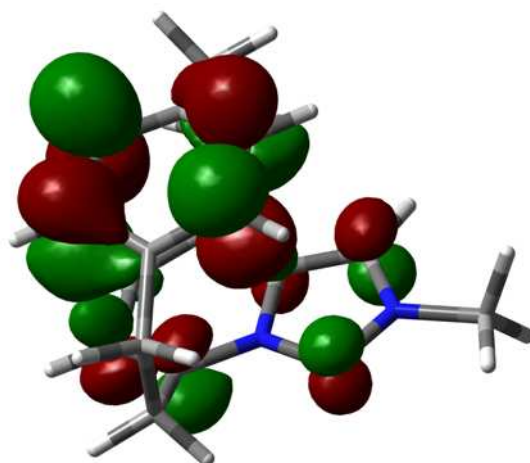


Abbildung 54 Das π -Akzeptororbital von **56** (Ergebnis von DFT-Berechnungen).

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass NHCs entgegen den bisherigen Annahmen neben ihrem ausgeprägten σ -Donorvermögen über abstimmbare π -Akzeptoreigenschaften verfügen können. Der Einfluss dieser elektronischen Feinabstimmung auf die Reaktivität der entsprechenden Metall-NHC-Komplexe in der Katalyse wird in Kapitel 2.2.3 untersucht.

Zusätzlich wurden die elektronischen Eigenschaften der Carbene mittels Infrarotspektroskopie analysiert. Wie in Kapitel 1.2.3 beschrieben, besitzen Rhodium(I)-Biscarbonyl-Komplexe eine symmetrische sowie eine asymmetrische Carbonyl-Schwingung, deren Signallage stark von den elektronischen Eigenschaften des eingesetzten Liganden abhängt. Unterstützend zu den experimentell bestimmten Daten wurden entsprechende theoretische Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (BP86(RI)/TZVP) durchgeführt.⁵¹

Der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen zeigt, dass die berechneten Werte eine systematische Abweichung zu kleineren Wellenzahlen aufweisen, wobei die generelle Tendenz dem Experiment entspricht. Des Weiteren ergibt eine detaillierte theoretische Analyse des **56**-RhCl(CO)₂-Komplexes, dass von den beiden berechneten

Energieminima **173** und **174** (Abbildung 55) nur das Konformer **174** (Abbildung 53) mit den experimentellen Daten in Einklang steht. Dieses Konformer zeichnet sich durch eine charakteristische Ausrichtung der *cis*-Carbonylgruppe aus, die einerseits senkrecht zur Cyclophanebene und andererseits in direkter Nachbarschaft zur „oberen“ Ebene des Cyclophan-Liganden **56** liegt (Abbildung 55).

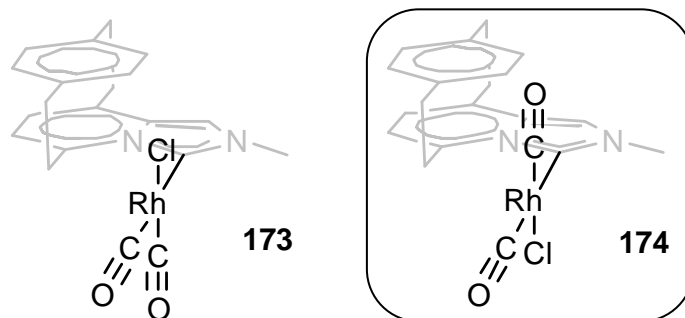


Abbildung 55 Mögliche Energieminima **173** und **174** des Rhodium-Komplexes **161**.

Bei den Infrarotmessungen der NHC·RhCl(CO)₂-Komplexe ist eine starke Abhängigkeit der Ergebnisse von der Probenvorbereitung aufgefallen. Es wurde festgestellt, dass die Messung der jeweiligen Probe als Lösung im Vergleich zum Feststoff eine tendenzielle Abweichung von bis zu 15 cm⁻¹ zu größeren Wellenzahlen ergibt. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Diskussion auf Basis der Feststoffanalyse durchgeführt (Tabelle 6).

Die höhere π -Acidität des Imidazopyridinophan-Ylidens **56** im Vergleich mit seinem planaren Analogon **168** wurde parallel zu den oben beschriebenen Analysen auch Infrarotspektroskopisch bestätigt. Die höhere Wellenzahl der asymmetrischen Carbonyl-Schwingung von **56** erklärt sich somit aus der gestiegenen π -Akzeptorfähigkeit bei vergleichbarem σ -Donorvermögen. Das Triazolopyridin-Yliden **170** führt auf Grund des zusätzlichen elektronegativen Stickstoffs im Heterocyclus und der daraus resultierenden geringeren σ -Donorfähigkeit bei gleichzeitig erhöhter π -Acidität zur größten Wellenzahl (2004 cm⁻¹) in der vorliegenden Messreihe.

Die Abhängigkeit der Carbonylschwingung vom Substitutionsmuster des Cyclophans wurde bereits 2007 von Fürstner *et al.* beschrieben.¹³ Während das unsubstituierte Imidazopyridinophan-Yliden **56** eine Wellenzahl von 1989 cm⁻¹ aufweist, führt das Tetrafluor-substituierte Imidazopyridinophan-Yliden **75** mit einer Wellenzahl von 2004 cm⁻¹ zum gleichen Ergebnis wie des Triazolopyridin-Ylidens **170**. Der bemerkenswerte Unterschied von 15 cm⁻¹ zwischen **56** und **75** deutet analog der Berechnungen aus Tabelle 5 auf eine erhebliche Steigerung des π -Akzeptorvermögens hin. Beim Tetramethoxy-substituierten Derivat **73** weisen die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen auf eine leicht niedrigere

Wellenzahl hin, während die experimentellen Werte keinen messbaren Unterschied zum unsubstituierten Analogon **56** ergeben. Die Ursache hierfür könnte die „out-of-plane“-Konformation der Methoxy-Gruppen liefern (vgl. Kapitel 1.2.5). Dieses Argument ist jedoch angesichts der Dimethoxy-substituierten Imidazopyridinophan-Ylidene **171** und **172** auf Grund der Coplanarität der Methoxygruppen mit dem π -System des Cyclophans nicht mehr haltbar. In diesem Fall zeigen die Messwerte nur eine geringe, allerdings uneinheitliche Abweichung zum unsubstituierten Analogon **56**. Während das Isomer **171** eine leicht höhere Wellenzahl als **56** aufweist, ist das andere Isomer **172** durch eine kleinere Wellenzahl charakterisiert.

Eine mögliche Erläuterung für diese Abweichung geben sekundäre Orbitalwechselwirkungen zwischen der *cis*-ständigen Carbonylgruppe und den zum Carben-Kohlenstoff *pseudo*-geminalen Substituenten am „oberen“ Cyclophanring. Der Vergleich der berechneten Daten des Trifluor-substituierten Imidazopyridinophan-Ylidens **177** mit dem monosubstituierten Analogon **176** zeigt beispielsweise, dass der Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des NHCs hauptsächlich durch den zum Carben-Kohlenstoff *pseudo*-geminalen Substituenten geprägt ist.

In diesem Fall weist das Trifluor-substituierte Derivat **177** mit einem Proton in *pseudo*-geminaler Position nahezu die gleiche Wellenzahl auf wie das unsubstituierte NHC **56**, während andererseits das Tetrafluor-Derivat **75** fast identisch mit dem Monofluor-substituierten NHC **176** ist. Bei Betrachtung der Methoxy-substituierten Imidazopyridinophan-Ylidene zeigt sich mit Ausnahme des sterisch anspruchsvollen Tetramethoxy-Derivats **73** zunächst die gleiche Tendenz. Während das Monomethoxy-Derivat **175** sowie das Dimethoxy-Derivat **171** mit Methoxy-Gruppen in *pseudo*-geminaler Position eine im Vergleich mit dem unsubstituierten Cyclophan-Yliden **56** leicht erhöhte Wellenzahl ergeben, liegt der Wert für das Dimethoxy-Derivat **172** mit einem Proton in *pseudo*-geminaler-Position um 8 cm^{-1} unter dem Wert der anderen beiden Methoxy-Derivate.

	NHC	$\tilde{\nu}_{\text{asym}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{sym}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{asym}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{sym}} [\text{cm}^{-1}]$
74		2000 ^a	2079 ^{a,12}	1987	2058
168		1984	2067	n.b. ^b	n.b. ^b
170		2004	2078 ¹¹	1992	2063
56		1989	2068 ¹³	1978	2055
75		2004	2073 ¹³	1988	2059
73		1989	2073 ¹³	1974	2053
171		1991	2071	1982	2056
172		1989	2072	1974	2056
175		n. b. ^b	n. b. ^b	1982	2056
176		n. b. ^b	n. b. ^b	1990	2058
177		n. b. ^b	n. b. ^b	1977	2059

^a Gemessen in einer CH₂Cl₂-Lösung. ^b Nicht bestimmt.

Tabelle 6 Vergleich der gemessenen und berechneten CO-Schwingungsfrequenzen der NHC·RhCl(CO)₂-Komplexe (falls nicht anders erwähnt wurde die Probe als Feststoff vermessen).

Um diese sekundären Wechselwirkungen zu verdeutlichen, wurde nach den Prinzipien der „Atom-in-Molecules“-Theorie eine topologische Untersuchung der Elektronendichteverteilung durchgeführt.⁵³ Dabei wurde die Elektronendichte auf der Ebene, die durch die *cis*-Carbonylgruppe sowie durch den *pseudo*-geminalen Substituenten aufgespannt wird, analysiert. Das Vorliegen eines bindungskritischen Punktes deutet hierbei auf die elektronische Wechselwirkung zwischen zwei Atomen in einem Molekül hin. Die entsprechenden Profile für die Komplexe **56**·RhCl(CO)₂, **176**·RhCl(CO)₂ und **175**·RhCl(CO)₂ sind in Abbildung 56 dargestellt.

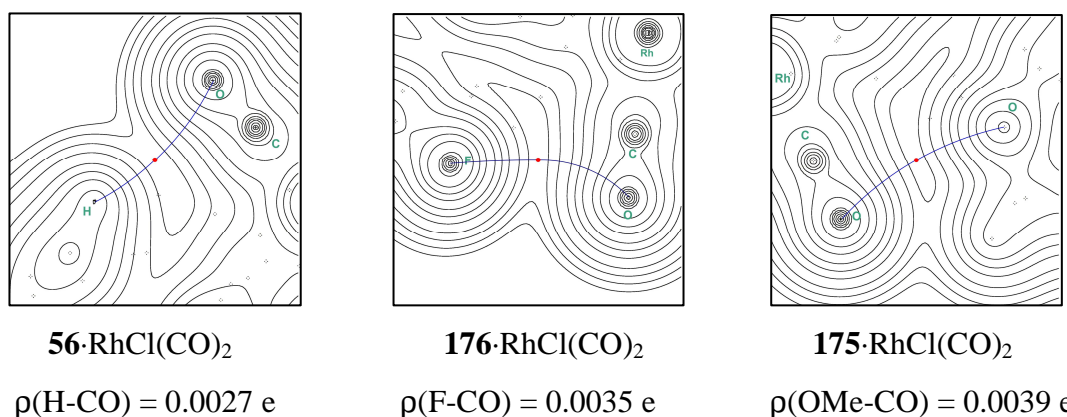


Abbildung 56 Profil der Elektronendichteverteilung mit blau eingezeichneter Elektronenwechselwirkung, rotem bindungskritischem Punkt der Komplexe **56**·RhCl(CO)₂, **176**·RhCl(CO)₂ und **175**·RhCl(CO)₂ und Wert der Elektronendichte am bindungskritischem Punkt.

In den drei Beispielen in Abbildung 56 konnte ein bindungskritischer Punkt und damit eine elektronische Wechselwirkung zwischen dem *pseudo*-geminalen Substituenten und der *cis*-Carbonylgruppe gefunden werden.

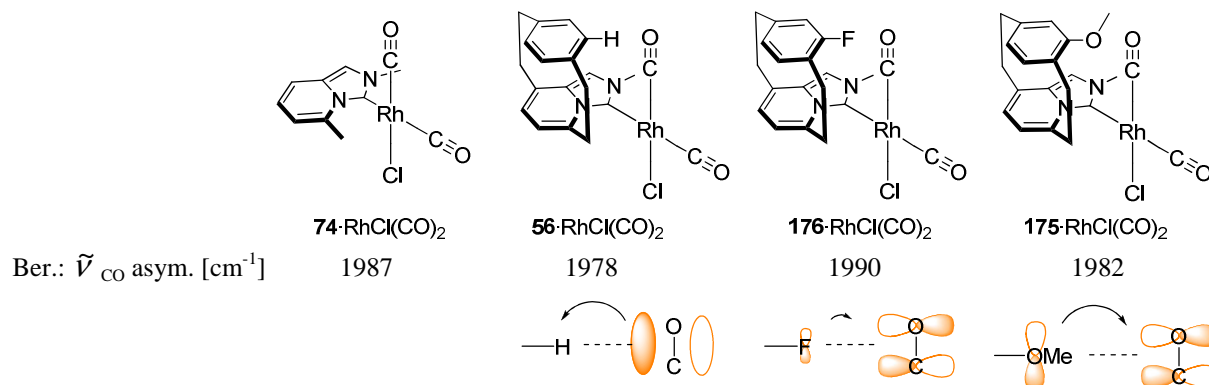


Abbildung 57 Interpretation der Infrarot-spektroskopischen Daten ($\tilde{\nu}_{\text{CO asym.}}$) mittels sekundärer Orbitalwechselwirkungen.

Die Elektronendichte an diesen Punkten ist zwar mit Werten zwischen 0.0027 und 0.0039 e relativ gering, aber theoretisch ausreichend, um einen Einfluss auf die Bindungsordnung und

damit auf die Schwingung der *cis*-Carbonylgruppe auszuüben. Die Interpretation dieser sekundären Wechselwirkungen ist in Abbildung 57 verdeutlicht.

Generell gibt es auf Grund der unterschiedlichen Substituenten zwei Effekte:

- Der Vergleich des planaren Imidazopyridinophan-Ylidenkomplexes **74**·RhCl(CO)₂ mit dem analogen Cyclophan-basierten Komplex **56**·RhCl(CO)₂ bringt zunächst ein unerwartetes Ergebnis. Trotz der gestiegenen π -Acidität des Cyclophan-basierten NHCs weist die berechnete Wellenzahl einen geringeren Wert auf. Dies lässt sich mit der in Abbildung 57 dargestellten sekundären Wechselwirkung erklären. Die attraktive Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und dem Proton in **56**·RhCl(CO)₂ führt zu einem Transfer von Elektronendichte in Richtung des Protons. Dadurch wird die Bindungsordnung der Carbonylgruppe erniedrigt, was eine niedrigere Wellenzahl zur Folge hat.
- Der zweite Effekt ist elektronisch gesehen entgegengesetzt zum ersten Effekt, führt jedoch spektroskopisch gesehen zu denselben Konsequenzen. Substituenten mit freien Elektronenpaaren führen zu einem Elektronentransfer in das antibindende Orbital der *cis*-Carbonylgruppe und reduzieren damit die Bindungsordnung dieser Carbonylgruppe. Hierbei hat das Fluoratom in **176**·RhCl(CO)₂ auf Grund seiner hohen Elektronegativität eine geringe Auswirkung auf die Wellenzahl, während die Methoxygruppe in **175**·RhCl(CO)₂ einen deutlicheren Effekt induziert.

Ein wichtiger Aspekt bezüglich der sekundären Wechselwirkungen und deren Einfluss auf die asymmetrische Carbonylschwingung ist, dass die Schwingungen der beiden Carbonylgruppen in den vorliegenden Komplexen nur durch eine schwache Wechselwirkung miteinander gekoppelt sind. Theoretische Analysen der NHC·Biscarbonyl-Rhodium-Komplexe zeigten, dass die *trans*-Carbonylgruppe einen größeren Beitrag zur symmetrischen Carbonylschwingung liefert, während die asymmetrische Schwingung der *cis*-Carbonylgruppe zugeordnet werden kann.⁵¹ Im Rückschluss lässt sich damit leichter verstehen, warum laut Berechnungen die asymmetrische Schwingung relativ empfindlich auf die Änderung des *pseudo*-geminalen Substituenten reagiert.

Obwohl sich die Infrarotspektroskopie über Jahrzehnte als erfolgreiche Untersuchungsmethode der elektronischen Eigenschaften von Liganden erwiesen hat, konnte sie bei der vorliegenden experimentellen Untersuchung der Cyclophan-basierten NHCs nur einen unzureichenden Einblick in die elektronischen Eigenschaften dieser speziellen Ligandenklasse geben. Eine der möglichen Ursachen dafür liegt in der unterschiedlichen Ausprägung der σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften der NHCs. Auf der anderen Seite zeigten sich weitere

unerwartete Effekte wie die in Abbildung 57 dargestellten stereoelektronischen Wechselwirkungen, die einen starken Einfluss auf die Messwerte haben. Da das Ausmaß der einzelnen Effekte jedoch unbekannt ist, ist letztendlich die Evaluierung der elektronischen Eigenschaften aus den gemessenen Infrarotdaten nur bedingt möglich.

Neben den bisher vorgestellten Methoden wurde weiterhin versucht, die elektronischen Eigenschaften der NHCs auf Basis der ^{13}C NMR-Spektroskopie zu evaluieren. Abbildung 58 fasst die Signallagen der untersuchten NHC-RhCl(cod)-Komplexe zusammen. Es zeigt sich jedoch, dass der Vergleich der Carbenkohlenstoff-Signale keine zuverlässige Interpretation der elektronischen Eigenschaften der NHCs zulässt. Einerseits können strukturell sowie elektronisch ähnliche NHC-Komplexe miteinander verglichen werden, andererseits ist dies im Fall strukturell unterschiedlicher NHCs durch z. B. verschieden stark ausgeprägte Anisotropieeffekte des Carben-Kohlenstoffatoms erschwert.⁹

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Lage eines Carben-Kohlenstoff-Signals in der NMR-Spektroskopie von unterschiedlichen und unabhängigen Faktoren beeinflusst wird. Dadurch stellt die ^{13}C NMR-Spektroskopie keine sinnvolle Analysemethode für die Evaluierung der σ -Donor- bzw. der π -Akzeptoreigenschaften von NHCs dar.⁵⁴

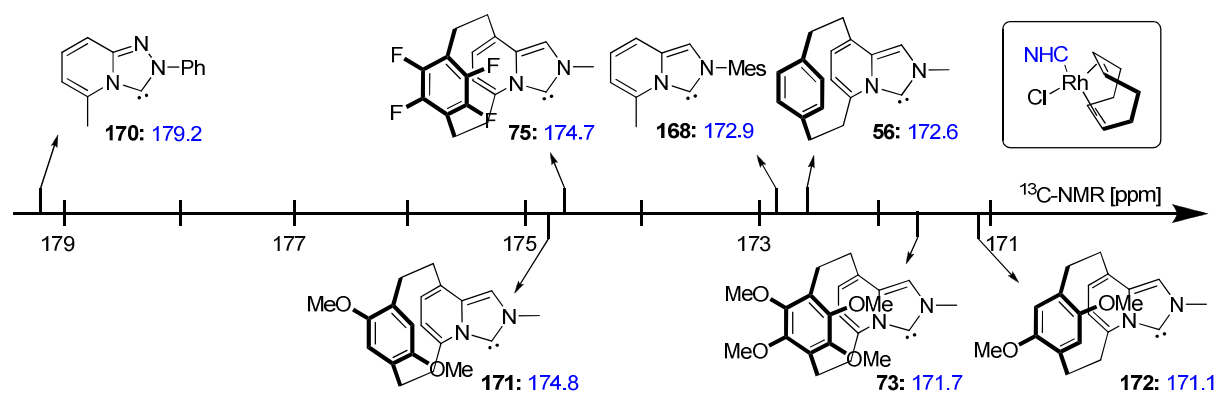


Abbildung 58 Signallage des Carben-Kohlenstoffs der jeweiligen NHC-RhCl(cod)-Komplexe (gemessen in CDCl_3 bzw. **168** und **170** in CD_2Cl_2).

Hingegen lässt der Vergleich der Bindungslängen zwischen Rhodium und dem Carben-Kohlenstoffatom in den dargestellten NHC-RhCl(cod)-Komplexen in gewissem Umfang Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften der Carbene zu (Seite 36, Tabelle 5).³⁵ Beispielsweise hat das Triazolopyridin-Yliden **170** auf Grund des höheren π -Akzeptorvermögens und des daraus resultierenden höheren Doppelbindungscharakters einen um 0.016 \AA kürzeren Bindungsabstand als das Imidazopyridin-Yliden **168**. Die Einführung des Cyclophan-Motivs in **56** verkürzt im Vergleich mit dem Triazolopyridin-Yliden **168** die Bindungslänge zwischen Rhodium und dem Carben-Kohlenstoff nochmals um ~ 0.005 -

0.008 Å, was einen Hinweis auf einen gesteigerten Doppelbindungscharakter und damit auf eine höhere π -Akzeptorfähigkeit der Cyclophan-basierten NHCs gibt.

Auch in diesem Fall folgt das Dimethoxy-substituierte Cyclophan-Yliden **171** nicht den allgemeinen Trends. Während das isomere Dimethoxy-Derivat **172** die gleichen Tendenzen wie die anderen Cyclophan-basierten Imidazopyridin-Ylidene aufweist, hat das Dimethoxy-Imidazopyridinophan-Yliden **171** im Rhodium-Komplex eine zum planaren Analogon **168** vergleichbare Rhodium-Carben-Bindungslänge. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung liefert die Kristallstruktur des entsprechenden Rhodium-Komplexes **154**. Während beim isomeren Komplex **156** das Rhodiumatom einen Abstand von 0.136 Å zur NCN-Ebene hat und damit nahezu coplanar mit dieser ist, zeigt es im Dimethoxy-Derivat **154** eine Abweichung von 0.368 Å. Durch diese ist die d_{π} - p_{π} -Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand gestört, was zu einer geringeren Bindungsordnung führt und folglich eine Bindungsverlängerung verursacht.

Der Ursprung dieser Abweichung liegt in der sterischen Wechselwirkung des Methoxy-Substituenten mit dem Chlorid-Ligand. Dadurch wird dieser aus seiner ursprünglichen Position verdrängt mit der Folge einer verzerrten Koordinationsgeometrie (Abbildung 59). Der Abstand der Methoxy-Gruppe zum Carben-Kohlenstoff ist mit 3.565 Å vergleichsweise kurz und schließt eine elektronische Wechselwirkung nicht aus.

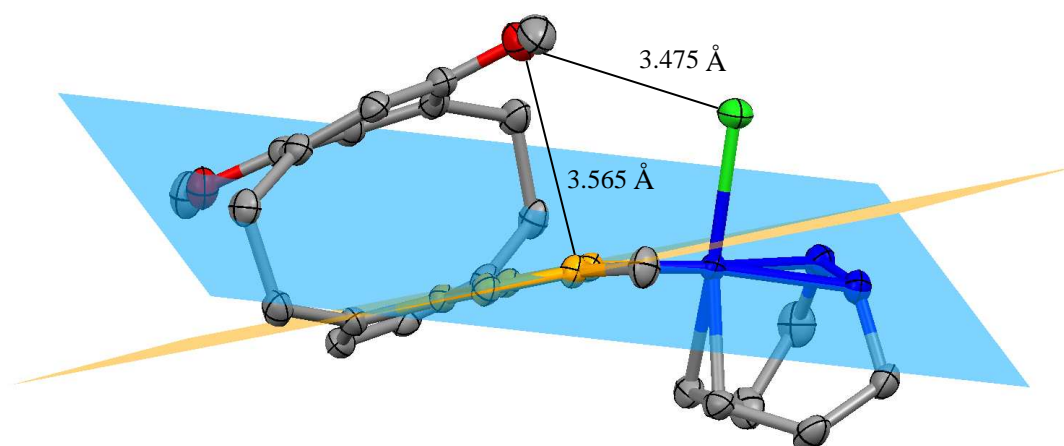


Abbildung 59 Verzerrte Koordinationsgeometrie des Komplexes **154** (gelbe Ebene: N-C^{Carben}-N, blaue Ebene: C^{cod}-Rh-C^{cod}).

Die Analyse der Bindungslängen zeigt, dass es keine grundsätzliche Korrelation zwischen den σ -Donor- bzw. den π -Akzeptoreigenschaften von NHCs und der Metall-Carben-Bindungslänge gibt. In diesem Fall haben eine Vielzahl von Faktoren wie sterische, stereo-elektronische Effekte sowie Kristall-Packungseffekte einen wesentlichen Einfluss.

Die Ergebnisse der vorliegenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen deuten klar darauf hin, dass neben der charakteristischen und bekannten σ -Donorfähigkeit von NHCs die π -Akzeptorfähigkeit einen durchaus signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Cyclophan-basierten NHCs hat (siehe Kapitel 2.4).

2 Teil II – Homogene Gold(I)-Katalyse

2.1 Allgemeine Einleitung

Gold hatte für lange Zeit durch seinen edlen Charakter sowie durch seinen hohen Preis keinerlei Bedeutung in der homogenen Katalyse. Erst in den letzten 15 Jahren hat das Interesse und damit die Anzahl der Publikationen auf diesem Gebiet rasant zugenommen.⁵⁵ Die hohe Affinität zu π -Systemen und die daraus resultierenden Transformationen eröffnen den direkten Zugang zu komplexen, zum Teil polycyclischen Strukturen.^{56,57} Die Anwendung von Gold in der asymmetrischen Katalyse ist bis dato aber auf einige wenige Anwendungen beschränkt.^{66-69,72a,122}

2.2 Kenntnisstand

2.2.1 N-heterocyclische Carbene in der metallorganischen Katalyse

Die Verwendung von NHCs als Liganden in der metallorganischen Katalyse hat sich seit der ersten Anwendung in der Hydrosilylierung durch Nile *et al.*⁵⁸ im Jahr 1977 bis heute in vielen verschiedenen Reaktionen als sehr erfolgreich erwiesen. Der Einsatz von Pd- (z. B. Kreuzkupplung), Ni- (z. B. Cycloaddition), Cu- (z. B. Cyclopropanierung), Rh- (z. B. Hydroformylierung), Ir- (z. B. Hydrierung), Au- (z. B. Cycloisomerisierung)⁵⁹ oder auch Pt-NHC-Komplexen (z. B. Hydrosilylierung) in der homogenen Katalyse^{1b,3a} zeigt, dass die Klasse der NHCs neben den etablierten Phosphor-basierten Liganden (Phosphane, Phosphite...) neue Möglichkeiten eröffnet.

Als eine der wichtigsten Anwendungen der NHCs zählt der Einsatz in der Olefin-Metathese. Der von Grubbs *et al.* entwickelte Ruthenium-Katalysator **178** konnte in seiner zweiten Generation (**179**) durch den Austausch eines Tricyclohexylphosphan-Liganden durch ein sterisch anspruchsvolles NHC deutlich an Katalysatoraktivität gewinnen (Abbildung 60).⁶⁰ Das Katalysatorsystem **179** zeichnet sich weiterhin durch eine erhöhte Stabilität aus und toleriert eine große Substratpalette.

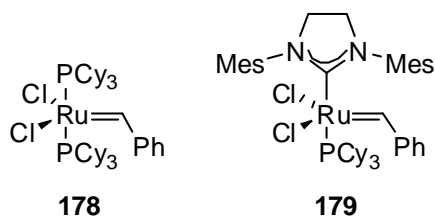


Abbildung 60 Grubbs-Katalysator 1. Generation (**178**) sowie 2. Generation (**179**).

Allgemein weisen NHCs im Vergleich zu Phosphanen einige Vorteile in der homogenen Katalyse auf. Neben einer erhöhten Stabilität der jeweiligen aktiven Metallspezies gegenüber Oxidation, Hydrolyse sowie thermischer Belastung liegt das Liganden-Dissoziationsgleichgewicht auf Grund des starken σ -Donorcharakters der NHCs fast vollständig auf der Seite der Metall-Carben-Komplexe.⁶¹

Die Verwendung chiraler NHCs als Steuerliganden in der asymmetrischen Katalyse wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. Nach dem ersten Einsatz C_2 -symmetrischer NHCs im Jahr 1996 durch Herrmann *et al.*⁶² konnten in weiteren mechanistisch unterschiedlichen Reaktionen in einigen Fällen sehr gute Enantioselektivitäten erreicht werden. Dies ist beispielhaft in Abbildung 61 in der Entwicklung auf dem Gebiet der asymmetrischen Hydrosilylierung gezeigt.^{1a,63}

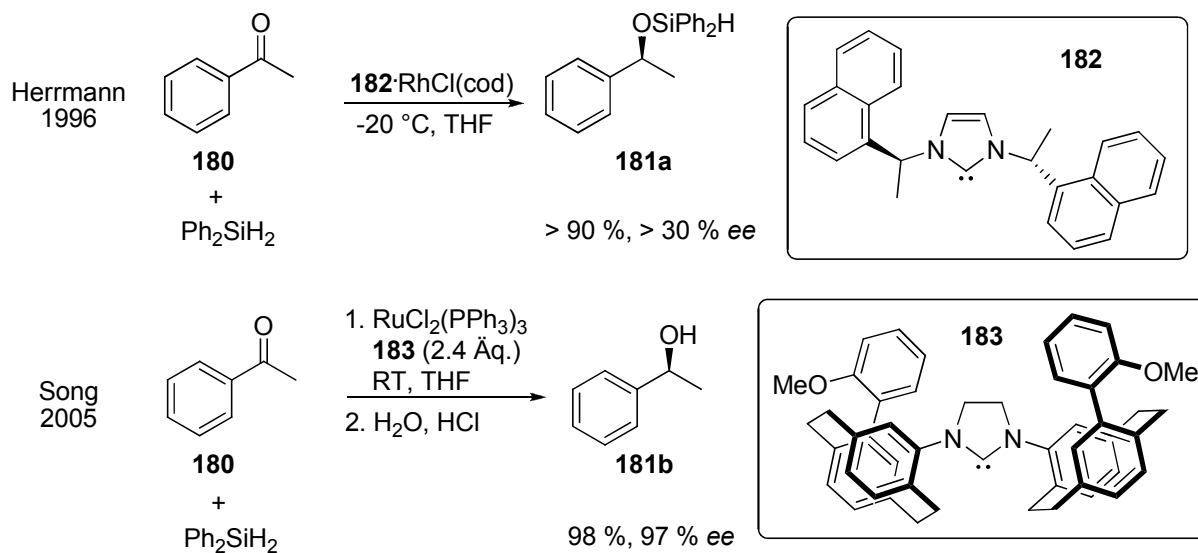


Abbildung 61 Entwicklung auf dem Gebiet der asymmetrischen Hydrosilylierung unter Verwendung von chiralen NHC-Liganden.

2.2.2 Enantioselektive, homogene Gold(I)-Katalyse

Der Einsatz von Gold(I)-Komplexen in der asymmetrischen Katalyse stellt auf Grund der linearen Koordinationsgeometrie des Goldes ein erhebliches Problem dar.

Die erste enantioselektive Goldkatalyse wurde 1986 durch Ito und Hayashi beschrieben (Abbildung 62).⁶⁴ Dabei wurden in der Gold(I)-katalysierten asymmetrischen Aldolreaktion des Isocyanoacetats **185** mit Aldehyden Oxazoline des Typs **186** mit guten Enantioselektivitäten erhalten.

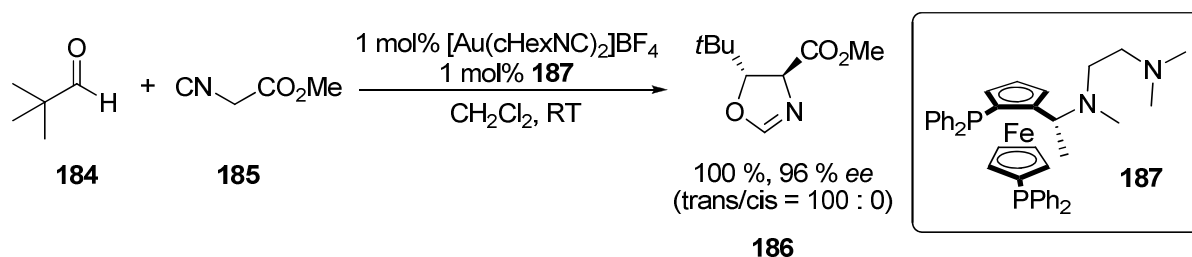


Abbildung 62 Enantioselektive Aldolreaktion durch Ito *et al.*

In der Literatur haben sich bis heute drei unterschiedliche Ansätze als erfolgreich erwiesen.⁶⁵ Einerseits nutzten Echavarren *et al.* den zweikernigen Bis-Gold-Komplex **192** zur enantioselektiven Methoxycyclisierung der Enine **188** bzw. **189**.⁶⁶ Dabei konnten die Methylencyclopentan-Derivate **190** und **191** mit einem Enantiomerenüberschuss von bis zu 94 % erhalten werden (Abbildung 63). Die Verwendung von 1.25 Äquivalenten AgSbF_6 in Bezug auf den Goldkomplex weist auf einen monokationischen Komplex als katalytisch aktive Spezies hin.

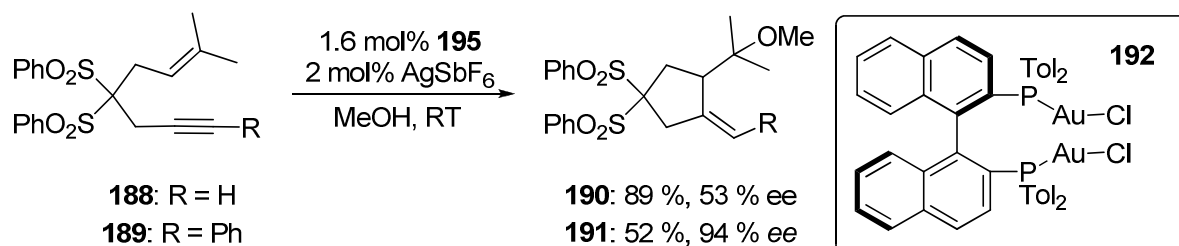


Abbildung 63 Enantioselektive Alkoxy cyclisierung der Enine **188** und **189**.

Andererseits ist die Übertragung von stereochemischer Information durch Verwendung eines achiralen kationischen Goldkomplexes mit chiraalem Gegenion möglich.⁶⁷ Dieses Konzept wurde von Toste *et al.* in der intramolekularen Hydroaminierung von γ - und δ -Aminoallen beschrieben (Abbildung 64).

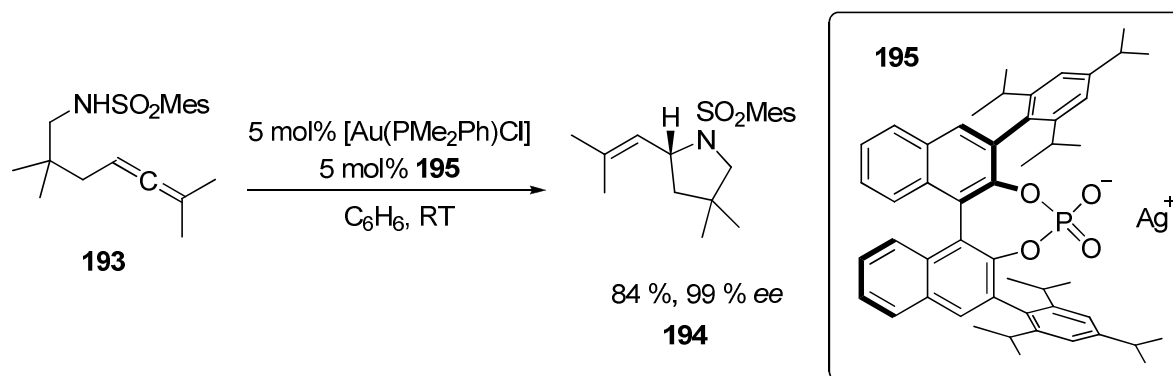


Abbildung 64 Enantioselektive intramolekulare Hydroaminierung.

Die Verwendung einzähliger Liganden in der asymmetrischen, homogenen Gold(I)-Katalyse stellt eine weitere Möglichkeit zur Stereoinduktion dar. Auf Grund der linearen Koordinationsgeometrie von Gold ist es allerdings schwierig, Liganden zu entwickeln, die die Stereoinformation auf ein *trans*-gebundenes Substrat übertragen. Zusätzlich beeinträchtigen die vielen Freiheitsgrade des Liganden, die sich aus der *a priori* freien Rotation um die Ligand-Gold-Achse ergeben, die konformelle Präorganisation. Diese ist allerdings für eine effektive chirale Induktion während der Reaktion notwendig (Abbildung 65).

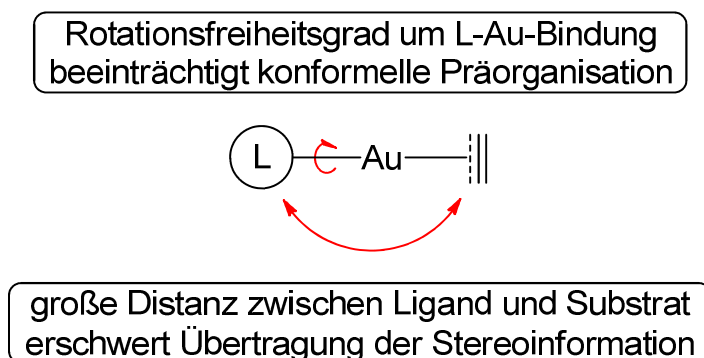


Abbildung 65 Mögliche Schwierigkeiten bei der Übertragung der Stereoinformation in der homogenen Gold(I)-Katalyse.

Erste erfolgreiche Ansätze hierzu wurden parallel zu Mascareñas^{72a} und Toste *et al.*⁶⁸ in unserer Arbeitsgruppe entwickelt.⁶⁹ Durch die Verwendung von sterisch sehr anspruchsvollen Phosphoramidit-Liganden konnten bei der Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen Enantiomeren-angereicherte Bicyclohexenone des Typs **197** erhalten werden. Bei der asymmetrischen, intermolekularen Cyclopropanierung konnten Enantioselektivitäten von bis zu 88 % erreicht werden (Abbildung 66).⁶⁹

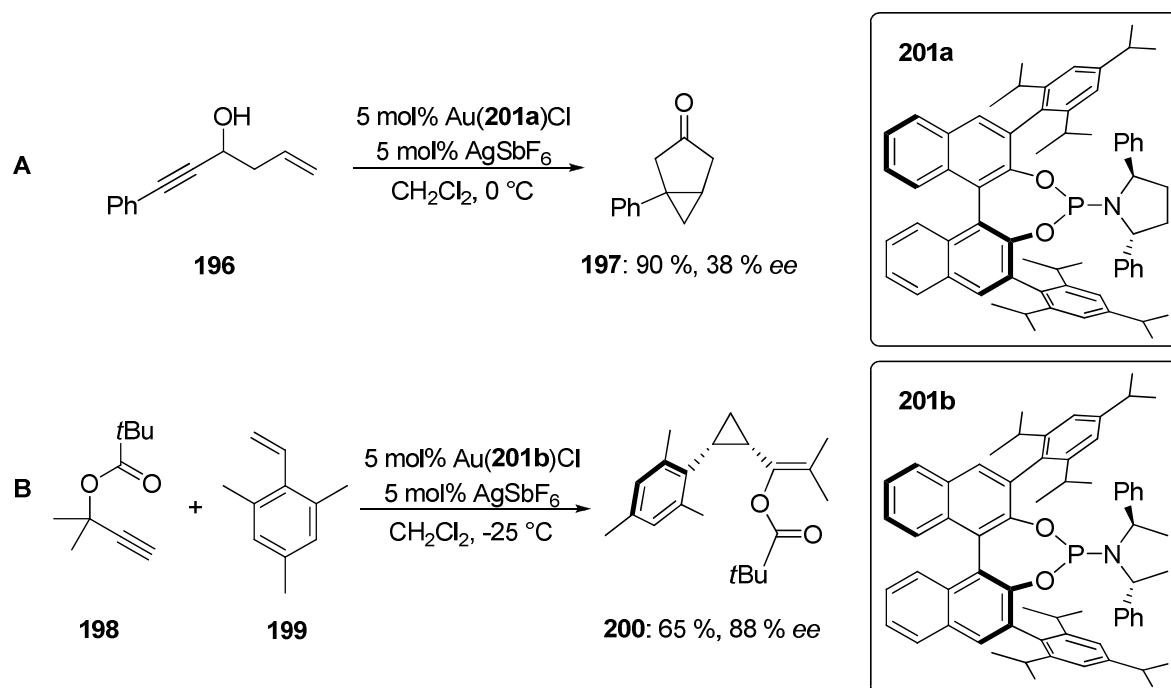


Abbildung 66 Intramolekulare, enantioselective Cycloisomerisierung des Enins **196** (A) sowie intermolekulare, enantioselective Cyclopropanierung des Olefins **199** (B).

Ein intensives Ligandenscreening im Arbeitskreis Fürstner führte zu einer erheblichen Steigerung der Enantioselectivität durch die Entwicklung des TADDOL-basierten Phosphoramidit-Liganden **204** mit acyclischem Rückgrat.¹²² In der [2+2]-Cycloaddition von Enallen des Typs **202**, erstmals beschrieben 2007 durch Toste *et al.*,⁷⁰ konnten damit Enantiomerenüberschüsse > 99 % erreicht werden (Abbildung 67).

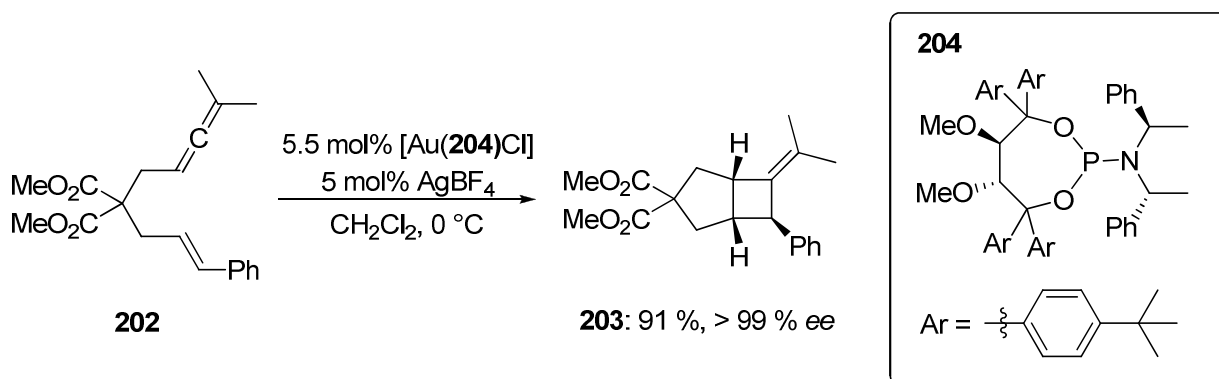


Abbildung 67 Enantioselective [2+2]-Cycloaddition des Enallens **202**.

2.2.3 Steuerung möglicher Reaktionspfade durch homogene Gold(I)-Katalyse

Die Cycloaddition von Enallen eröffnet bei entsprechender Katalysator- bzw. Ligandenwahl neben dem vorgestellten [2+2]-Reaktionspfad die Möglichkeit einer [3+2]-Cycloaddition. Während der Entstehung dieser Arbeit konnte in einem analogen Beispiel mit dem

um eine CH₂-Einheit längerem Substrat **205** gezeigt werden, dass unter Verwendung des starken σ -Donor-Liganden **207** ausschließlich das [3+2]-Cycloadditionsprodukt **206** gebildet wurde (Abbildung 68).⁷¹

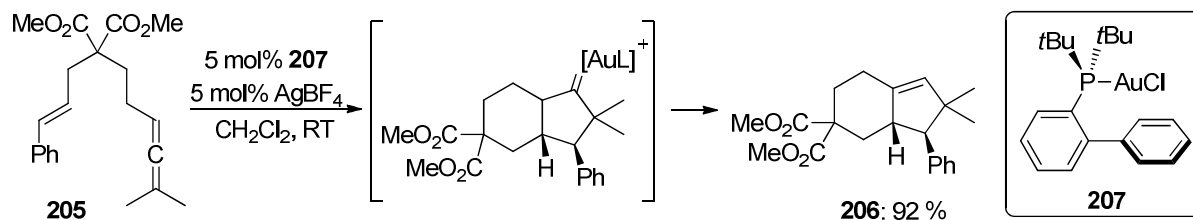


Abbildung 68 [3+2]-Cycloaddition des Enallens **205**.

Auch die Gold(I)-katalysierte Cycloaddition von Allendienen des Typs **208** führte in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators zur Bildung von zwei unterschiedlichen Produkten (Abbildung 69).^{71,72} Bei der Verwendung eines π -Akzeptorliganden wie P(OPh)₃ wurde selektiv **209** gebildet, während ein starker σ -Donor und schwacher π -Akzeptor wie P(*t*Bu)₂(*o*-biPh) bevorzugt zu **210** führte.

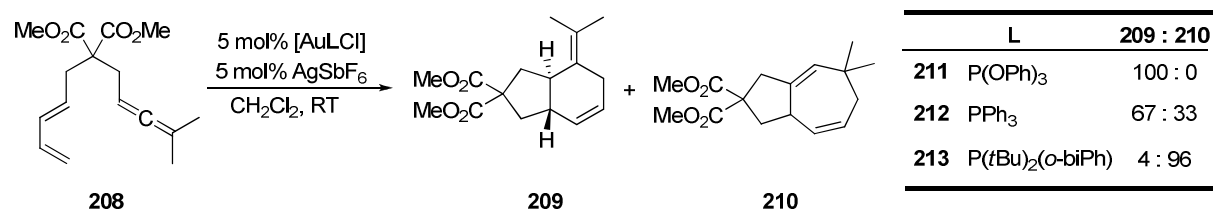


Abbildung 69 [4+2] bzw. [4+3]-Cycloaddition des Allendiens **208**.

Ein weiteres Beispiel mit zwei möglichen Reaktionspfaden ist die von Kirsch *et al.* beschriebene Enin-Cycloisomerisierung eines Silyl-Cyclopentanol wie **214** (Abbildung 70).⁷³ Hier konnte gezeigt werden, dass das elektronenarme Phosphan **217** bevorzugt das Bicyclodecenon **216** lieferte, während der Einsatz des elektronenreichen Phosphans **213** die Bildung des Bicyclononans **215** begünstigte.

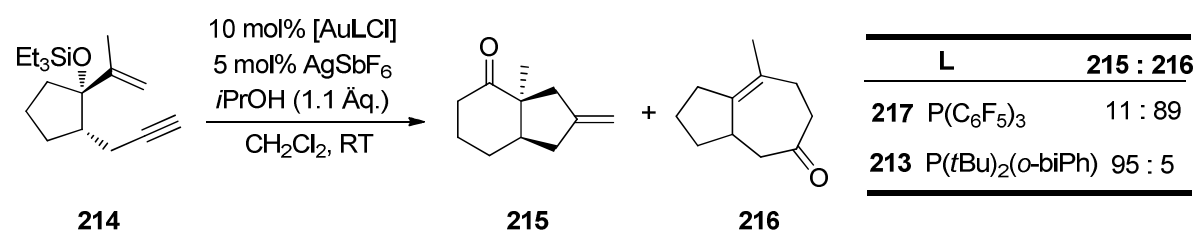


Abbildung 70 Enin-Cycloisomerisierung von **214**.

2.3 Aufgabenstellung

Der zweite Teil der vorliegenden Dissertation befasst sich mit der Untersuchung der Reaktivität und Selektivität Cyclophan-basierter NHC-Komplexe in der homogenen Gold(I)-Katalyse.

Dazu sollte der sterisch anspruchsvolle Goldkomplex **226** in etablierten asymmetrischen Gold(I)-Katalysen eingesetzt werden. Des Weiteren sollte der elektronische Einfluss des Cyclophanmotivs im Goldkomplex **221** auf die Reaktivität bzw. Produktselektivität in ausgewählten Reaktionen untersucht werden.

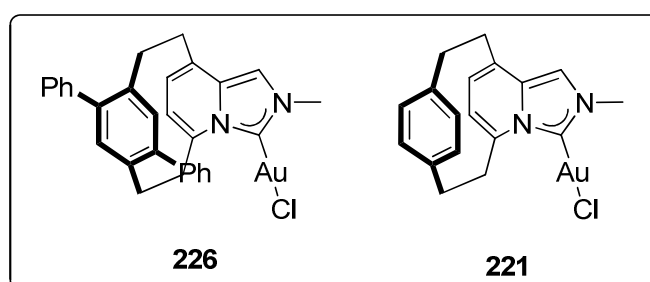


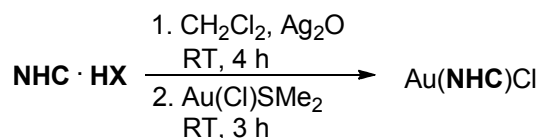
Abbildung 71 Zur Analyse verwendete Cyclophan-basierte Goldkomplexe.

2.4 Ergebnisse und Diskussion

2.4.1 Darstellung der Gold(I)-Katalysatoren

Die Darstellung der Gold(I)-Komplexe erfolgte entweder durch *in situ* Deprotonierung der Imidazolium-Salze und Komplexierung zum entsprechenden Goldkomplex, oder durch Transmetallierung eines *in situ* generierten Silbercarbena.

Dazu wurde das jeweilige Imidazoliumchlorid bzw. -iodid in Dichlormethan mit 0.5-0.7 Äquivalenten Silber(I)oxid unter Lichtausschluss umgesetzt und anschließend mit $[\text{Au}(\text{Cl})\text{SMe}_2]$ zur Reaktion gebracht.¹³ Die entsprechenden Gold(I)-Komplexe konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden.



NHC · HX	Au(NHC)Cl	Ausbeute [%]
NHC · HCl 157^a	220	99
NHC · HI 111	221	99
NHC · HI 218	222	50
NHC · HCl 219^a	223	92

^a Kommerziell erhältlich.

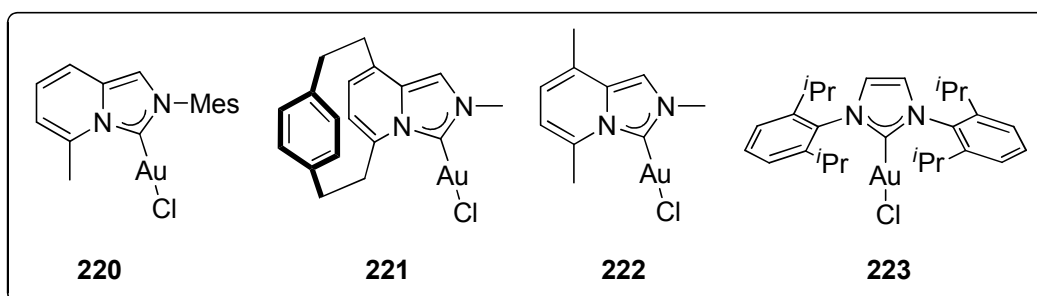


Tabelle 7 Darstellung der Gold(I)-Komplexe des Typs Au(NHC)Cl.

Die Züchtung von Einkristallen von **221** gelang durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Dichlormethan.

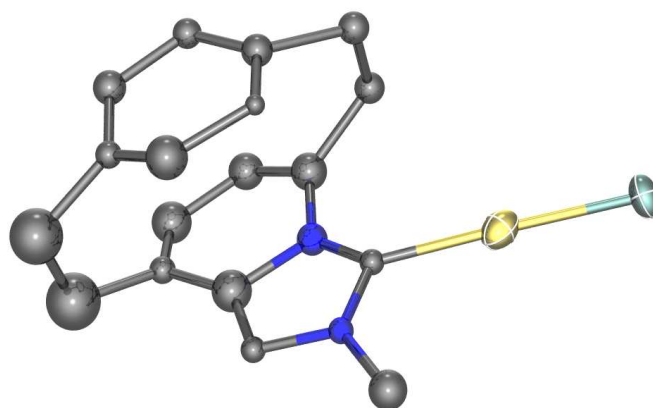
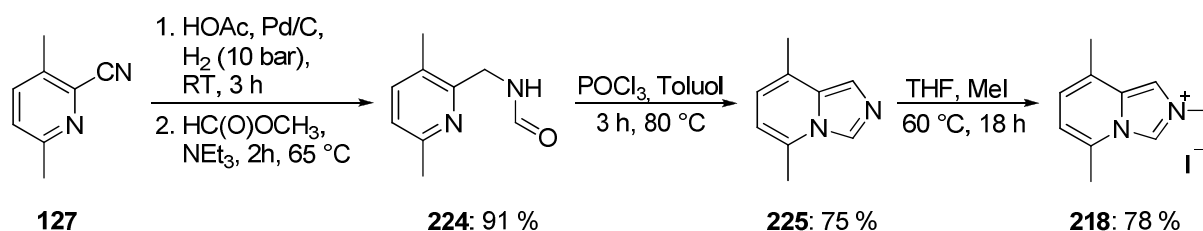
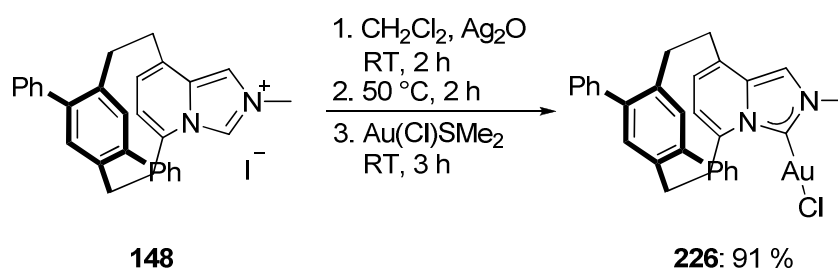


Abbildung 72 ORTEP-Diagramm des Gold-Komplexes **221**.

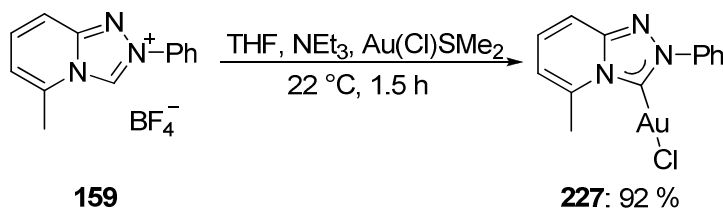
Das Imidazolium-Iodid **218** wurde analog der in Kapitel 1.4.3 beschriebenen Synthesesequenz ausgehend von α -Cyano-Pyridin **127** synthetisiert. Durch eine Hydrierungs-Formylierungssequenz wurde zunächst das Formamid **224** gebildet, das anschließend mit Phosphorylchlorid zu **225** cyclisiert wurde. Abschließende Methylierung mit Methyljodid ergab das Imidazopyridiniumiodid **218** mit einer Gesamtausbeute von 53 % über drei Stufen.

Abbildung 73 Darstellung des Imidazopyridiniumiodids **218**.

Zur Synthese des Terphenyl-Imidazopyridinophan-Yliden-Gold(I)komplexes **226** mussten die Bedingungen zur Silber(I)-Carbenbildung angepasst werden. Da die Phenylgruppe über dem Carben-Kohlenstoff diesen sterisch stark abschirmt, konnte bei Raumtemperatur keine Silber(I)-Carbenbildung beobachtet werden. Erst eine erhöhte Reaktionstemperatur von 50 °C führte zu vollem Umsatz. Nach Umsetzung mit [Au(Cl)SMe₂] konnte der Gold-Komplex **226** mit 91 % Ausbeute erhalten werden.

Abbildung 74 Synthese des Goldkomplexes **226**.

Das Triazopyridiniumtetrafluorborat⁷⁴ **159** konnte bei Raumtemperatur mit Triethylamin deprotoniert und mit [Au(Cl)SMe₂] zum entsprechenden Gold(I)-Komplex **227** umgesetzt werden.¹¹ Dessen Struktur wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 76).

Abbildung 75 Synthese des Goldkomplexes **227**.

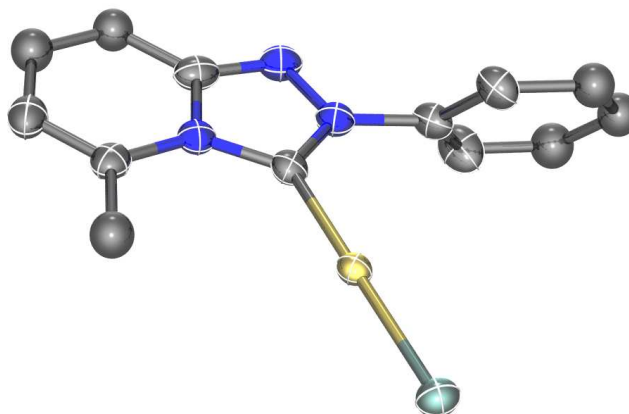


Abbildung 76 ORTEP-Diagramm des Gold-Komplexes **227**.

Bei der Synthese des Goldkomplexes **229** wurde das entsprechende Amino-Ylidcarben bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *in situ* durch Deprotonierung von **228** mit KHMDS gebildet und mit $[\text{Au}(\text{Cl})\text{SMe}_2]$ abgefangen.

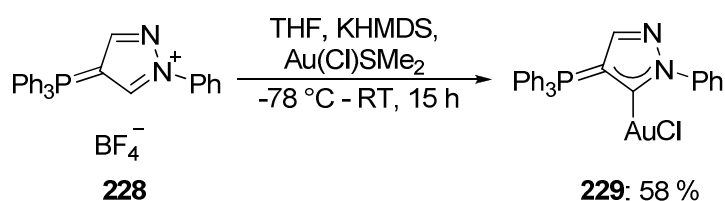


Abbildung 77 Synthese des Goldkomplexes **229**.

Die Synthese von Verbindung **228** wird in Kapitel 3.1 beschrieben. Die synthetisierten Gold(I)-Komplexe erwiesen sich alle als luftstabil und wurden bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

2.4.2 Einsatz der Gold(I)-Komplexe des Typs $[\text{Au}(\text{L})\text{Cl}]$ in der asymmetrischen Katalyse

Der sterisch anspruchsvolle, planar-chirale Goldkomplex **226** sollte im Folgenden in der asymmetrischen Katalyse getestet werden. Zu diesem Zweck wurde dieser in verschiedenen, literaturbekannten Gold-katalysierten Reaktionen eingesetzt.

- Im Jahr 2006 berichteten Widenhofer *et al.* von der Gold-katalysierten Hydroaminierung von unaktivierten Olefinen.⁷⁵ Drei Jahre später konnte die gleiche Arbeitsgruppe unter Verwendung von zweikernigen Bis-Gold-Komplexen erstmals Enantioselektivitäten von bis zu 78 % erhalten.⁷⁶

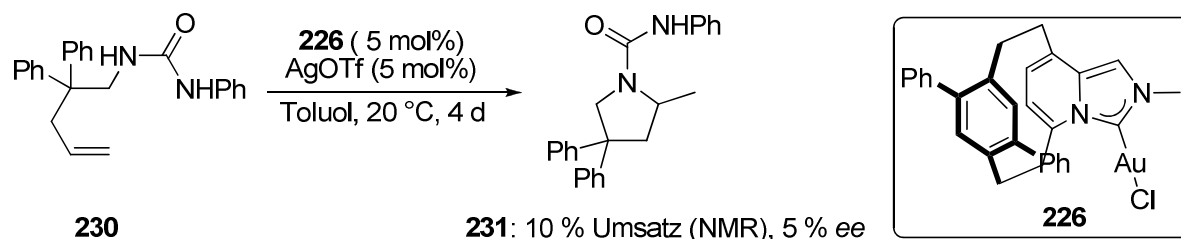


Abbildung 78 Enantioselective, intramolekulare Hydroaminierung von **230** unter Verwendung des Cyclophan-Goldkatalysators **226**.

- Bei der Gold(I)-katalysierten, enantioselectiven Methoxycyclisierung von **188**⁷⁷ konnten Echavarren *et al.* 2005 unter Verwendung zweikerniger, chiraler Gold(I)-Phosphankomplexe vom Typ **192** Enantioselectivitäten von bis zu 53 % erzielen.⁶⁶ 2009 wurden im Arbeitskreis Fürstner erstmals monodentate Liganden auf Phosphoramiditbasis eingesetzt und lieferten vergleichbare Enantioselectivitäten.⁶⁹

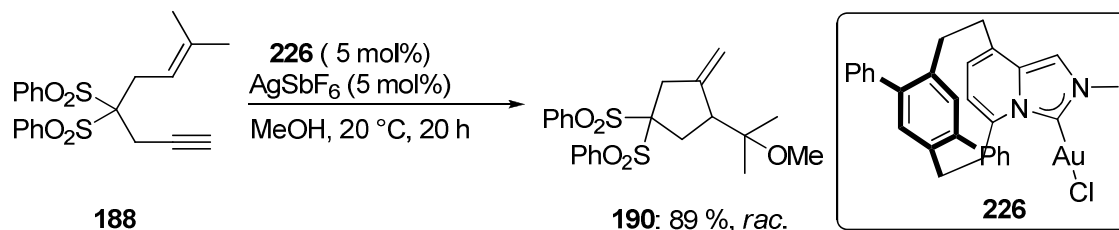


Abbildung 79 Enantioselective Alkoxy cyclisierung von **188** unter Verwendung des Cyclophan-Goldkatalysators **226**.

- Die Gold(I)-katalysierte, intramolekulare Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen des Typs **196** wurde erstmals von Fürstner *et al.* beschrieben.¹²⁶ Ein erster Ansatz für den enantioselectiven Zugang beschreibt die Verwendung eines monodentaten Phosphoramidits, der unter optimierten Bedingungen für das Testsubstrats **196** einen *ee*-Wert von 38 % ergab.⁶⁹

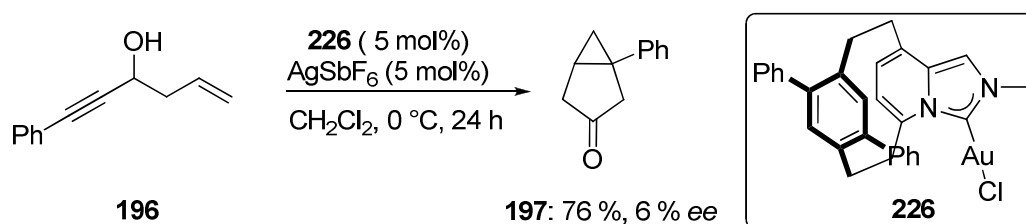


Abbildung 80 Enantioselective, intramolekulare Cycloisomerisierung von **196** unter Verwendung des Cyclophan-Goldkatalysators **226**.

- Die stereoselective Gold-katalysierte Cyclopropanierung von Olefinen mit Propargylestern wurde 2005 von Toste *et al.* beschrieben.⁷⁸ Der Einsatz von zweikernigen, chiralen Gold(I)-Phosphankomplexen ergab bei der Cyclopropanierung von Styrol mit dem Pivalylester **198** ein Gemisch der beiden möglichen diastereomeren Cyclopropane in einem

cis/trans-Verhältnis von >20:1 und 81 % *ee*. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben konnte einige Jahre später im Arbeitskreis Fürstner Trimethylstyrol **199** erfolgreich mit dem Pivalylester **198** stereoselektiv umgesetzt werden.⁶⁹ Unter Verwendung des sterisch anspruchsvollen Phosphoramidits **201b** wurde selektiv das *cis*-konfigurierte Cyclopropan mit einer Ausbeute von 65 % und einer Enantioselektivität von 88-91 % *ee* erhalten.¹²²

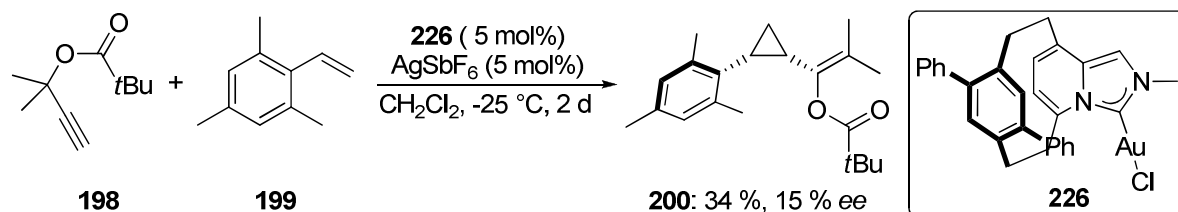
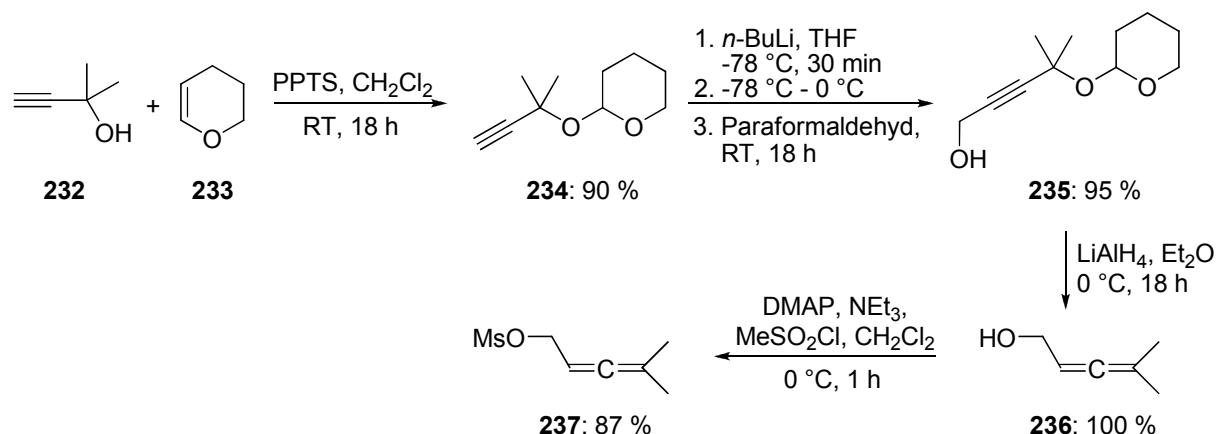


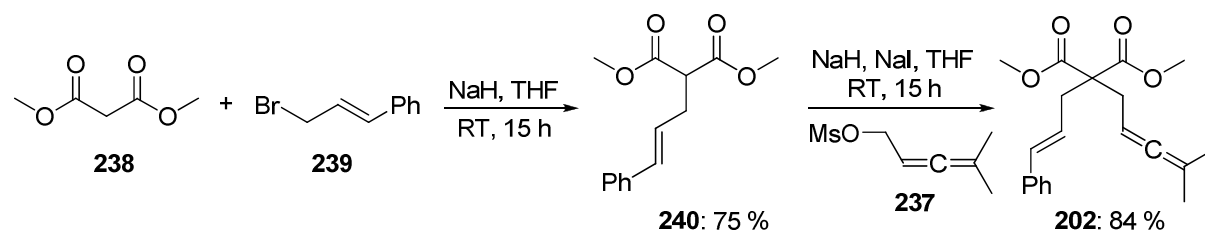
Abbildung 81 Enantioselektive, intermolekulare Cyclopropanierung von **199** unter Verwendung des Cyclophan-Goldkatalysators **226**..

- Als weitere Testreaktion wurde die von Toste *et al.* beschriebene enantioselektive, Gold(I)-katalysierte [2+2]-Cycloaddition von γ -Enallen untersucht.⁷⁰ Unter der Verwendung eines Bis-Gold-Komplexes konnten Toste *et al.* Enantiomerenüberschüsse von bis zu 95 % erhalten. Ein intensives Liganden-Screening im Arbeitskreis Fürstner führte zu einer weiteren Steigerung der Enantioselektivität.¹²² Es wurde ein einzähniges Ligandensystem auf Basis eines acyclischen TADDOLs entwickelt, mit dessen Hilfe bei der [2+2]-Cycloaddition einer Reihe von unterschiedlichen Enallen Enantioselektivitäten von 95 - >99 % *ee* erzielt wurden (siehe Kapitel 2.2.2).

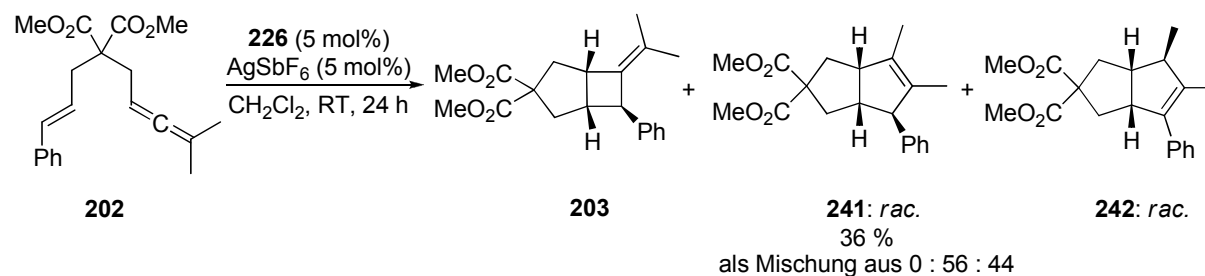
Das Enallen **202** konnte aus Dimethylmalonat **238** dargestellt werden. Dazu wurde zunächst der Alkohol **232** in das entsprechende Acetal **234** überführt.⁷⁹ Die anschließende Reaktion mit Paraformaldehyd lieferte den Propargylalkohol **235**,⁸⁰ der nach einer S_N2' -Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid den α -Allenylalkohol **236** ergab.⁸¹ Dieser wurde mit Methansulfonylchlorid zur Reaktion gebracht und lieferte das benötigte Mesylat **237** mit einer Gesamtausbeute von 74 % über vier Stufen.⁸²

Abbildung 82 Synthese des Mesylats **237**.

Nach Deprotonierung von Dimethylmalonat **238** mit Natriumhydrid wurde dieses mit Cinnamylbromid **239** zu Verbindung **240** umgesetzt. Die Einführung der Alleneinheit gelang durch erneute Deprotonierung des monoalkylierten Malonats **240** und anschließender Reaktion mit Mesylat **237**.⁷⁰ Das Enallen **202** konnte in zwei Stufen mit einer Ausbeute von 63 % erhalten werden.

Abbildung 83 Synthese des Enallens **202**.

Die Umsetzung des Enallens **202** mit dem chiralen Goldkomplex **226** zeigte zunächst unter den von Toste *et al.* beschriebenen Reaktionsbedingungen bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C keinen Umsatz. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde nach weiteren 24 Stunden anstatt des erwarteten Produkts **203** eine Mischung der beiden racemischen Isomere **241** und **242** in einem Verhältnis von 56 : 44 mit einer Gesamtausbeute von 36 % isoliert.

Abbildung 84 Enantioselektive [2+2]-Cycloaddition von **202** unter Verwendung des Cyclophan-Goldkatalysators **226**.

Toste *et al.* wiesen bereits 2007 auf mögliche Reaktionspfade zur Bildung der beiden isomeren Produkte **241** und **242** hin. Bei der Diskussion des Reaktionsmechanismus wurde neben dem Reaktionspfad, der zur Bildung des [2+2]-Cycloaddukts **203** führt, auch eine alternative [3+2]-Cycloaddition diskutiert, die jedoch experimentell nicht beobachtet wurde (Abbildung 85, für weitere Details siehe Kapitel 2.3.3).

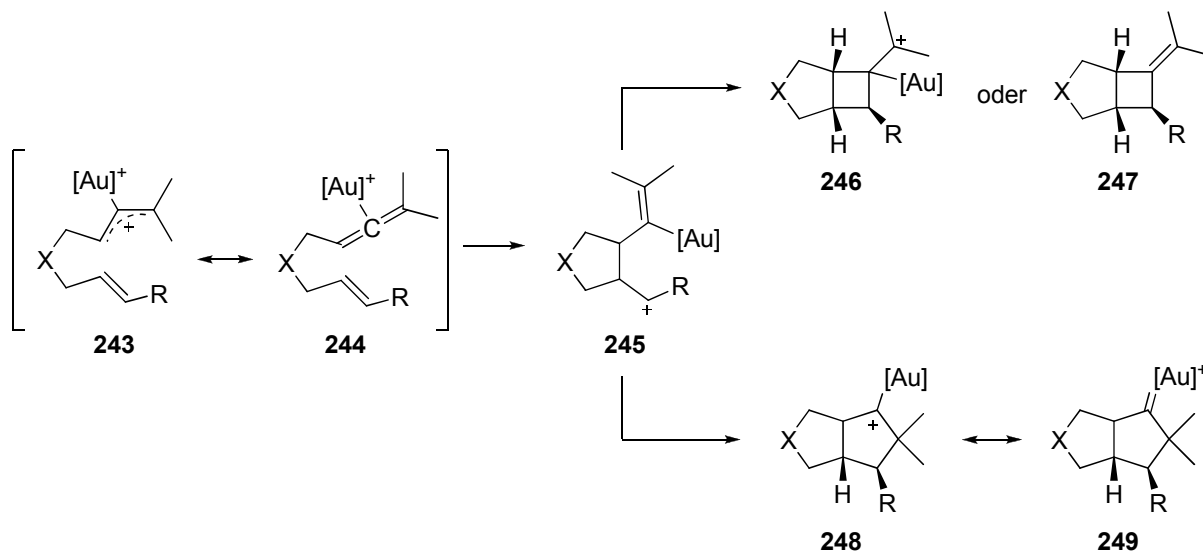


Abbildung 85 Von Toste *et al.* diskutierter Reaktionsmechanismus der [2+2]-Cycloaddition.

2.4.2.1 Fazit

Wie aus den Ergebnissen in den Abbildungen 78-84 hervorgeht, zeigte der planar-chirale Goldkomplex **226** in der asymmetrischen Gold(I)-Katalyse in den vorliegenden Beispielen mäßigen Erfolg. Während der Einsatz in der Hydroaminierung von **230** nur eine geringe Aktivität erkennen ließ, wurden in anderen Beispielen wie der Methoxycyclisierung von **188** oder der Cycloisomerisierung von **196** zwar gute Ausbeuten erhalten, allerdings führte der Katalysator zu racemischen Produkten.

Die Analyse des sterischen Einflusses des planar-chiralen Gold(I)-Komplexes **226** lässt erahnen, warum in der asymmetrischen Katalyse keine Stereoselektivität erzielt wurde (Abbildung 86). Auf der einen Seite deutet die Kristallstruktur der Ligandenvorstufe **226** darauf hin, dass die chirale Umgebung des Carben-Kohlenstoffs durch den Cyclophanliganden deutlich geprägt wird. Andererseits kann diese chirale Information auf Grund der linearen Koordinationsgeometrie des Goldes nicht effektiv auf das koordinierte Substrat übertragen werden.

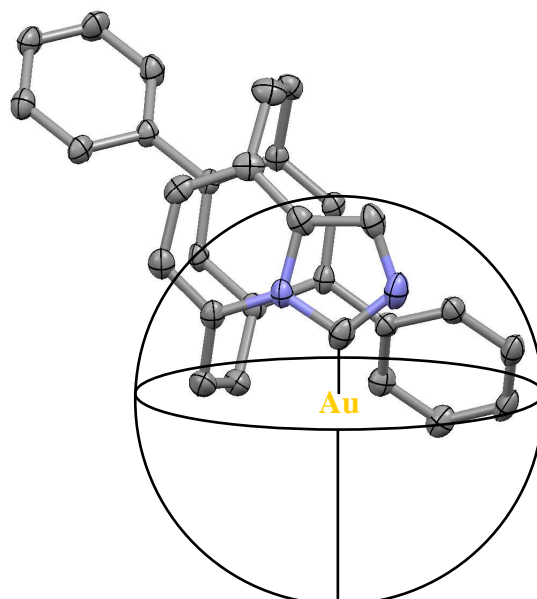


Abbildung 86 Analyse des sterischen Einflusses von **226**.

Eine zusätzliche Substitution in *meta*-Stellung des Phenylrings könnte den sterischen Einfluss des Liganden im entscheidenden Stereohalbraum erhöhen und einen Ansatz für Optimierungen darstellen.

2.4.3 Untersuchung der Steuerung möglicher Reaktionspfade durch homogene Gold(I)-Katalyse

Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme, dass NHCs nur schwache π -Akzeptorfähigkeiten aufweisen,⁹ konnte in Kapitel 1.4.5 verdeutlicht werden, dass bei nahezu gleichbleibender σ -Donorfähigkeit das π -Akzeptorvermögen über einen breiten Rahmen variiert werden kann. Diese elektronische Eigenschaft bietet die Möglichkeit, die Reaktivität von Gold-NHC-Katalysatoren genau abzustimmen und dadurch mögliche Reaktionspfade zu kontrollieren. Im Folgenden soll nun an drei mechanistisch unterschiedlichen Gold(I)-katalysierten Reaktionen der Effekt der π -Akzeptorfähigkeit von NHCs auf die mögliche Produktbildung aufgezeigt werden.

2.4.3.1 [2+2] bzw. [2+3] Cycloaddition von Enallenen

Bei der [2+2]-Cycloaddition des Enallens **202** sind ausgehend vom Intermediat **251** zwei unterschiedliche Reaktionspfade möglich. Im ersten Fall bildet sich eine weitere Zwischenstufe **253**, bei der ein elektronenreiches Goldzentrum ein benachbartes Kation stabilisieren kann. So bilden sich über eine formale [3+2]-Cycloaddition die beiden isomeren Bicyclooctene **241** und **242**. Der zweite mögliche Reaktionspfad bildet das Carbokation **252**, das sich nicht in direkter Nachbarschaft zum Gold befindet und zur Bildung des formalen [2+2]-Cycloaddukts **203** führt (Abbildung 88). Die Bildung des Intermediats **252** könnte durch ein elektronenärmeres Katalysatorsystem bevorzugt werden.

Der planare Goldkomplex **222** und sein Cyclophan-Analogen **221** zeigten ein auffallend unterschiedliches Verhalten in der Cycloaddition von **202**. Während unter kinetischen Bedingungen bei -5 °C **222** als starker σ -Donor und schwacher π -Akzeptor zu den [3+2]-Addukten führte, konnte bei der Umsetzung mit dem stärkeren π -Akzeptor **221** selektiv das [2+2]-Addukt erhalten werden (Tabelle 8). Die Struktur der Verbindung **241** konnte durch Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 87).

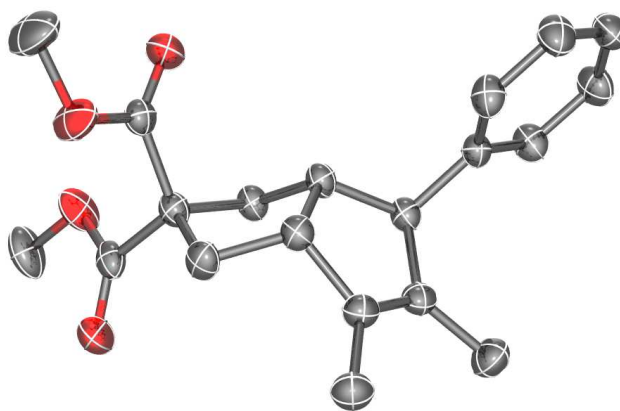


Abbildung 87 ORTEP-Diagramm von **241**.

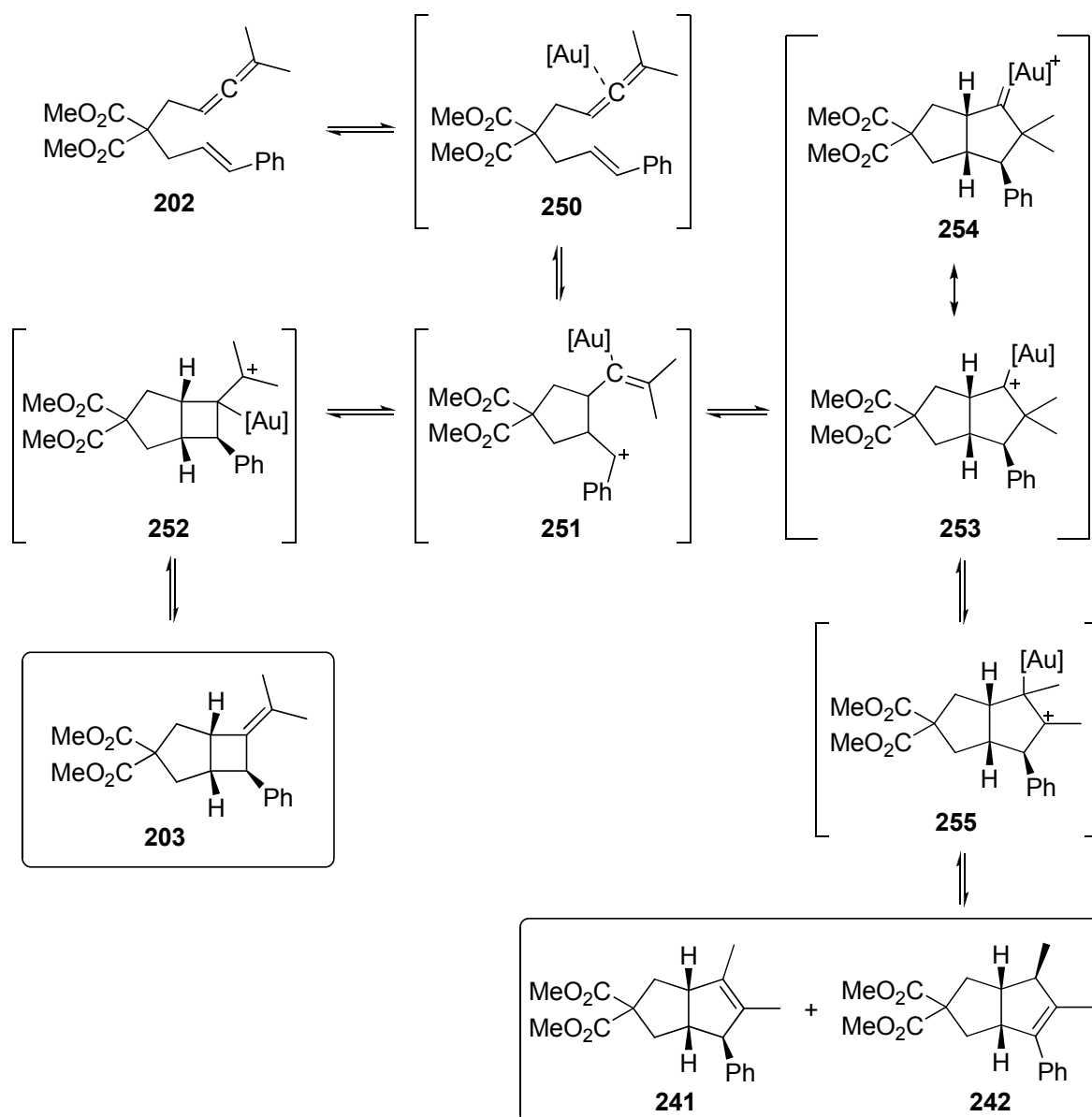
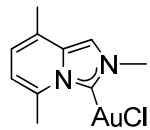
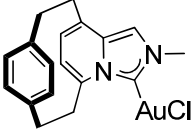
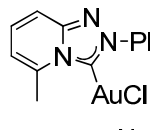
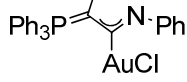


Abbildung 88 Mögliche Reaktionspfade bei der Cycloaddition des Enallens **202**.

Dass die Reaktivität der jeweiligen Gold(I)-Komplexe von der unterschiedlich starken π -Akzeptorfähigkeit bestimmt wird, verdeutlicht die Verwendung des Triazolopyridin-basierten Goldkomplexes **227**. Dieser Katalysator bevorzugt als ausgeprägter π -Akzeptor die Bildung des [2+2]-Addukts **203**.

Das von Fürstner *et al.* beschriebene Aminoylid-Carben **256** verfügt ebenfalls über ein energetisch niedrig liegendes π -Akzeptororbital (siehe Kapitel 3).¹²⁹ Die Umsetzung mit dem entsprechenden Gold-Katalysator **229** ergab auch in diesem Fall selektiv das Bicycloheptan **203** in sehr guter Ausbeute.

Goldkomplex	203 / (242 + 243)	Ausbeute [%] ^a
222 	0 / (62 + 38)	63
221 	100 / 0	71
227 	85 / (10 + 5)	87
229 	100 / 0	94
257 [PPh ₃ AuCl]	50 / (32 + 18)	83

^a Reaktionsbedingungen: [LAuCl] (5 mol%), AgSbF₆ (5 mol%), CH₂Cl₂, -5 °C.

Tabelle 8 Cycloaddition des Enallens **202** mit unterschiedlichen Goldkatalysatoren.

Zur Evaluierung der vorliegenden Ergebnisse wurde als Kontrollexperiment die Reaktion mit einem in der Goldkatalyse gängigen Katalysatorsystem durchgeführt. Unter Verwendung von **257** als Katalysatorvorstufe wurde eine Mischung der drei möglichen Produkte isoliert. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass Toste *et al.* bei Raumtemperatur und bei der Verwendung von **257** / AgBF₄ als Katalysatorsystem selektiv das [2+2]-Cycloaddukt **203** erhalten hatten.

Die Umsetzung des enantiomerenreinen [2+2]-Cycloaddukts **203** (> 99 % *ee*)¹²² mit **222** als Katalysatorvorstufe unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen führte durch Isomerisierung zur Bildung der thermodynamisch bevorzugten, ringerweiterten Produkte **241** und **242**. Da diese Reaktion mit einem teilweisen Verlust der Enantiomerenreinheit verbunden war, kann nach Koordination des Goldkatalysators an die Doppelbindung von **203** eine klassische Wagner-Meerwein-Umlagerung ausgeschlossen werden. Stattdessen muss die positive Ladung über mehrere Kohlenstoffatome delokalisiert vorliegen, was dem heutigen Verständnis über reaktive Zwischenstufen in der Goldkatalyse entspricht.^{56h,83}

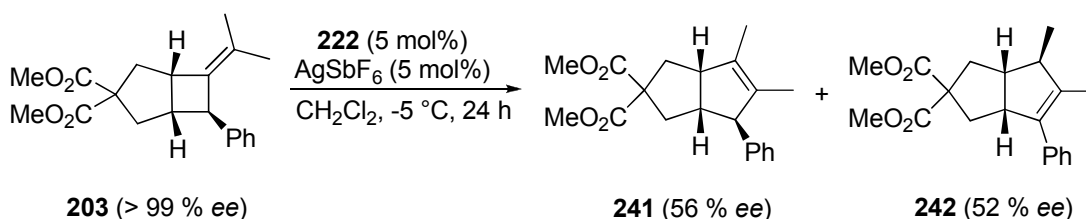


Abbildung 89 Ringerweiterung von **203** unter teilweiser Racemisierung.

2.4.3.2 [2+4] bzw. [3+4] Cycloaddition des Allendiens **208**

Neben der schrittweisen, formalen [2+2]-Cycloaddition sollte das Konzept der Modulation der π -Akzeptorfähigkeit verschiedener NHCs auch in anderen, mechanistisch unterschiedlichen Gold-katalysierten Reaktionen angewendet werden.

Die in Kapitel 2.2.3 beschriebene Reaktion von **208** gibt durch eine konzertierte [4+3]-Cycloaddition ein kationisches Intermediat, das in Abhängigkeit vom jeweils eingesetzten Liganden unterschiedliche Produkte liefert: Der Einsatz von starken σ -Donoren wie **220** führte zu einer carbenartigen Zwischenstufe **260** und bevorzugte damit den 1,2-*H*-Shift unter Bildung des [4+3]-Cycloadditionsprodukts **210**. Die Verwendung des analogen Cyclophan-basierten Goldkomplexes **221** führte zu einer elektronenärmeren carbokationischen Zwischenstufe **260**, die sich durch 1,2-Alkyl-Shift stabilisierte und das [4+2]-Cycloadditionsprodukt **209** ergab (Abbildung 90).⁷² In diesem Beispiel hatten die Katalysatorvorstufen **227** sowie **229** nur einen geringeren Einfluss auf die Bildung des Bicyclononens **209**, während der starke σ -Donor **223** erwartungsgemäß nahezu selektiv das Produkt **210** bildete.¹²⁹

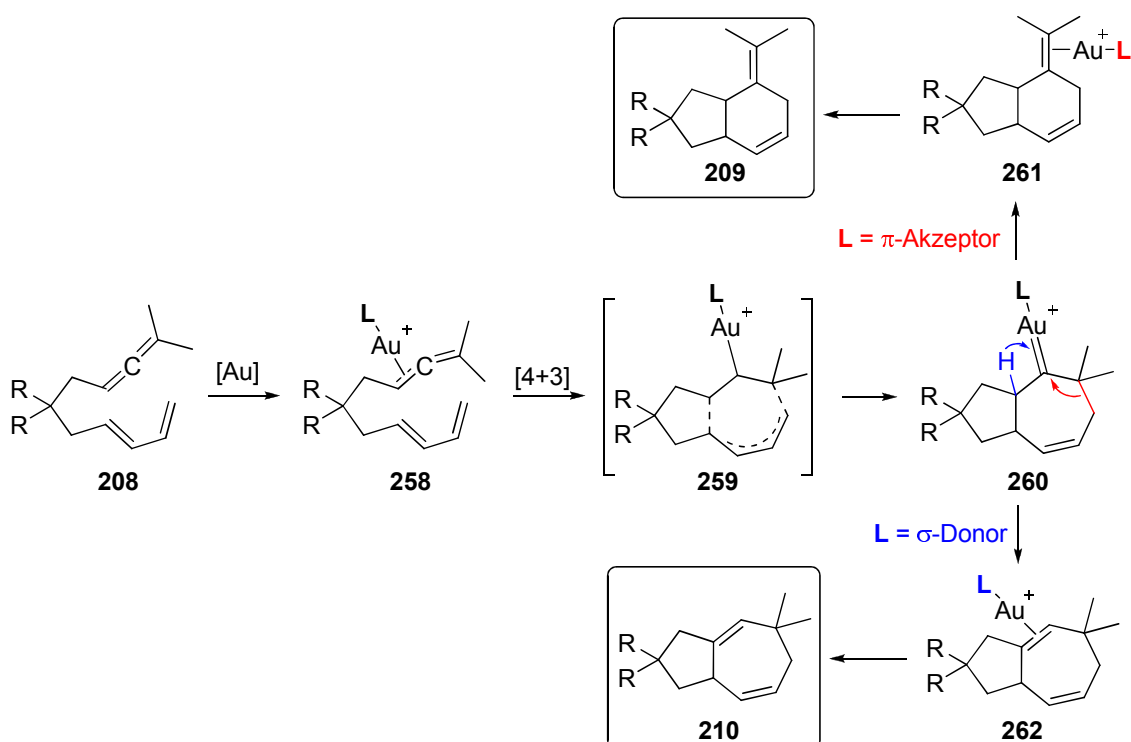
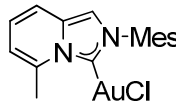
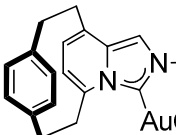
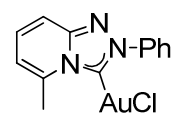
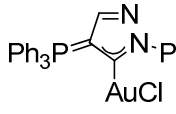
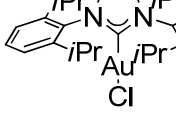


Abbildung 90 [4+2] bzw. [4+3]-Cycloaddition des Allendiens **208**.

Goldkomplex	209 / 210 ^a	Ausbeute [%] ^{b,c}
220 	0 / 100	47
221 	72 / 28	92
227 	21 / 79	82
229 	59 / 41	96
223 	5 / 95	83

^a Das Verhältnis der Isomere wurde mittels ¹H NMR-Spektroskopie bestimmt.

^b Reaktionsbedingungen: [LAuCl] (5 mol%), AgSbF₆ (5 mol%), CH₂Cl₂, -5 °C.

^c Isolierte kombinierte Ausbeute.

Tabelle 9 Erzielte Selektivitäten und Ausbeuten bei der [4+2] bzw. [4+3]-Cycloaddition des Allendiens **208**.

Zur Synthese des Allendiens **208** wurde Dimethylmalonat **238** zunächst mit dem im Arbeitskreis Fürstner zur Verfügung stehenden Chlordien **263**⁹⁵ zum entsprechenden monoalkylierten Dimethylmalonat **264** umgesetzt. Die Reaktion mit Mesylat **237** ergab abschließend das Allendien **208** (Abbildung 91).

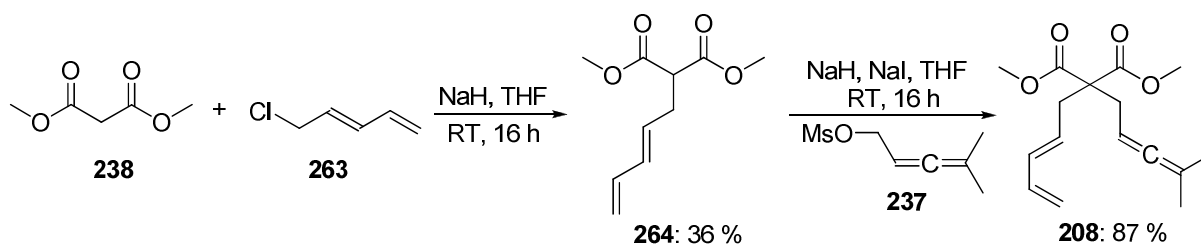


Abbildung 91 Synthese des Allendiens **208**.

2.4.3.3 Enin-Cycloisomerisierung des Silyl-geschützten Pentanols **214**

Auch die von Kirsch *et al.* beschriebene Enin-Cycloisomerisierung von **214** bietet die Möglichkeit, durch gezielten Einsatz des Katalysators Einfluss auf die Produktselektivität auszuüben.⁷³

Die Synthese des Enins **214** begann mit der Kondensation von Cyclopentanon **265** und *N,N*-Dimethylhydrazin **266**.¹¹⁸ Die anschließende α -Alkylierung des Hydrazons **267** mit dem TMS-geschützten Alkin **268**⁹⁶ lieferte nach saurer Hydrolyse das Cyclopentanon **269**.¹¹⁹ Dieses wurde mit Vinylmagnesiumbromid **270** in Gegenwart von CeCl_3 umgesetzt und ergab selektiv das Cyclopentanol **271**.⁸⁴ Nach abschließender Desilylierung des Alkins und Schützung des Alkohols konnte das Enin **214** mit einer Gesamtausbeute von 39 % dargestellt werden.

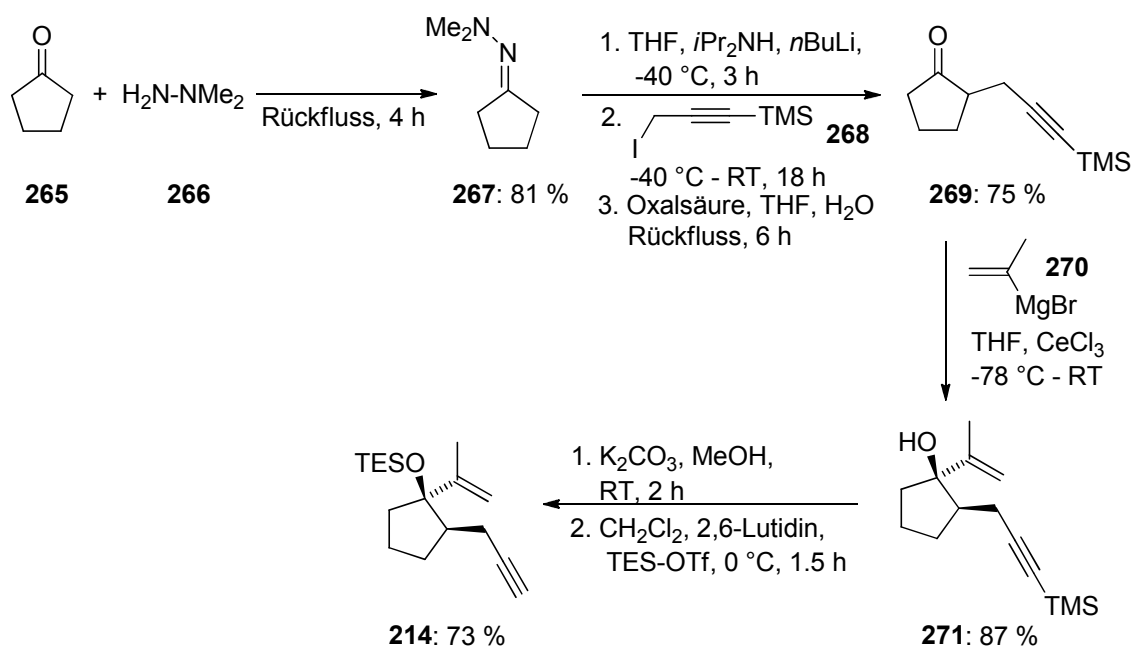


Abbildung 92 Synthese des Cyclopentenins **214**.

Die Enin-Cycloisomerisierung von **214** lieferte bei der Verwendung eines starken σ -Donor-Liganden wie **229** und **222** durch eine Carbocyclisierung zunächst eine kationische Zwischenstufe **273**, die auch als Carbenoid **274** aufgefasst werden kann. Eine abschließende Pinakol-Umlagerung ergab das Bicyclononanon **215**. Der Einsatz eines π -Akzeptor-Liganden führte zu einem äußerst elektrophilen Alkin-Metall-Komplex **272**, wodurch der Sauerstoff des Silylethers eine Cyclisierung ermöglichte, die in Konkurrenz zur Carbocyclisierung stand. Eine Claisen-Umlagerung führte abschließend zum Bicyclodecenon **216**. Die Katalysatorvorstufen **221** und **227** lieferten als ausgeprägte π -Akzeptoren ein vergleichbares Ergebnis wie **257** (siehe Tabelle 10, Seite 68).⁷³

In diesem Beispiel ergab der Wechsel zwischen den verschiedenen NHC-Katalysatoren keine vollständige Bevorzugung des einen gegenüber dem anderen Reaktionspfad. Im Vergleich hierzu konnte auch durch den Einsatz von Phosphanliganden mit unterschiedlicher σ -Donorfähigkeit vollständige Produktselektivität nicht erzielt werden (siehe Kapitel 3.2.3).

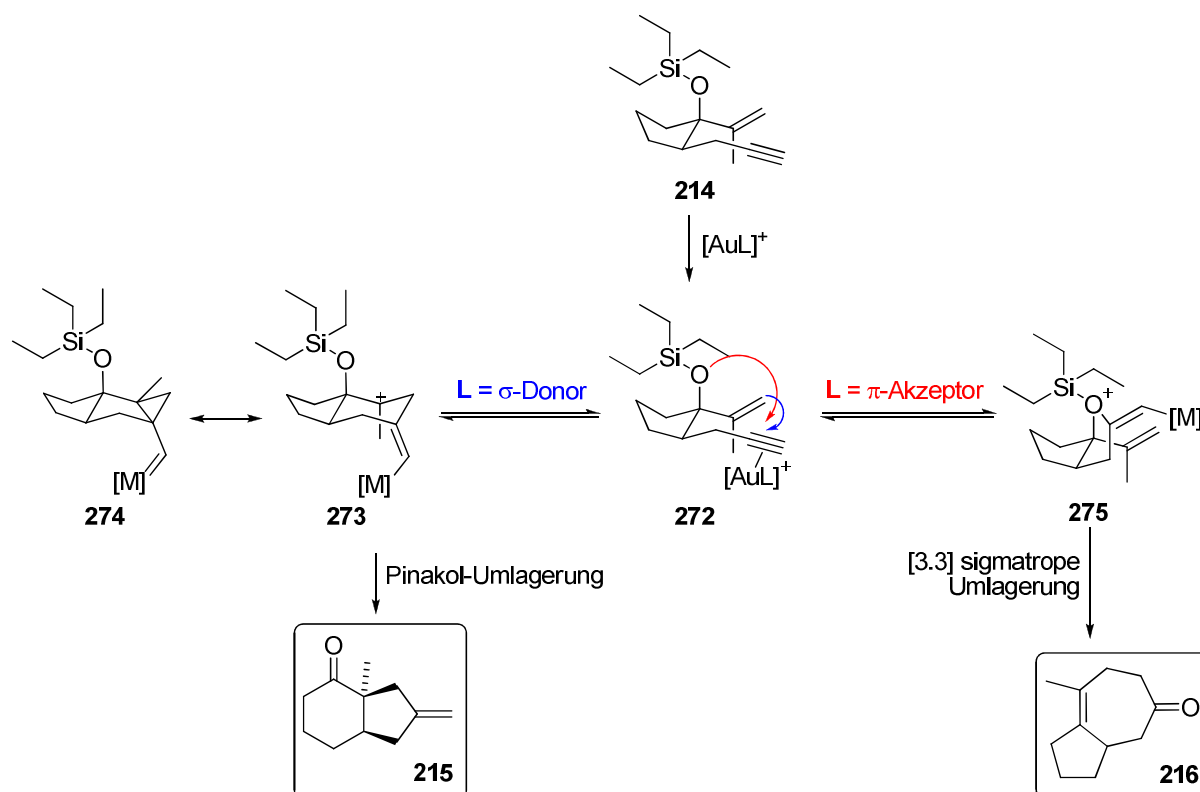
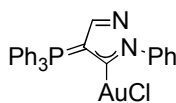
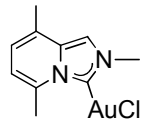
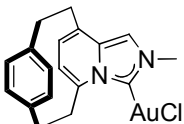
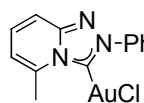


Abbildung 93 Mechanismus der durch Kirsch *et al.* beschriebenen Enin-Cycloisomerisierung von **214**.

Die Tatsache, dass die Reaktivität des Aminoylid-Carben-Goldkomplexes **229** in der Cycloisomerisierung von **214** durch die σ -Donorfähigkeit geprägt war, während bei der Reaktion mit **202** der Akzeptorcharakter dominierte, verdeutlicht, dass die Aminoylid-Carbene spezielle Analoga der entsprechenden NHCs darstellen (siehe Kapitel 3).¹²⁹

Goldkomplex	215 / 216	Ausbeute [%] ^a
229 	88 / 12	80
222 	81 / 19	64
221 	54 / 46	94
227 	51 / 49	80
257 $[\text{PPh}_3\text{AuCl}]$	50 / 50	88 ⁷³

^a Reaktionsbedingungen: $[\text{LAuCl}]$ (10 mol%), AgSbF_6 (5 mol%), *i*PrOH (1.1 Äq., CH_2Cl_2 , RT).

Tabelle 10 Erzielte Selektivitäten und Ausbeuten bei der Enin-Cycloisomerisierung von **214**.

3 Teil III – Cyclische Aminoylidcarbene

3.1 Allgemeine Einleitung

Der formale Austausch eines der beiden charakteristischen Stickstoffatome eines NHCs durch ein Phosphorylid hat entscheidende Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der resultierenden Carbene.¹²⁹ Die leicht zugänglichen cyclischen Aminoylidcarbene (AYCs) sind durch eine ausgeprägte σ -Donorfähigkeit charakterisiert und besitzen folglich erhebliches Potential als Liganden in metallorganischen Reaktionen.^{92,129} Doch trotz dieser einmaligen Eigenschaften ist nur wenig über die Koordinationschemie der AYCs bekannt. Darüber hinaus wurde in nur einer Arbeit von deren katalytischen Aktivität berichtet.⁹²

3.2 Kenntnisstand

Die Klasse der NHCs konnte im letzten Jahrzehnt in vielen metallorganischen Reaktionen erfolgreich eingesetzt werden. Einer der Hauptgründe liegt in der Stabilisierung der katalytisch aktiven Metallspezies durch das ausgeprägte σ -Donorvermögen (siehe Kapitel 1.2).

Um die σ -Donorfähigkeit der NHCs weiterzuentwickeln, wurde zunächst versucht, die zum Carben-Kohlenstoff benachbarten Stickstoffatome durch andere, elektropositivere Hauptgruppenelemente zu ersetzen.^{3c} Bertrand *et al.* zeigten 2005, dass durch Substitution mit Phosphor die resultierenden Diphosphinocarbene **277** deutlich bessere σ -Donorfähigkeiten als ihre Diamino-Analoga aufweisen.⁸⁵ Auch die Substitution durch Kohlenstoff führte zu elektronenreichen Alkylaminocarbene wie **278** und **279**.⁸⁶ Um die Elektronendichte am Carben noch weiter zu steigern und gleichzeitig den stabilisierenden Effekt der π -Wechselwirkung mit dem Carben-Kohlenstoff nicht zu verlieren, wurde der Stickstoff formal durch ein Carbanion in Form eines Ylids ersetzt.^{92,129} Die resultierenden Aminoylidcarbene wie **280** und **281** zählen zu den stärksten bekannten σ -Donoren.

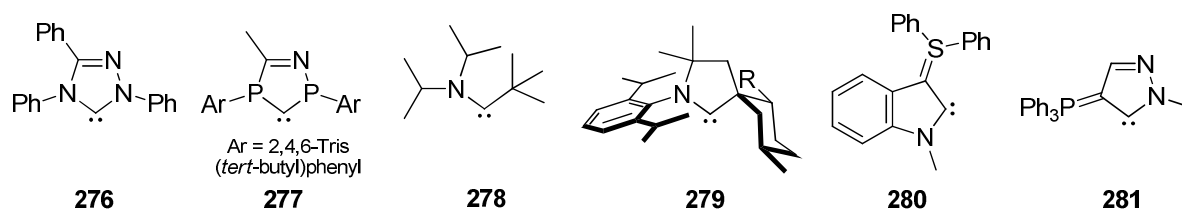


Abbildung 94 Strukturell unterschiedliche cyclische und acyclische Amino- sowie Phosphino-Carbene.

Für die Synthese der cyclischen Aminoylidcarbene des Typs **281** wurden in der Literatur bisher zwei unterschiedliche Ansätze beschrieben. Die erste Synthese, beschrieben 2008 von Kawashima *et al.*, überführte das literaturbekannte Phosphoniumsalz **284**⁸⁷ nach Deprotonierung mit Mesityl-Lithium in das cyclische Thiolactam **285**. Die Existenz des freien Carbens konnte in diesem Fall auf Grund der kurzen Halbwertszeit NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Die Reaktion mit Schwefel unter Bildung von **285** diente als Indiz für das *in situ* generierte Carben.⁹²

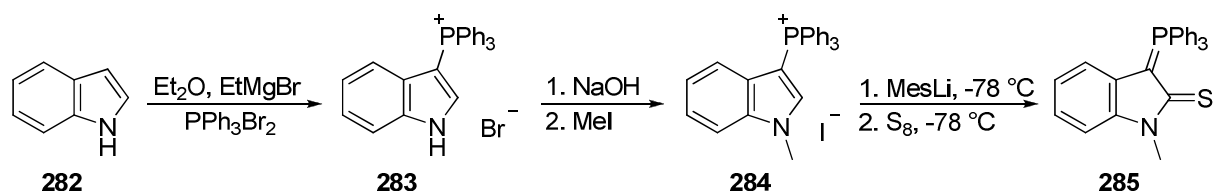


Abbildung 95 Synthese des cyclischen AYCs **285** nach Kawashima *et al.*

Die von Fürstner *et al.* beschriebene Synthese nutzte das einfach, im Multigramm-Maßstab darstellbare Ylid **289**. Die folgende doppelte Kondensationsreaktion lieferte die Carben-Vorstufe **228**, aus der durch Deprotonierung das bei -78 °C stabile Carben **290** gebildet wurde. In diesem Fall konnte der Carben-Kohlenstoff mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert und die Existenz des Carbens **290** experimentell durch Umsetzung mit Schwefel nachgewiesen werden.

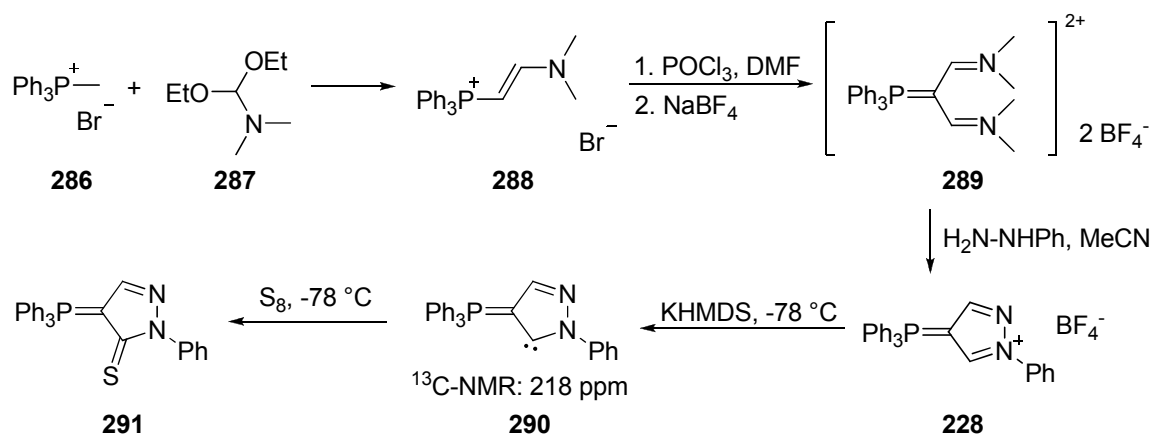


Abbildung 96 Synthese des cyclischen AYCs **291** nach Fürstner *et al.*

Der Carben-Charakter des AYCs **290** konnte zusätzlich durch Vergleich der Kristallstrukturen von **228** mit dem daraus resultierenden Cyclooctadienyl-Rhodium-Komplex **292** bestätigt werden. Es zeigte sich, dass die P¹C¹-Bindung im Komplex **292** im Vergleich zur Carben-Vorstufe **228** deutlich verkürzt war. Andererseits war ein verkleinerter N¹C²C¹-Bindungswinkel von 102.2 ° im Komplex **292** im Vergleich zur Carben-Vorstufe **228** ein weiterer Hinweis für den Carbencharakter des AYCs in **292**.¹²⁹

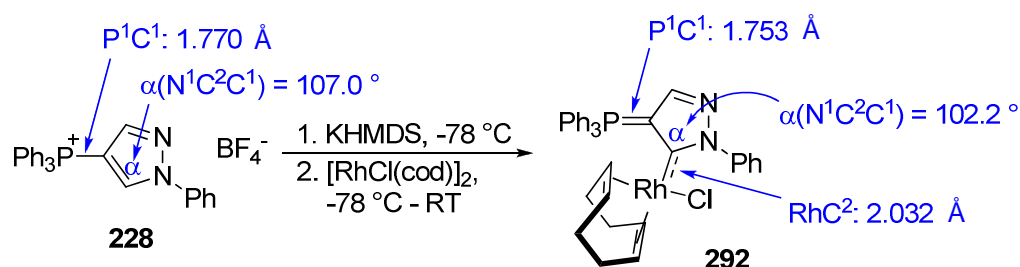


Abbildung 97 Synthese des AYC-Rhodium-Komplexes **292** nach Fürstner *et al.* und Vergleich einiger Strukturparameter.

Strukturell gesehen hat das AYC **281** (Abbildung 94) nach einer zweiten Methylierung des Heterocyclus Ähnlichkeit zu der von Bertrand *et al.* beschrieben⁸⁸ und später von Peris *et al.* verwendeten Biscarben-Vorstufe **293**.⁸⁹ Deren Triazolium-Grundgerüst ermöglichte es, die beiden Carbenzentren nacheinander freizusetzen und dadurch heteronukleare Bismetallkomplexe des Typs **294** zugänglich zu machen.

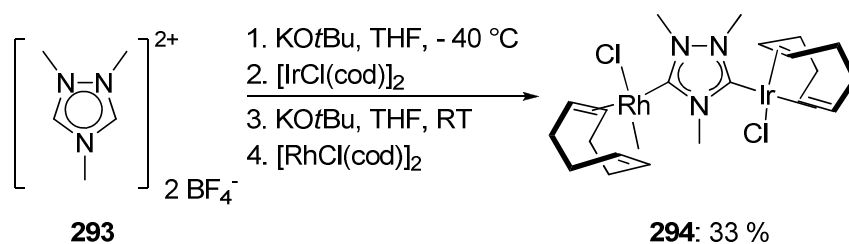


Abbildung 98 Erste beschriebene Synthese des heteronuklearen Bismetallkomplexes **294** durch Peris *et al.*

Nach weiteren Studien zur Optimierung der Synthese von analogen, heteronuklearen Bismetallkomplexen konnten diese erfolgreich in der Tandemkatalyse verwendet werden.⁹⁰

Beispielsweise zeigte sich bei der Dehalogenierungs/Transferhydrierungs-Tandemreaktion des Haloacetophenons **295**, dass der Einsatz des heteronuklearen Katalysators **299** im Vergleich mit der Mischung der mononuklearen Katalysatoren **300** und **301** nicht nur den atomökonomischeren Prozess darstellt, sondern auch zu einer deutlichen Steigerung der Katalysatoraktivität beitrug (Tabelle 11).

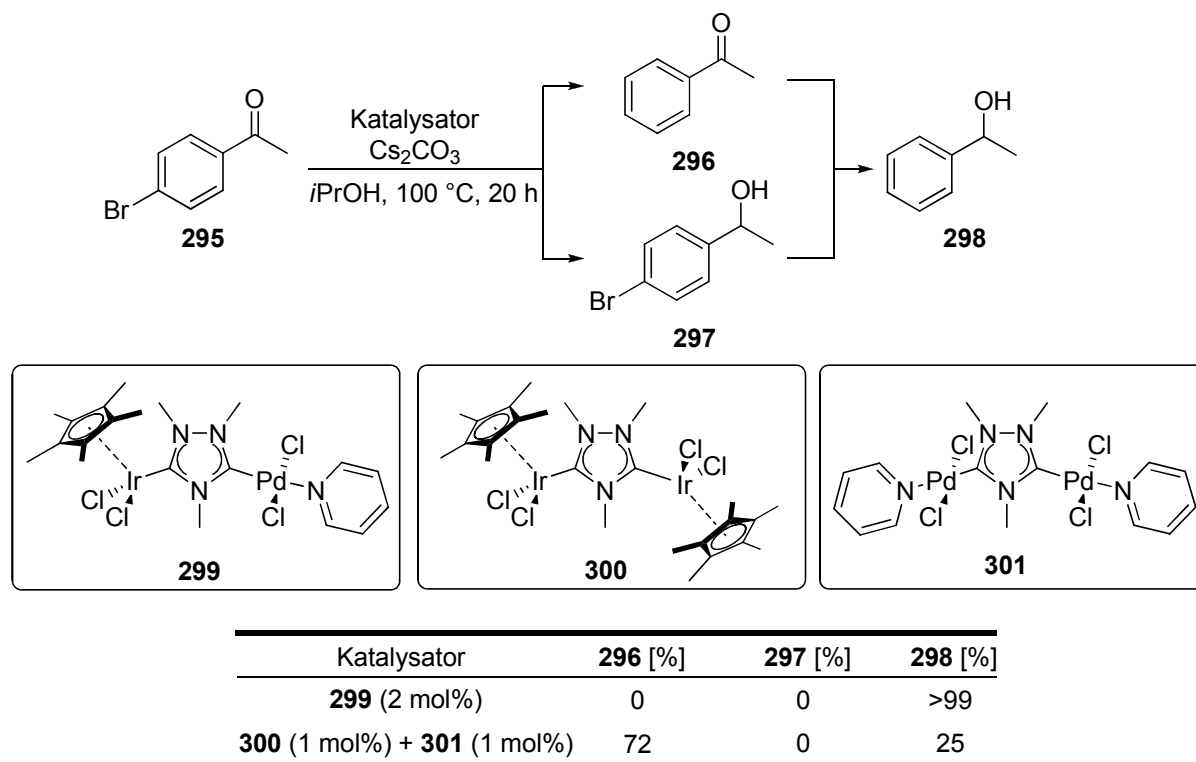


Tabelle 11 Tandem Dehalogenierung/Transferhydrierung des Haloacetophenons **295** nach Peris *et al.*

3.3 Aufgabenstellung

Der dritte Teil der Dissertation befasst sich mit der Charakterisierung und elektronischen Untersuchung von Aminoylidcarbennen. Weiterhin sollte ein Zugang zu mono- sowie heteronuklearen Bismetallkomplexen aufbauend auf dem Ylid **303** entwickelt werden.

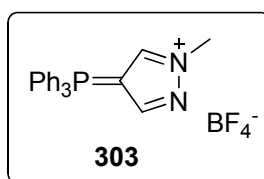


Abbildung 99 Struktur des Ylids **303**.

3.4 Ergebnisse und Diskussion

3.4.1 Diskussion der elektronischen Eigenschaften der Aminoylidcarbene

Bereits 2008 zeigten Fürstner *et al.*, dass sich die Gruppe der AYCs gemäß der Infrarot-Skala der entsprechenden Carben-Biscarbonyl-Rhodiumkomplexe (siehe Kapitel 1.2.3) als exzellente σ -Donoren erwiesen.¹²⁹ Durch den schwächeren induktiven Effekt des Phosphorylids im Vergleich zum Stickstoff besitzt das AYC ein elektronenreiches Carben-Kohlenstoffatom. Dieser Effekt wird zusätzlich durch das ausgeprägtere π -Donorvermögen des Phosphorylids verstärkt.^{91,129} Allerdings zeigte sich der AYC-Goldkomplex **229** bei der Enin-Cyclo-isomerisierung von **202** als ein charakteristischer π -Akzeptor.

Um ein besseres Verständnis für diese experimentellen Befunde zu erlangen, wurden verschiedene AYC-Komplexe synthetisiert und mittels Cyclovoltammetrie und Infrarotspektroskopie untersucht. Unterstützend wurden auch hier theoretische Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (BP86(RI)/TZVP) durchgeführt.⁵¹

Zur Synthese der AYCs wurde ausgehend von Methyltriphenylphosphoniumbromid **286** durch Kondensation mit **287** das Aminovinylphosphoniumbromid **288** dargestellt,¹²⁸ das anschließend durch Reaktion mit Phosphorylchlorid in Dimethylformamid in das Bis(aminovinyl)phosphoniumsalz **289** überführt wurde.¹²⁹

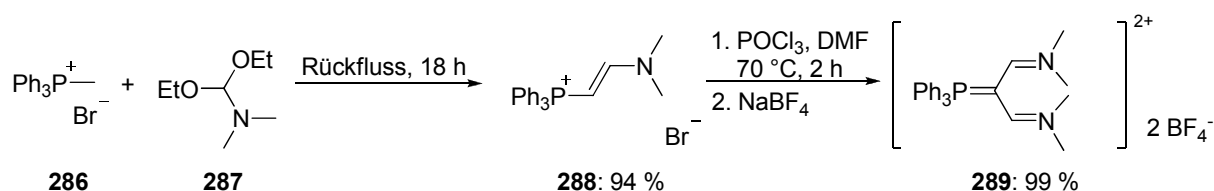


Abbildung 100 Synthese des Bis(aminovinyl)phosphoniumylids **289**.

Das Phosphoniumsalz **289** wurde mit Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht und lieferte die Aminoylidcarben-Vorstufe **228** mit einer Ausbeute von 86%.¹²⁹ Der Versuch, unter analogen Bedingungen durch Reaktion mit Diphenylhydrazin das zweifach Phenyl-substituierte Ylid **302** darzustellen, scheiterte und führte zur Zersetzung.

Die Umsetzung mit Methylhydrazin lieferte das Ylid **303**,¹²⁹ das anschließend mit Wagner-Meerwein-Salz methyliert wurde und Verbindung **304** mit einer Ausbeute von 97 % ergab. Zum Austausch des Tetrafluorborats gegen Chlorid wurde das Bistetrafluorborat **304** in Methanol suspendiert und mit einem Chlorid-Anionentauscher (DOWEX® 22 Cl) versetzt.

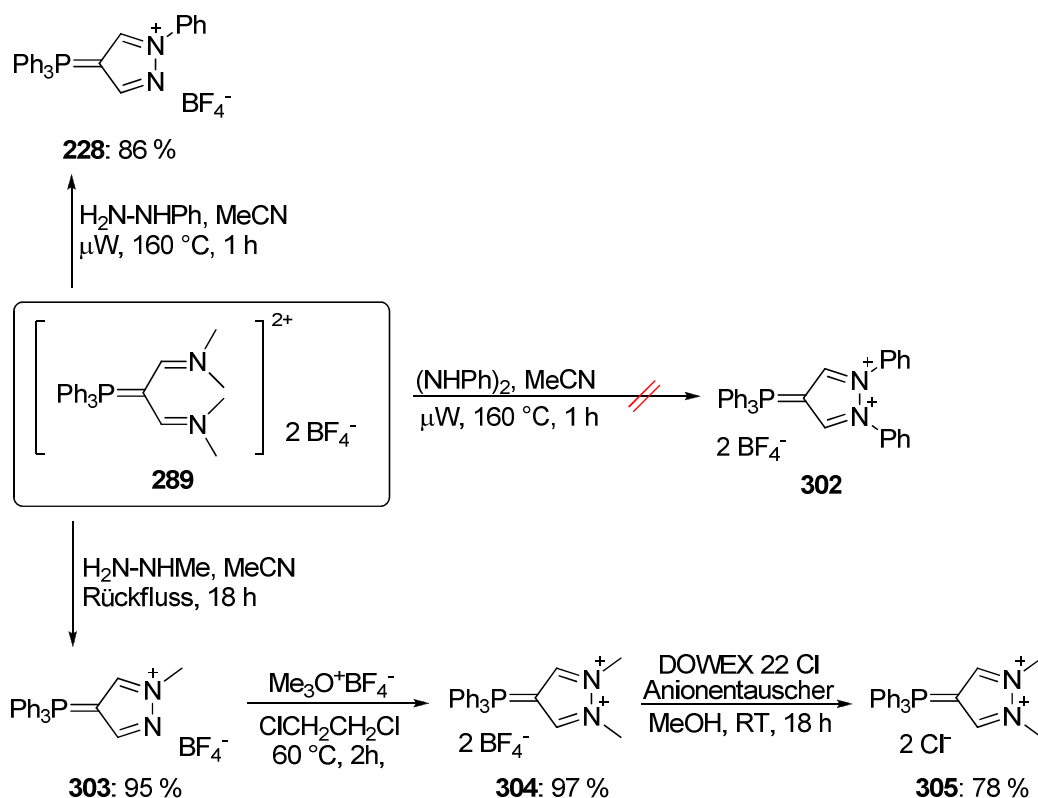


Abbildung 101 Darstellung der AYCs **228**, **302** und **305**.

Um den elektronischen Einfluss der Substituenten am Phosphor zu untersuchen, wurde das entsprechende dreifach (*para*-methoxy)-substituierte Analogon **310** synthetisiert. Dazu setzte man das kommerziell erhältliche Tris(*para*-methoxyphenyl)-phosphan **306** mit Methyljodid in das entsprechende Phosponiumsalz **307** um. Die anschließende Reaktionssequenz folgte der Synthese des Ylids **303** und lieferte das Methoxy-substituierte Analogon **310** in vier Stufen mit einer Gesamtausbeute von 61 %.

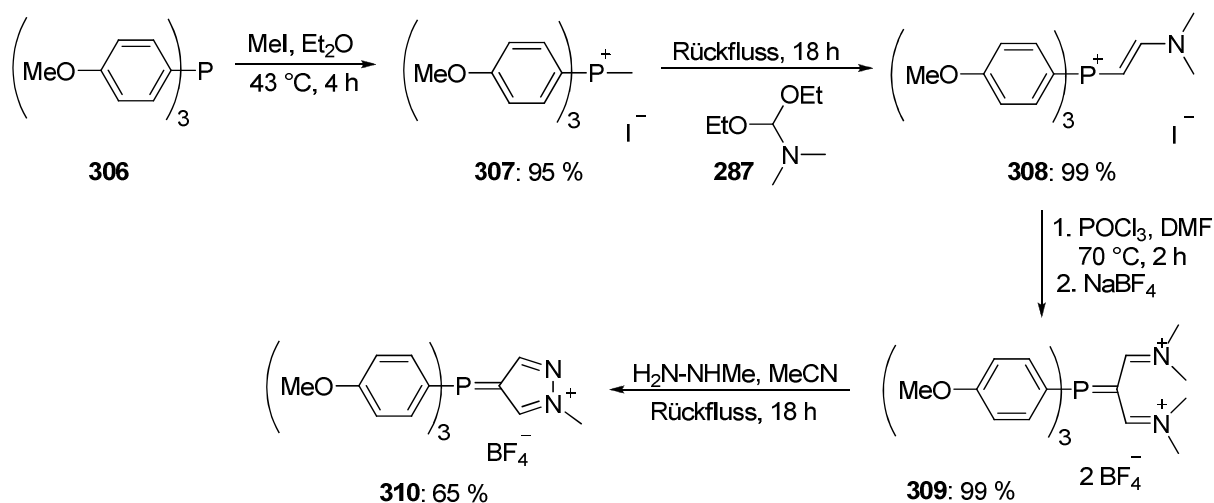


Abbildung 102 Synthese der Verbindung **310**.

Die AYC-Vorstufen **228**, **303** und **310** konnten nach Deprotonierung mit KHMDS und Umsetzung mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ in die jeweiligen AYC-Cyclooctadienyl-Rhodium Komplexe überführt werden.¹²⁹ Die Ausbeute des Rhodium-Komplexes **312** war im Vergleich zu den anderen AYC-Komplexen deutlich geringer, da das aus **310** entstehende, sehr elektronenreiche AYC in Lösung die Dissoziation des Cyclooctadiens begünstigte. In diesem Fall war das aus der Zersetzung von **312** entstehende Tris(methoxyphenyl)phosphanoxid säulenchromatographisch nicht vollständig vom Produkt abzutrennen.

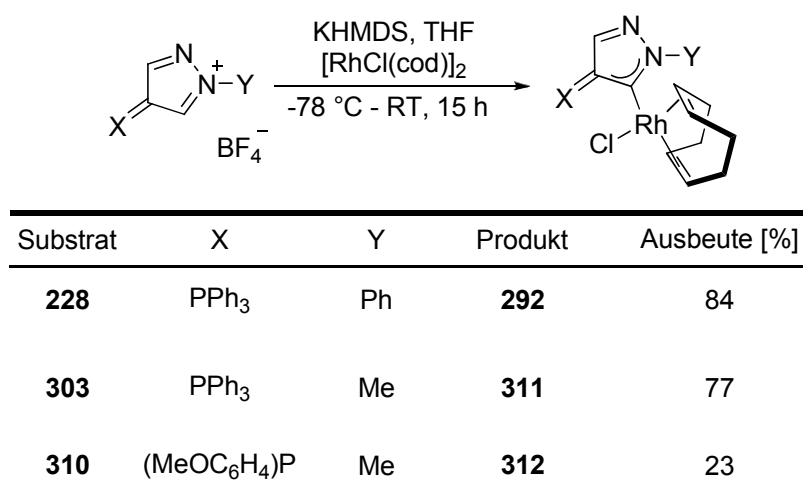


Tabelle 12 Synthese der AYC-Rhodium-Komplexe **292**, **311** und **312**.

Das Bischlorid **305** wurde mit Silber(I)oxid umgesetzt und anschließend auf Rhodium transmetalliert (siehe Kapitel 2.4.3). Die Struktur des Mono-Rhodium-Komplexes **313** mit einem kationischen Carbenliganden konnte durch Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 104).

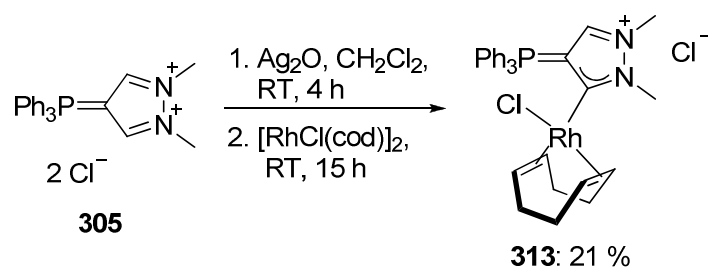


Abbildung 103 Synthese des AYC-Rhodium-Komplexes **313**.

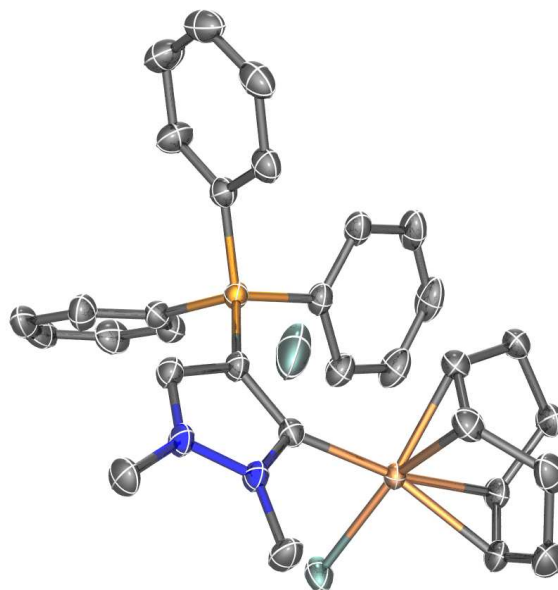
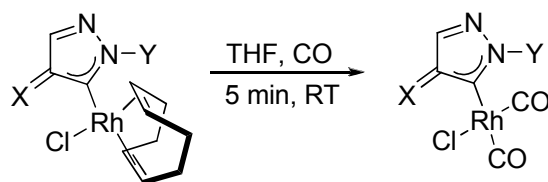


Abbildung 104 ORTEP-Diagramm des Mono-Rhodium-Komplexes **313**.

Die AYC-Cyclooctadienyl-Rhodium-Komplexe lieferten nach Carbonylierung die für die Infrarot-spektroskopische Analyse benötigten Biscarbonylkomplexe.



Substrat	X	Y	Produkt	Ausbeute [%]
292	PPh ₃	Ph	314	79
311	PPh ₃	Me	315	84
312	(MeOC ₆ H ₄)P	Me	316	51

Tabelle 13 Synthese der AYC-Rhodium-Komplexe **314**, **315** und **316**.

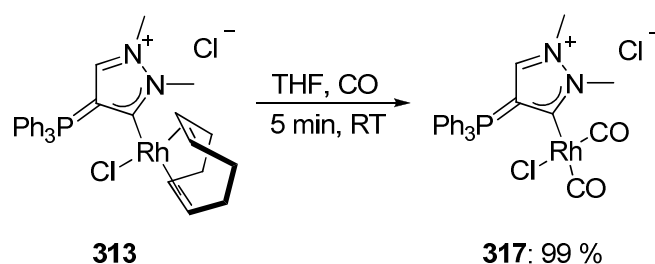
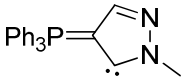
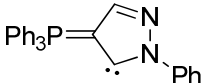
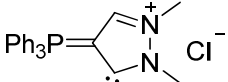
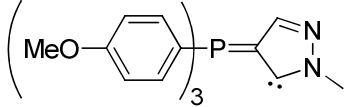
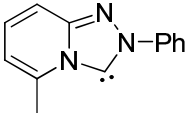
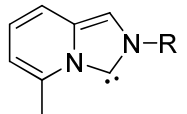


Abbildung 105 Synthese des AYC-Rhodium-Komplexes **317**.

Die synthetisierten AYCs wurden im Folgenden auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht (Tabelle 14). Zu diesem Zweck wurden die entsprechenden AYC-Cyclooctadienyl-Rhodium-Komplexe mittels Cyclovoltammetrie vermessen,⁵⁰ während die AYC-Biscarbonyl-Rhodium-Komplexe mittels Infrarotspektroskopie analysiert wurden. Um die erhaltenen Ergebnisse zu evaluieren, wurden als Vergleich das Triazolpyridin-Yliden **170** sowie die planaren Analoga **74**, **168** sowie **169** gewählt. Begleitend zu den experimentellen Analysen wurden theoretische Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (BP86(RI)/TZVP) durchgeführt.⁵¹

	AYC / NHC	E_{σ} [eV]	E_{π} [eV]	$E_{1/2}$ [V] ^a	Rh-C _{Carben} [Å]
318		n. b. ^b	n. b. ^b	0.657	n. b. ^b
290		-4.18	-0.921	0.573	2.032(5)
319		n. b. ^b	n. b. ^b	0.917	2.034(1)
320		n. b. ^b	n. b. ^b	0.630	n. b. ^b
170		-5.33	-0.973	0.955	2.041(10) ¹¹
74 (R = Me) 168 (R = Mes) 169 (R = Bz)		-4.97 ^c	-0.63 ^c	0.805 ^d	2.057(3) ^{e, 12a}

^a Gegen Ferrocen/Ferrocinium ($E_{1/2}=0.46$ V) kalibriert, Bu_4NPF_6 (0.1 M) in CH_2Cl_2 . ^b Nicht bestimmt. ^c R = Methyl. ^d R = Mesityl. ^e R = Benzyl.

Tabelle 14 Berechnete Energien der σ -Donororbitale E_{σ} und der π -Akzeptororbitale E_{π} für verschiedene NHCs, sowie elektrochemische Redoxpotentiale $E_{1/2}$ und Bindungslängen der Rhodium-Carben-Bindung der Rhodium-Komplexe des Typs [AYC·RhCl(cod)].

Die in Tabelle 14 zusammengefassten Daten bestätigen die in der Gold-Katalyse (Kapitel 2.2.3) bereits festgestellte Ambivalenz der AYCs. Während E_{σ} des AYCs **290** im Vergleich mit dem NHC **74** eine deutlich höhere Energie aufweist und folglich die ausgeprägte σ -Donorfähigkeit der AYC^{92,129} bestätigt, liegt E_{π} nur 0.052 eV über dem vergleichbaren Orbital

des Triazolopyridin-Ylidens **170**. Dadurch erweist sich das AYC **290** im Gegensatz zum NHC **74** gleichzeitig als ausgeprägter π -Akzeptor.

Der Vergleich der Redoxpotentiale von **290**·RhCl(cod) mit **74**·RhCl(cod) liefert erneut ein starkes Indiz für den ausgeprägten nukleophilen Charakter des AYCs. Mit einem Redoxpotential von 0.573 eV erweist sich das AYC **290** deutlich elektronenreicher als das analoge NHC **168** im entsprechenden NHC-Rhodium-Komplex. Das Redoxpotential des AYC-Rhodium-Komplexes **318**·RhCl(cod) mit einem Methylsubstituenten am Stickstoff liegt zwar im Vergleich mit dem Phenyl-substituierten AYC-Rhodium-Komplex **290**·RhCl(cod) um 0.084 eV höher, erweist sich aber dennoch als deutlich leichter oxidierbar als **168**·RhCl(cod). Der Versuch, durch Einführung weiterer Substituenten am Triphenylphosphan-Rest von **318** Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Carbens zu nehmen, zeigte beim analogen Trismethoxy-derivatisierten AYC **320** nur einen geringen Effekt. In diesem Fall führte die Methoxy-Substitution vermutlich zu einer Anhebung von E_{π} , wodurch die π -Acidität des AYCs geringer ausfiel und mehr Elektronendichte am Metall verblieb. Durch Methylierung des zweiten Stickstoffs im Heterocyclus konnte unter Bildung des positiv geladenen AYCs **319** das Redoxpotential des resultierenden Rhodium-Komplexes **312** (0.917 eV) auf einen zum Triazolopyridin-Yliden **170** basierten Rhodiumkomplex vergleichbaren Wert (0.955 eV) angehoben werden.

Während die charakteristisch niedrigen Redoxpotentiale der in Tabelle 14 aufgeführten AYC-Rhodium-Komplexe (bis auf den Fall des kationischen AYCs **319**) auf die ausgeprägte σ -Donorfähigkeit der AYCs verweisen, zeigt der Vergleich der Rhodium-Carben-Bindungslängen der AYC bzw. NHC-Rhodium-Komplexe, dass die AYCs mit einer Bindungslänge von 2.034-2.035 Å eine kürzere Rhodium-Carben-Bindung aufweisen als der entsprechende NHC-Rhodium-Komplex von **169**. Dieses könnte als Folge eines höheren Doppelbindungscharakters und einer erhöhten π -Akzeptorfähigkeit der AYCs gedeutet werden. Da die Bindungslängen in einem Komplex durch eine Vielzahl von Faktoren wie beispielsweise sterische oder auch Kristall-Packungseffekte beeinflusst werden können, ist eine Beurteilung der elektronischen Eigenschaften auf Basis der Kristallstruktur nur mit Vorbehalt möglich (vgl. Kapitel 1.4.5).

Die Untersuchung der AYC-Biscarbonyl-Rhodium-Komplexe bestätigte die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen. Die asymmetrische Carbonylschwingung des **290**-Biscarbonyl-Rhodium-Komplexes ergab eine deutlich kleinere Wellenzahl als beim Komplex des NHCs **168**, was ein Hinweis für ein stärkeres σ -Donorvermögen von **290** ist. Es zeigte sich auch hier, dass das Methyl-substituierte AYC **318** im Vergleich zu seinem Phenyl-

substituierten Derivat den schwächerem σ -Donor darstellt. Durch die *para*-Methoxy-Substitution im AYC konnte die netto-Elektronendichte am Metall erhöht und damit die Wellenzahl der zugehörigen asymmetrischen Carbonylschwingung erneut verringert werden. Der entgegengesetzte Effekt führte nach der Methylierung des zweiten Stickstoffs (**319**) zu einem elektronenarmen Rhodiumatom und zu einer größeren Wellenzahl des zugehörigen Rhodiumkomplexes **317**.

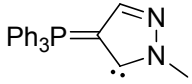
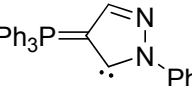
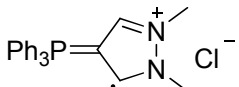
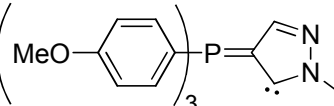
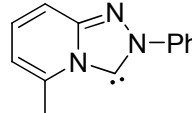
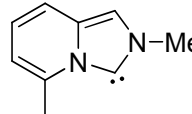
	AYC / NHC	$\tilde{\nu}_{\text{asym}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{sym}} [\text{cm}^{-1}]$
318		1983	2062
290		1975	2054
319		1989	2068
320		1978	2057
170		2004	2078 ¹¹
168		1984	2067

Tabelle 15 Vergleich der gemessenen CO-Schwingungsfrequenzen der NHC·RhCl(CO)₂-Komplexe (Die Proben wurden als Feststoff vermessen).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Cyclovoltammetrie im Vergleich zur Infrarot-Spektroskopie empfindlicher auf die Veränderungen zwischen den unterschiedlichen AYCs reagierte. Wie bereits bei den Cyclophan-basierten NHCs ist die Evaluierung der elektronischen Eigenschaften der AYCs durch das gleichzeitige σ -Donor- bzw. π -Akzeptorvermögen beeinflusst. Während die σ -Donorfähigkeit und die daraus resultierende elektronische Wechselwirkung durch Rotationssymmetrie um die Bindungsachse charakterisiert sind, ist für die volle Ausprägung der π -Wechselwirkung eine bevorzugte Konformation des Metallfragments zum Carben erforderlich. Jeglicher Einfluss auf die

Komplexkonformation führt zu einem zusätzlichen Faktor bzgl. dieser π -Wechselwirkung, was eine Evaluierung der elektronischen Eigenschaften mit den hier verwendeten Methoden erschwert.

3.4.2 Erste Studien zur Bismetallierung von Verbindung 304

Analog zu den von Peris *et al.* beschriebenen Bedingungen (siehe Kapitel 3.2) zur Bismetallierung des Triazoldiylidens **293**^{89,90} sollte zur Metallierung der Aminoylidcarbenvorstufe **304** diese zunächst *in situ* deprotoniert und das dabei generierte Biscarben mit einer Metallverbindung zum Bismetallkomplex umgesetzt werden. Die Deprotonierung von **304** wurde mit 2.05 Äquivalenten KHMDS bei -78 °C in Gegenwart von einem Äquivalent $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ durchgeführt. Statt des gewünschten Bis-Rhodiumkomplexes **321** lieferte die Reaktion neben geringen Mengen des monometallierten Derivats **322** eine weitere, nicht identifizierbare Verbindung **325**, welche laut Massenspektroskopie einem Oxidationsprodukt von **322** entsprach.[†] Um jeglichen Einfluss von Sauerstoff auszuschließen, wurden in weiteren Experimenten alle Ausgangsmaterialien entgast, sowie Molekularsieb (3 Å) zur Reaktionsmischung gegeben. In diesem Fall konnte der Anteil an Oxidationsprodukt **325** verringert werden und es bildeten sich 17 % des monometallierten Komplexes **322** neben geringen Mengen des Bis-Rhodiumkomplexes **321**.

Als Alternative zu $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ wurden weitere Komplexe auf Basis von Silber und Gold getestet. Diese führten jedoch ausschließlich zur Zersetzung des Ausgangsmaterials.

Zur Deprotonierung von **304** wurde neben KHMDS auch $\text{KO}t\text{Bu}$ in THF getestet, was zur Zersetzung des Materials führte. Die Verwendung von Silberacetat lieferte nur geringe Mengen des Bis-Silber- und des Mono-Silber-Komplexes **323** und **324**.

[†] Massenspektroskopische Daten von **325**: MS (ESI): m/z (%): 584.3 (100).

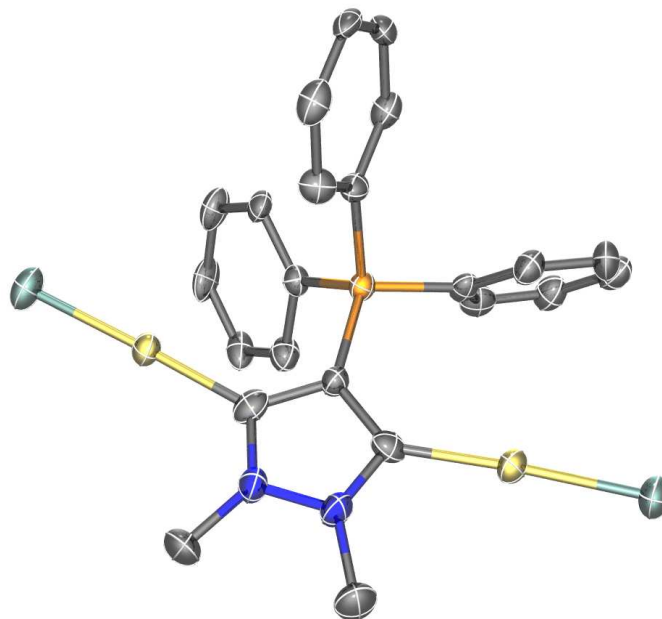


Abbildung 107 ORTEP-Diagramm des Bis-Gold-Komplexes **326**.

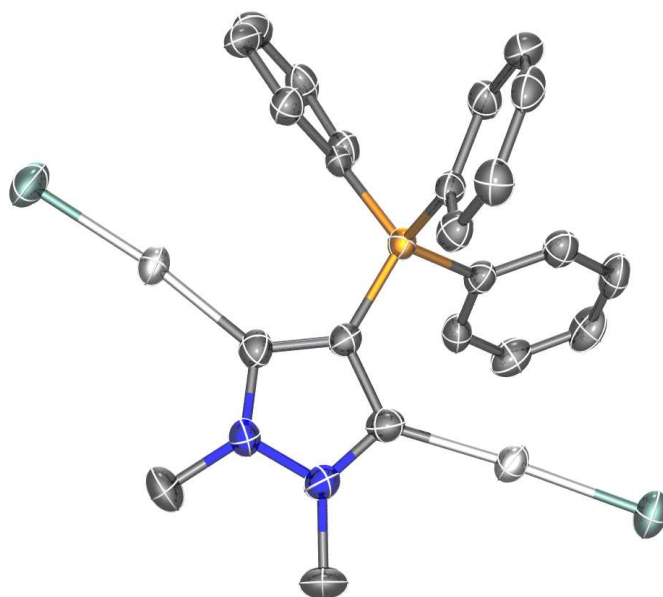


Abbildung 108 ORTEP-Diagramm des Bis-Silber-Komplexes **323**.

Auch bei der Synthese der AYC-Metallkomplexe durch Transmetallierung des intermediären Silbercarbens wurde Triphenylphosphanoxid als Nebenprodukt erhalten. Am Beispiel des Bis-Rhodium-Komplexes **321** wurde versucht, durch Zusatz von Molekularsieb (3 Å) mögliche Wasserspuren und damit die Bildung von Triphenylphosphanoxid zu unterdrücken. Dies führte jedoch lediglich zur deutlichen Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und zur Bildung des monometallierten Komplexes.

Die bei der Silbercarbenbildung auftretende Nebenreaktion unter Bildung von Triphenylphosphanoxid ist bei der Umsetzung mit Silber(I)oxid vermutlich unvermeidbar. Die

mechanistische Grundlage bildet eine nach Peris *et al.*⁹³ intermediär auftretende Silbercarbenhydroxid-Spezies **328** (Abbildung 109).

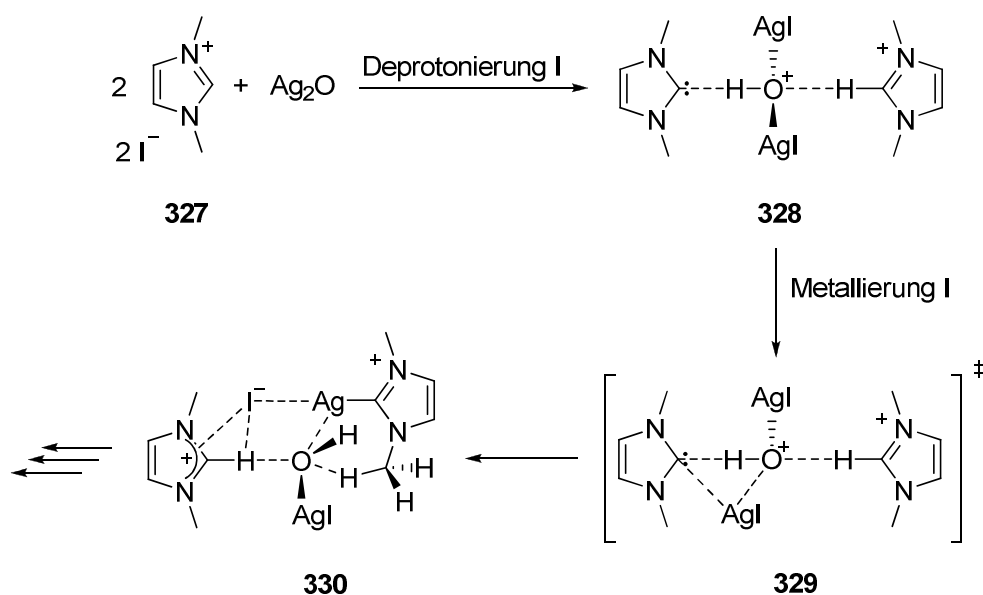


Abbildung 109 Möglicher berechneter Mechanismus der Silbercarben-Bildung nach Peris *et al.*⁹³

In analoger Weise würde bei Verwendung eines AYCs statt eines NHCs im Intermediat **328** eine Hydroxygruppe in Nachbarschaft zum oxophilen Phosphor stehen. Dieses Intermediat könnte einerseits mit einem weiteren AYC·HCl unter Freisetzung eines Wassermoleküls abreagieren, andererseits würde die Möglichkeit bestehen, dass die Hydroxygruppe den bereits aktivierten Phosphor nukleophil angreifen und so zur Bildung des Triphenylphosphanoxids führen könnte.

Um ein Verständnis für die Reaktionskinetik der Silbercarben-Bildung und der gleichzeitigen Zerfallsreaktion zu erlangen, wurde die Reaktion von **305** mit Silber(I)oxid mittels ³¹P NMR-Spektroskopie[‡] verfolgt. Dabei wurde deutlich, dass sich bereits nach den ersten zehn Minuten ein erheblicher Anteil des Materials zersetzt hatte, während gleichzeitig nur minimal Produkt freigesetzt wurde. Die maximale Konzentration von Triphenylphosphanoxid wurde nach ca. 30 Minuten erreicht und entsprach einem Wert von ungefähr 65-70 %. Der Bismetallkomplex **323** erreichte nach ca. 50 Minuten seine Maximalkonzentration und zersetzte sich im Verlauf der folgenden drei Stunden kaum.

[‡] Vereinfachend wurden zur Bestimmung der relativen Konzentrationen die jeweiligen ³¹P-Signalintensitäten ins Verhältnis gesetzt.

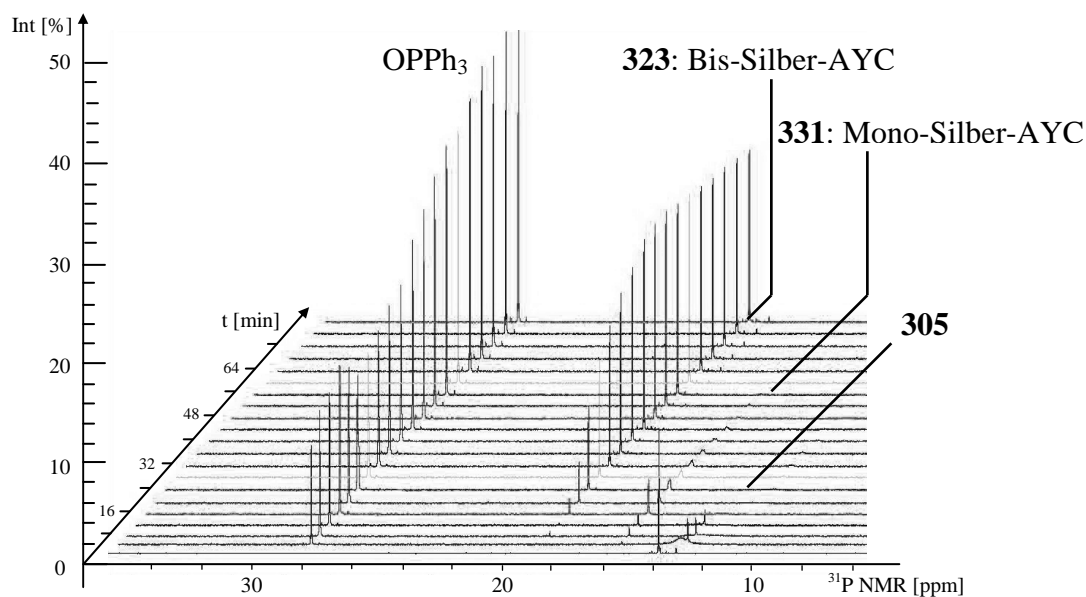


Abbildung 110 Messung der Reaktionskinetik der Silbercarbenbildung aus **305** durch Silber(I)oxid mittels ^{31}P NMR-Spektroskopie; Zur Bestimmung der relativen Konzentrationen wurden die jeweiligen ^{31}P Signalintensitäten ins Verhältnis gesetzt; Reaktionsbedingungen: Ag_2O (1.1 Äq.), CD_2Cl_2 , RT.

Der Versuch, *in situ* zunächst den Mono-Rhodiumkomplex **313** darzustellen und diesen anschließend erneut über ein zweites Silbercarben auf Iridium oder Gold zu transmetallieren, scheiterte und die gewünschten, heteronuklearen Komplexe konnten nicht isoliert werden.

Zur Vermeidung möglicher Nebenreaktionen sollte im Folgenden versucht werden, die monometallierten Komplexe nicht nur *in situ* darzustellen, sondern diese vor der zweiten Metallierung zu isolieren. In diesem Fall war der Versuch, den Mono-Rhodiumkomplex **313** darzustellen, erfolgreich. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde dieser in einer Ausbeute von 15-21 % erhalten. Die Transmetallierung mit $[\text{Au}(\text{Cl})\text{SMe}_2]$ und mit $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ deutete anhand von ^{31}P NMR-spektroskopischen Daten auf die Bildung geringer Mengen der monometallierten Spezies **332** und **333** hin, allerdings war es nicht möglich, diese zu isolieren und zu bestätigen.

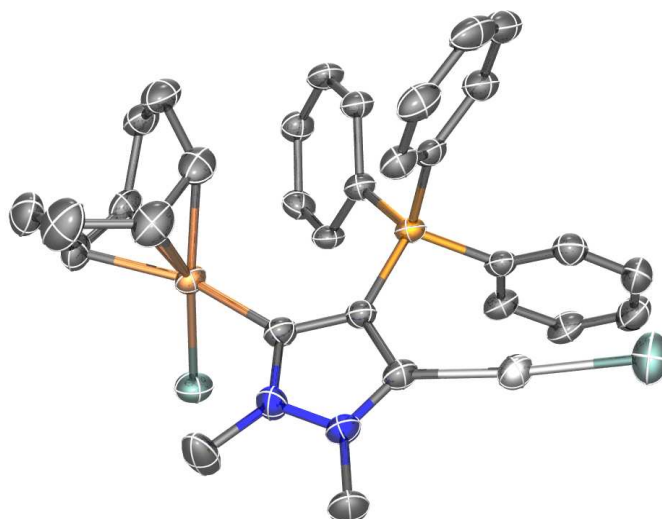


Abbildung 112 ORTEP-Diagramm des Rhodium-Silber-Komplexes **334**.

Der Versuch, durch Verwendung von $[\text{Au}(\text{Cl})\text{SMe}_2]$ den analogen Rhodium-Gold-Komplex **335** darzustellen, führte neben Zersetzungsprodukten und Resten des Ausgangsmaterials zu einer Mischung des Bis-Rhodium-Komplexes **321** und des Rhodium-Gold-Komplexes **335** in einem Verhältnis von $\mathbf{321:335} = 1:1$. Dieses Ergebnis konnte nur unter der Annahme der Dekomplexierung des Ausgangsmaterials erklärt werden.

Zum besseren Verständnis der ablaufenden Vorgänge wurden eine Reihe weiterer Experimente durchgeführt. Die Umsetzung des Bis-Rhodium-Komplexes **321** mit Silber(I)oxid und $[\text{Au}(\text{Cl})\text{SMe}_2]$ führte zu einer Mischung der möglichen Bismetallkomplexe **321**, **326** und **335** neben geringen Mengen Triphenylphosphinoxids. Der Versuch wurde ein zweites Mal ohne den Zusatz von Silber(I)oxid durchgeführt und lieferte bis auf die ausbleibende Zersetzung ein vergleichbares Ergebnis (Abbildung 113).

Eine Voraussetzung für diese Transmetallierung ist das Vorliegen einer reaktiven Goldspezies wie $[\text{Au}(\text{Cl})\text{SMe}_2]$. Der Versuch, die Transmetallierung durch Mischen des Bis-Rhodium- sowie des Bis-Gold-Komplexes **321** und **326** in Dichlormethan durchzuführen, scheiterte und führte zu keiner Reaktion. Auch nach Zugabe von 0.55 Äquivalenten Silber(I)oxid konnte nach 18 Stunden nur die Zersetzung geringer Mengen des Bis-Rhodiumkomplexes **321** festgestellt werden.

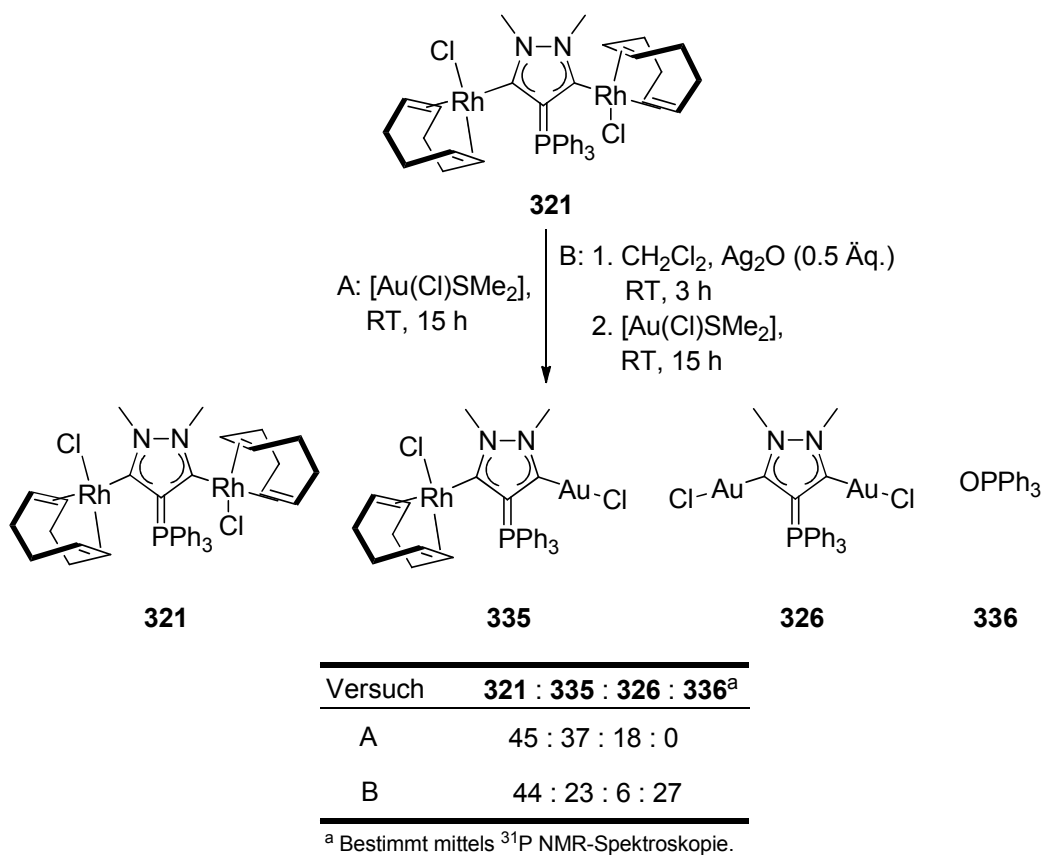


Abbildung 113 Experimente zur Darstellung von **335**.

Die vorliegenden Resultate zeigen, dass der Rhodium-Gold-Komplex **335** mit der vorliegenden Metallierungssequenz nicht darstellbar ist. Eine mögliche Alternative könnte die Umkehrung der Reihenfolge darstellen, wodurch die Umsetzung mit [Au(Cl)SMe₂] bereits im ersten Schritt stattfinden und so eine unbeabsichtigte Transmetallierung im zweiten Schritt verhindert werden würde.

Der Zugang des Rhodium-Silber-Komplexes **334** ermöglichte es, diesen in einer zweiten Transmetallierung zu verwenden. Die Zugabe von Kupfer(I)-Chlorid ergab nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden den heteronuklearen Rhodium-Kupfer-Komplex **337** in nahezu quantitativer Ausbeute. Der Komplex **337** war als Feststoff stabil, zersetzte sich aber in Lösung innerhalb weniger Stunden unter Bildung eines grünen, unlöslichen Rückstands.

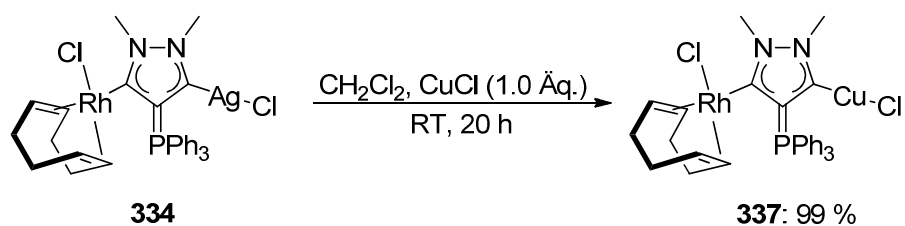


Abbildung 114 Synthese des Rhodium-Kupfer-Komplexes **337**.

Diese Methode hat den Vorteil, dass bei vollem Umsatz nur unlösliches Silber(I)chlorid als Nebenprodukt entsteht, das durch Filtration entfernt werden kann. Zusätzlich hat sie sich als äußerst mild erwiesen, da lediglich Spuren des nur schwer abtrennbaren Zerfallsprodukts Triphenylphosphanoxid entstanden.

Die Umsetzung mit $[\text{PdCl}(\text{allyl})]_2$ führte nach Zugabe zur Lösung des Rhodium-Silber-AYCs **334** in Dichlormethan zur sofortigen Bildung eines weißen Niederschlags. Nach weiteren drei Stunden Reaktionszeit und Aufarbeitung wurde mittels ^{31}P NMR-Spektroskopie voller Umsatz festgestellt. Das Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte drei neue Signale im Bereich von 18-19 ppm. Der anschließende Versuch der Kristallisation führte jedoch nur zur Zersetzung des Materials.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Teil I - Cyclophan-basierte N-Heterocyclische Carbene

In den letzten Jahren konnten N-heterocyclische Carbene (NHCs) zunehmend erfolgreich als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse sowie in der Organokatalyse eingesetzt werden. Ein charakteristisches Merkmal der NHCs besteht in der ausgeprägten Zweielektronen-Donorfähigkeit, die selbst jene stark basischer Trialkylphosphane übertrifft. Im Vergleich zu Phosphanen, die eine einfache elektronische Manipulation ermöglichen und so die Variation der Donorfähigkeit über einen größeren Bereich zulassen, ist eine elektronisch wirksame Modifikation bei NHCs nur bedingt möglich.

Ein neues Konzept hierzu wurde vom Arbeitskreis Fürstner beschrieben. Die Entwicklung eines Cyclophan-basierten NHCs erlaubte es, durch Variation der Substituenten im oberen Ring eines [2.2]Pyridinophans die elektronischen Eigenschaften eines im unteren Ring eingebetteten NHCs zu modulieren. Die Grundlage hierfür bilden elektronische $\pi\pi$ -Wechselwirkungen der beiden aromatischen Ebenen, durch die die Elektronik am Carben-Kohlenstoff effektiv beeinflusst werden kann (Abbildung 115).

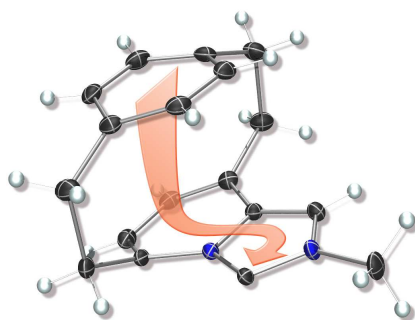


Abbildung 115 Elektronische Wechselwirkung der Cyclophanebenen im NHC.

Im ersten Teil der Dissertation wurde zunächst aufbauend auf diesen Arbeiten eine konvergentere Synthese zur Darstellung der Cyclophan-basierten NHCs erarbeitet, die es ermöglichte, auch bis dato nicht zugängliche Verbindungen wie etwa das Regioisomer **135** (siehe Abbildung 116) darzustellen.

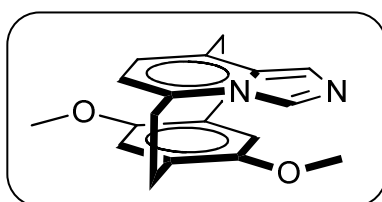


Abbildung 116 Gewünschtes und synthetisiertes Cyclophan-Regioisomer **135**.

Unter Ausnutzung der beschriebenen Syntheseroute konnten die Imidazopyridinophane **79**, **109**, **110** und **119** in neun linearen Stufen aus dem Dibromid **83** synthetisiert werden.

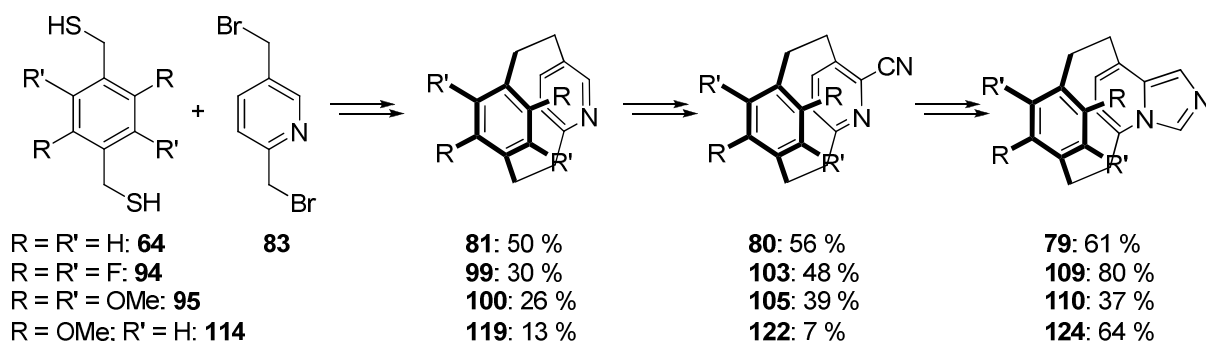


Abbildung 117 Synthese der Imidazopyridinophane **79**, **109**, **110** und **124**.

Ein Nachteil der in **Abbildung 117** dargestellten Syntheseroute ist die frühzeitige Einführung des Cyclophanmotivs. Dieses führt einerseits zu einer linearen Reaktionssequenz und andererseits zu einer sterisch abgeschirmten Pyridineinheit, wodurch deren Reaktivität stark gehemmt wird.

Eine Möglichkeit, den bisherigen limitierenden Schritt der *N*-Oxidation der jeweiligen Pyridinophane zu umgehen, besteht in der Verwendung des Dibromids **84**. Ausgehend von der kommerziell erhältlichen Pyridindicarbonsäure **85** ist dieses in sechs Stufen und einer Ausbeute von 62 % zugänglich. Durch die Verwendung von **84** konnte die Syntheseroute nicht nur konvergenter gestaltet werden, sondern der sterische Einfluss der Cyanogruppe ermöglichte auch die Darstellung bisher nicht zugänglicher Regioisomere, wie beispielsweise die Cyclophane **145** sowie **133**.

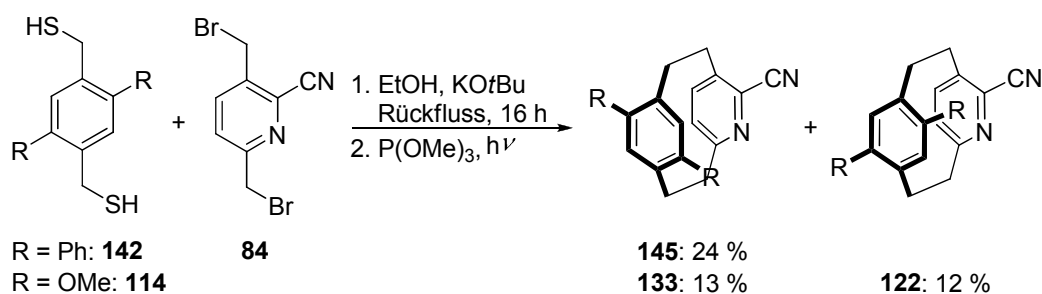


Abbildung 118 Synthese der 2-Cyanopyridinophane **145** und **133**.

Nach einer Hydrierungs-Formylierungssequenz und abschließender Cyclisierung konnten die entsprechenden Imidazopyridinophane in guten Ausbeuten erhalten werden.

Um den Einfluss des Cyclophan-Motivs auf die elektronischen Eigenschaften der NHCs zu studieren, wurden die Imidazopyridinophane nach Methylierung zum jeweiligen Imidazoliumsalz zunächst in die Rhodiumkomplexe des Typs $[\text{NHC} \cdot \text{RhCl}(\text{cod})]$ überführt.

Durch Anwendung von Cyclovoltammetrie konnten die Redoxpotentiale der Rhodiumkomplexe bestimmt und der elektronische Einfluss des NHCs analysiert werden.⁵⁰ Im Anschluss wurden die NHC-Cyclooctadien-Rhodiumkomplexe carbonyliert und die Biscarbonyl-Komplexe mittels Infrarotspektroskopie untersucht. Unterstützend zu den experimentellen Untersuchungen wurden theoretische Berechnungen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Thiel auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (BP86(RI)/TZVP) durchgeführt.

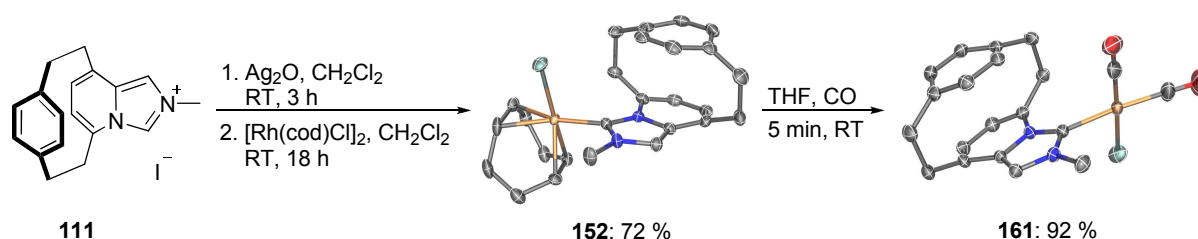
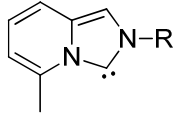
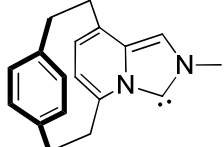


Abbildung 119 Repräsentative Synthese der [NHC-RhCl(cod)] bzw. der [NHC-RhCl(CO)₂]-Komplexe am Beispiel von **152** und **161**.

NHC	E_{σ} [eV]	E_{π} [eV]	$E_{1/2}$ [V] ^a	Rh-C _{Carben} [Å]
74 (R = Me) 168 (R = Mes) 169 (R = Bz) 	-4.97 ^b	-0.63 ^b	0.805 ^c	2.057(3) ^{d,12a}
56 	-5.00	-1.14	0.858	2.035(5)

^a Gegen Ferrocen/Ferrocinium ($E_{1/2}=0.46$ V) kalibriert, Bu₄NPF₆ (0.1 M) in CH₂Cl₂. ^b R = Methyl. ^c R = Mesityl ^d R = Benzyl.

Tabelle 19 Berechnete Energien der σ -Donororbitale E_{σ} und der π -Akzeptororbitale E_{π} für verschiedene NHCs, sowie elektrochemische Redoxpotentiale $E_{1/2}$ und Bindungslängen der Rhodium-Carben-Bindung der entsprechenden Rhodium-Komplexe des Typs [NHC·RhCl(cod)].

Die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie-Messungen zeigen, dass durch die Einführung des Cyclophan-Motivs das resultierende NHC **56** im Vergleich mit seinem planaren Analogon **168** zu einem Komplex mit größerem Redoxpotential $E_{1/2}$ führt. Dieses ist mit den Ergebnissen der theoretischen Analyse vereinbar, die für das Cyclophan-basierte NHC **56** eine höhere π -Acidität ergeben. Im Fall des fluorierten NHCs **75** konnte in Übereinstimmung mit dem negativen induktiven Effekt des Fluors eine weitere Anhebung des Redoxpotentials festgestellt werden. Die theoretischen Untersuchungen für das Tetramethoxy-Derivat ergaben eine niedrigere π -Acidität. Auch der Bindungslängenvergleich der Rhodium-Carben-Bindung

in den $[\text{NHC}\cdot\text{RhCl}(\text{cod})]$ -Komplexen gibt einen Hinweis auf einen höheren Doppelbindungscharakter und damit auf eine gestiegene π -Akzeptorfähigkeit.

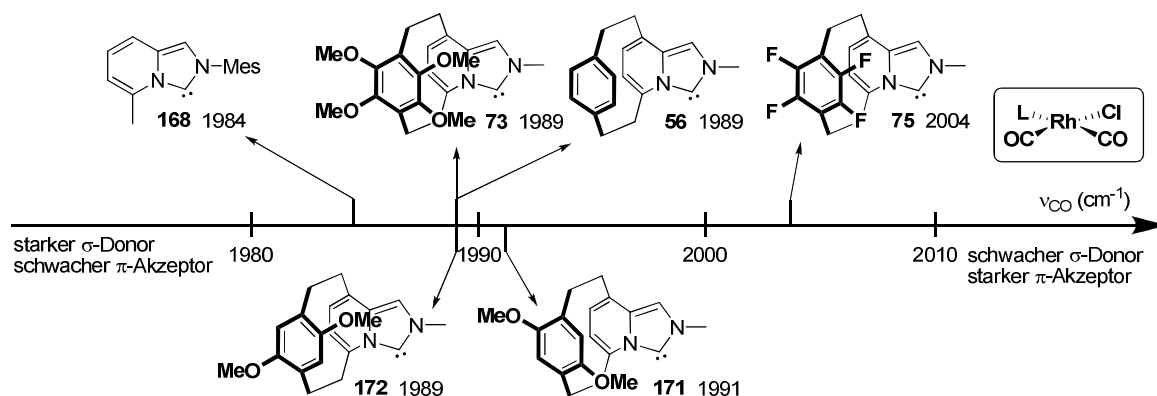


Abbildung 120 Vergleich der Donorfähigkeit ausgewählter NHCs durch Vergleich der asymmetrischen Carbonylschwingung in $\text{NHC}\cdot\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ -Komplexen.

Der Vergleich der asymmetrischen Carbonylschwingung der verschiedenen $\text{NHC}\cdot\text{Biscarbonyl-Rhodium}$ -Komplexe bestätigt den Einfluss des Cyclophanmotivs auf die elektronischen Eigenschaften des NHCs. Der Einsatz des unsubstituierten NHCs **56** sowie des Tetrafluor-substituierten Derivats **75** führte zu einer Carbonylschwingung mit höherer Wellenzahl. Dies lässt sich durch ein geringeres σ -Donorvermögen bzw. mit einer gestiegenen π -Akzeptorfähigkeit erklären. Im Fall der Methoxy-substituierten Derivate **73**, **171** und **172** führten die entsprechenden Rhodium-Komplexe zu unveränderten Wellenzahlen im Vergleich mit dem unsubstituierten NHC **56**. Theoretische Untersuchungen zeigten, dass eine sekundäre Wechselwirkung zwischen einem der Substituenten an der oberen Ebene des Cyclophans die asymmetrische Carbonylschwingung zusätzlich beeinflusst und damit eine Evaluierung der elektronischen Eigenschaften erschwert (Abbildung 121).

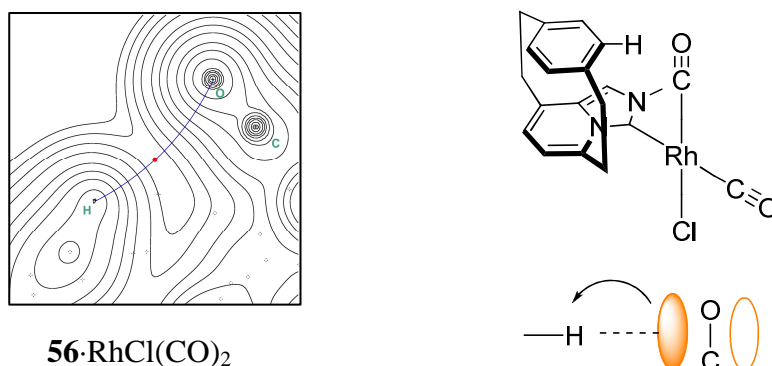


Abbildung 121 Profil der Elektronendichteverteilung mit blau eingezeichneter Elektronenwechselwirkung, rotem bindungskritischem Punkt des Komplexes $\mathbf{56}\cdot\text{RhCl}(\text{CO})_2$ sowie Interpretation der Infrarot-spektroskopischen Daten mittels sekundärer Orbitalwechselwirkungen.

Zusammenfassend lässt sich aus den vorliegenden Daten folgern, dass das Cyclophan-Motiv anstatt der zunächst vermuteten σ -Donorfähigkeiten die π -Akzeptoreigenschaften der resultierenden NHCs in außergewöhnlichem Maß prägt.

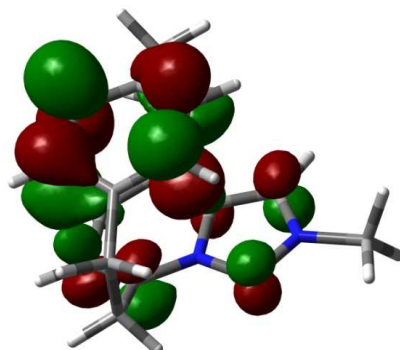


Abbildung 122 π -Wechselwirkung der Cyclophanenebenen und elektronischer Einfluss auf das Carben-Kohlenstoffatom am Beispiel von **56** (Ergebnis von DFT-Berechnungen).

4.2 Teil II - Einsatz Cyclophan-basierter NHCs in der Gold(I)-Katalyse

Der Einfluss des Cyclophanmotivs auf die π -Acidität der entsprechenden NHCs konnte beispielsweise in der [2+2]-Cycloaddition des Enallens **202** experimentell bestätigt werden. Unter kinetischen Bedingungen führte die Reaktion mit dem Goldkomplex **221** selektiv zum [2+2]-Cycloadditionsprodukt **203**, während der Komplex **222** des analogen planaren NHCs unter den gleichen Reaktionsbedingungen die beiden isomeren Bicyclooctene **241** und **242** lieferte. Diese Selektivität wurde durch die unterschiedliche Stabilisierung von kationischen Intermediaten ermöglicht.

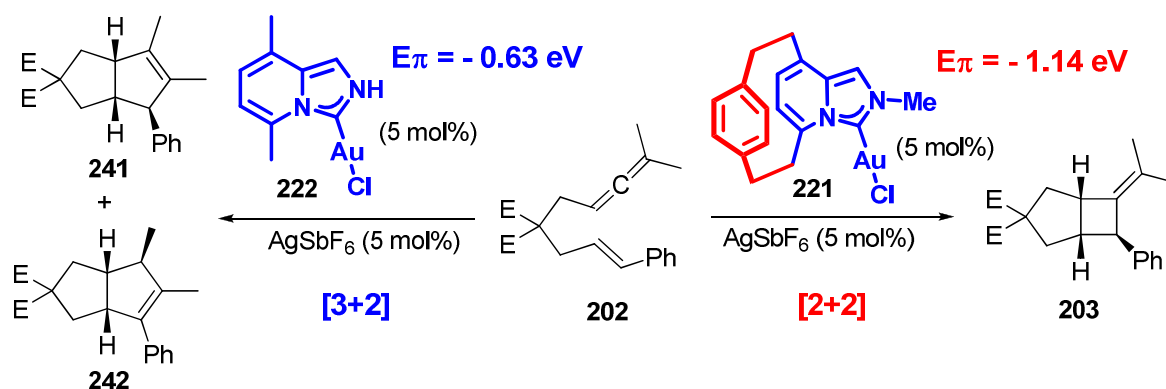
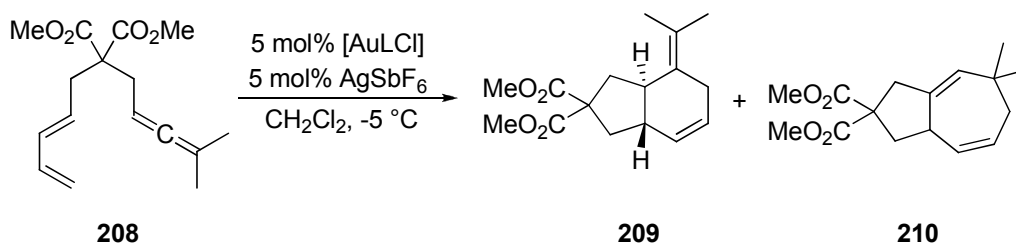


Abbildung 123 NHC abhängige Produktselektivität am Beispiel der Gold-katalysierten [2+2]- bzw. [3+2]-Cycloaddition.

Neben dem Beispiel der Gold-katalysierten Cycloaddition des Enallens **202** konnte an weiteren, mechanistisch unterschiedlichen Reaktionen das Konzept der Modulation der π -Acidität von NHCs bestätigt werden. Es zeigte sich beispielsweise in der [4+2]- bzw. [4+3]-Cycloaddition des Allendiens **208**, dass ein starker σ -Donor wie **220** zum Bicyclodecadien **210** führte, während das analoge Cyclophan-basierte NHC **221** bevorzugt das Bicyclononen **209** lieferte.



	[AuLCl]	209 / 210 ^a	Ausbeute [%] ^{b,c}
220		0 / 100	47
221		72 / 28	92

^a Das Verhältnis der Isomere wurde mittels ¹H NMR-Spektroskopie bestimmt.

^b Reaktionsbedingungen: [LAuCl] (5 mol%), AgSbF₆ (5 mol%), CH₂Cl₂, -5 °C.

^c Isolierte kombinierte Ausbeute.

Tabelle 20 [4+2] bzw. [4+3]-Cycloaddition des Allendiens **208**.

Die Ergebnisse der vorliegenden Beispiele verdeutlichen, dass das Konzept der Modulation der π -Akzeptorfähigkeit von NHCs nicht nur theoretisch oder analytisch, sondern auch anhand der vorliegenden experimentellen Daten bestätigt werden kann. Da die π -Akzeptorfähigkeit von NHCs bis heute als vernachlässigbar eingeschätzt wurde, ergeben sich dadurch zahlreiche Ansatzpunkte für die weitere Entwicklung und Anwendung neuer NHC-basierter Katalysatorsysteme.

4.3 Teil III - Entwicklung und Synthese bimetallischer Aminoylidcarbene

Der erfolgreiche Einsatz von NHCs als Liganden in unterschiedlichen metallorganischen Reaktionen basiert unter anderem auf deren ausgeprägtem σ -Donorvermögen. Der formale Austausch eines der beiden charakteristischen Stickstoffatome durch ein Phosphorylid führt

zu den Aminoylidcarbenen (AYCs), die heute zu den stärksten bekannten σ -Donoren zählen. Obwohl für die Darstellung der AYCs ein einfacher, im Multigramm-Maßstab durchführbarer Syntheseweg beschrieben wurde,¹²⁹ ist bisher noch wenig über die Koordinationseigenschaften bzw. die Reaktivität der AYCs bekannt.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden unterschiedliche Phosphor-basierte AYCs synthetisiert und zunächst deren elektronische Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie und Infrarotspektroskopie untersucht.

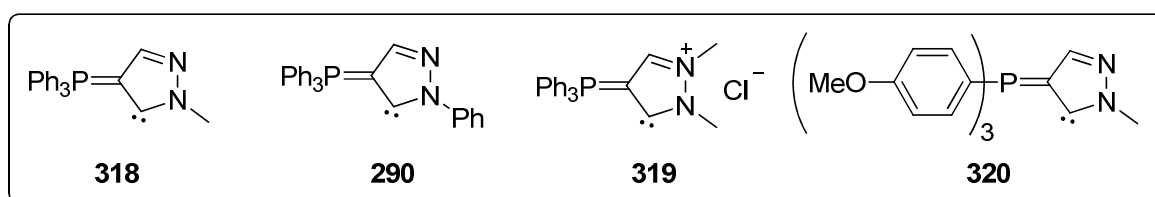


Abbildung 124 Synthetisierte Aminoylidcarbene.

Die Synthese der AYCs **318**, **290** und **320** basierte auf einer doppelten Kondensationsreaktion eines Ylids des Typs **289** mit dem entsprechenden Hydrazinderivat. Die biskationische AYC-Vorstufe **305** konnte nach Methylierung von **303** und anschließendem Anionenaustausch in guten Ausbeuten erhalten werden.

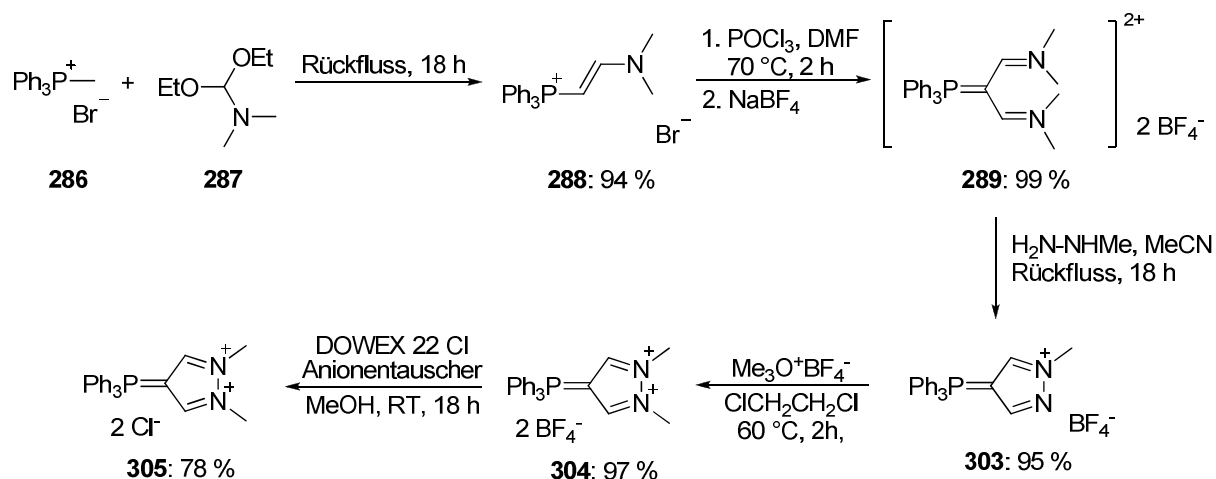


Abbildung 125 Repräsentative Synthese der AYC-Vorstufen am Beispiel von **303** und **305**.

Nach Überführung der AYCs in die jeweiligen AYC-Cyclooctadien-Rhodium-Komplexe bzw. in die entsprechenden Biscarbonylkomplexe wurden diese mittels Cyclovoltammetrie und Infrarotspektroskopie untersucht. Unterstützend zu den experimentellen Untersuchungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Thiel theoretische Berechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie (BP86(RI)/TZVP) durchgeführt.

Die niedrigen Redoxpotentiale und die niedrigen Wellenzahlen der asymmetrischen Carbonylschwingung der entsprechenden Rhodiumkomplexe bestätigten die charakteristischen, ausgeprägten σ -Donoreigenschaften der AYCs. Allerdings deuten die theoretischen Erkenntnisse sowie der kurze Rhodium-Carben-Bindungsabstand auch auf eine erhöhte π -Akzeptoreigenschaft hin (Tabelle 21).

	AYC / NHC	E_{σ} [eV]	E_{π} [eV]	$E_{1/2}$ [V] ^a	Rh-C _{Carben} [Å]	$\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ [cm ⁻¹]
290		-4.18	-0.921	0.573	2.032(5)	1975
74 (R = Me) 168 (R = Mes) 169 (R = Bz)		-4.97 ^b	-0.63 ^b	0.805 ^c	2.057(3) ^{d,12a}	1984 ^c

^aGegen Ferrocen/Ferrocinium ($E_{1/2}$ =0.46 V) kalibriert, Bu₄NPF₆ (0.1 M) in CH₂Cl₂. ^bR = Methyl. ^cR = Mesityl. ^dR = Benzyl.

Tabelle 21 Berechnete Energien der σ -Donororbitale E_{σ} und der π -Akzeptororbitale E_{π} für repräsentative Carbene, sowie elektrochemische Redoxpotentiale $E_{1/2}$, Bindungslängen der Rhodium-Carben-Bindung der Rhodium-Komplexe des Typs [L-RhCl(cod)] sowie gemessene CO-Schwingungsfrequenzen der L-RhCl(CO)₂-Komplexe

Die Ambivalenz der AYCs verdeutlichte sich experimentell in der homogenen Goldkatalyse. Es zeigte sich, dass der Einsatz des Goldkomplexes [290·AuCl] bei der [2+2]-Cycloaddition des Enallens **202** durch dessen π -Akzeptoreigenschaften geprägt war, während sich bei der Enincycloisomerisierung von **214** der starke σ -Donorcharakter zeigte (Abbildung 126).

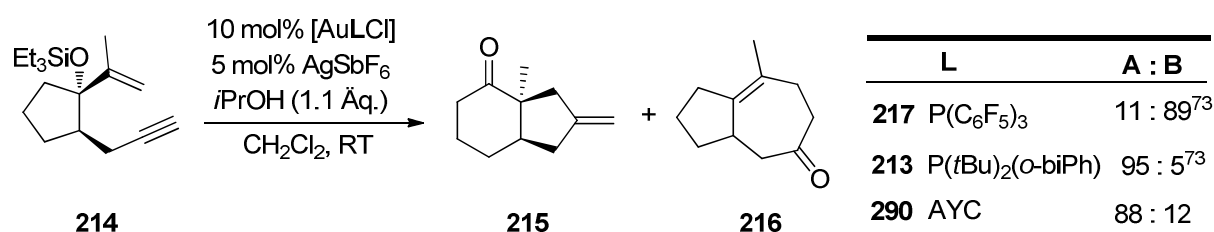


Abbildung 126 Enin-Cycloisomerisierung des Silyl-geschützten Pentanols **214** nach Kirsch *et al.*

Neben der Evaluierung der elektronischen Eigenschaften sowie der Reaktivität der AYCs konnten nach der Optimierung ausgehend von Verbindung **305** mono- sowie heteronukleare Bismetallkomplexe dargestellt werden. Die Umsetzung von **305** mit einem Äquivalent Silberoxid lieferte zunächst das Bis-Silber-AYC **323**. Durch Transmetallierung mit [RhCl(cod)]₂ und mit [Au(Cl)SMe₂] konnten daraus auch das Bis-Rhodium- **321** sowie das Bis-Gold-AYC **326** erhalten werden.

Die Umsetzung von **305** mit einem halben Äquivalent Silber(I)oxid und anschließender Transmetallierung auf Rhodium führte zur Isolierung des kationischen Mono-Rhodium-Komplexes **313**. Dieser konnte mit Silber(I)-oxid umgesetzt werden und lieferte den heteronuklearen Rhodium-Silber-AYC-Komplex **334** (Abbildung 129).

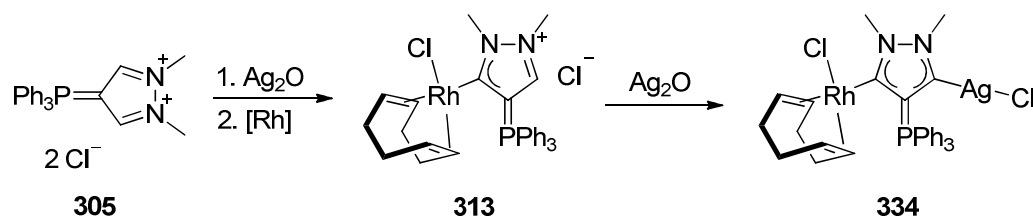


Abbildung 127 Synthese des heteronuklearen Bismetallkomplexes **334**.

Der isolierbare, heteronukleare Rhodium-Silber-AYC-Komplex **334** stellt einen idealen Ausgangspunkt für weitere Transmetallierungen und somit für die Synthese heteronuklearer Bismetallkomplexe dar. Die Umsetzung von **334** mit Kupfer(I)chlorid lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute den entsprechenden Rhodium-Kupfer-AYC-Komplex **337**.

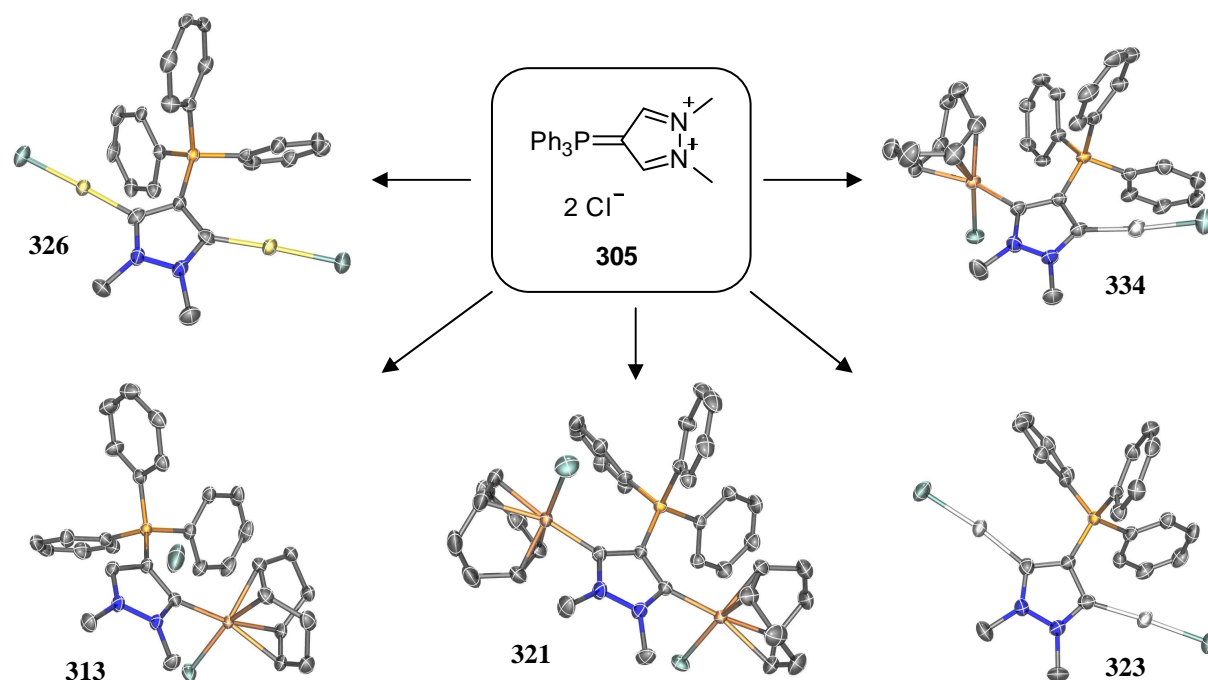


Abbildung 128 ORTEP-Diagramme synthetisierter mono- sowie bimetallicher Komplexe.

Der synthetische Zugang zu heteronuklearen bimetallicen Komplexen bietet einerseits die Möglichkeit, neben den vorgestellten Komplexen weitere Metalle für die Transmetallierung zu untersuchen und damit neue Komplexe des Typs **334** zugänglich zu machen. Aufbauend auf Arbeiten von Peris *et al.* eröffnen die heteronuklearen Komplexe des Typs **334** die Möglichkeit zur Durchführung von Tandemkatalysen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Hinweise

5.1.1 Arbeitstechniken

Alle feuchtigkeits- und oxidationsempfindlichen Reaktionen wurden in sorgfältig ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre durchgeführt. Flüssigkeiten wurden, soweit angegeben, durch zwei Zyklen von Einfrieren, Evakuieren und Auftauen unter Argonatmosphäre entgast. Die gesättigten wässrigen Lösungen von Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat und Ammoniumchlorid waren, sofern nicht anders vermerkt, über Bodensatz gesättigt.

Lösungsmittel und organische Basen

Die verwendeten Lösungsmittel und organischen Basen wurden durch Destillation über folgenden Reagenzien getrocknet und unter Argonatmosphäre gelagert: *N,N'*-Dimethylformamid (Desmodur[®], Dibutylzinndilaurat); Methanol und Ethanol (Mg); Dichlormethan, Chloroform, Aceton, Acetonitril, Triethylamin, Diethylamin, Pyridin und Diisopropylethylamin (CaH₂); Diethylether, Tetrahydrofuran, Hexan, Pentan, Toluol und Benzol (Na/K).

Analytische und präparative Chromatographie

Die Reaktionskontrolle erfolgte auf Fertigfolien für Dünnschichtchromatographie (40 x 80 mm, Polygram[®] SIL G/UV254 bzw. Polygram[®] Alox N/UV254 der Firma Macherey-Nagel). Die Detektion erfolgte unter UV-Licht (254 oder 366 nm) oder mittels Anfärbereagenzien. Säulenchromatographische Trennungen wurden bei leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie) mit Kieselgel (Merck, Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Porendurchmesser) als stationäre Phase durchgeführt. Die jeweils angegebenen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische wurden als mobile Phase verwendet.

5.1.2 Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an FT-NMR-Geräten der Firma Bruker im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen: DPX 300 bzw. AMX 300 (^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz, ^{31}P : 121.4 MHz), AMX 400 bzw. AV 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{31}P : 161.9 MHz) und DMX 600 (^1H : 600.2 MHz, ^{13}C : 150.9 MHz). Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan (^1H sowie ^{13}C , interner Standard) bzw. H_3PO_4 (^{31}P , externer Standard) und Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Als Referenz wurden die entsprechenden Lösungsmittelsignale verwendet: CDCl_3 : δC 77.0 ppm, δH 7.26 ppm; CD_2Cl_2 : δC 54.0 ppm, δH 5.32 ppm; C_6D_6 : δC 128.1 ppm, δH 7.16 ppm; $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$: δC 39.4 ppm, δH 2.50 ppm; $[\text{D}_4]\text{-MeOH}$: δC 49.0 ppm, δH 4.81 ppm und δH 3.30 ppm; $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$: δC 30.8 ppm und δC 207.1 ppm, δH 2.05 ppm. Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, pent: Quintett, sept: Septett, m: Multiplett, b: breit.

Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden mittels ATR (attenuated total reflection) auf einem Spectrum One (Perkin-Elmer) Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen. Die charakteristischen Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben.

Massenspektrometrie

Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte an einem Finnigan MAT 8200 oder an einem Finnigan MAT 8400 Spektrometer. ESI-Messungen wurden an einem Bruker ESQ 3000 Spektrometer durchgeführt. Alle Angaben beziehen sich auf atomare Masseneinheiten pro Elementarladung (m/z). Die Intensitäten sind relativ zum Basispeak in Prozent angegeben. Hochauflösende Massenspektren (HRMS) wurden an einem Finnigan MAT 95 Spektrometer (EI) oder einem Bruker APEX III FT-ICR-MS (ESI) gemessen.

Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden in einer offenen Kapillare mit einer Büchi Schmelzpunktapparatur B-540 bestimmt und sind korrigiert.

Drehwertbestimmungen

Drehwerte wurden an einem Digital Polarimeter 343 plus der Firma Perkin-Elmer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 589$ nm (Na-D-Linie) in einer 10 cm Küvette bei 20 °C gemessen und sind als spezifische Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$ angegeben. Das Lösungsmittel und die Konzentration in g/100 mL sind in Klammern angegeben.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium H. Kolbe in Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

Kristallstrukturanalysen

Die Kristallstrukturen wurden in der Kristallstrukturabteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter der Leitung von Dr. C. W. Lehmann angefertigt. Die Messungen erfolgten mittels eines Bruker-AXS KappaCCD-Diffraktometers.

Analytische Gaschromatographie

Zur Analyse der Reaktionsmischungen wurde die analytische Gaschromatographie an einem Hewlett Packard HP 6890-Gerät mit Detektor HP 5973 (GC/MS) eingesetzt. Sofern nicht anders vermerkt, lag der quantitativen Auswertung die Integration über die Substanzpeaks ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren zugrunde.

Analytische sowie präparative Flüssigkeitschromatographie

Achirale und chirale HPLC-Messungen erfolgten mit Shimadzu LC-10 A- und LC-20 A-Systemen mit Diodenarray-Detektion unter Verwendung der angegebenen Säulen sowie Bedingungen. Zur präparativen Trennung racemischer Verbindungen in die enantiomerenreinen Verbindungen wurde ein Shimadzu LC-8 A / 10 A-System mit UV-Detektion unter Verwendung der jeweils angegebenen Säule sowie Bedingungen verwendet.

5.1.3 Ausgangsmaterialien sowie Arbeitskreis-intern hergestellte Chemikalien

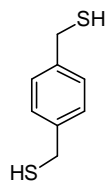
Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden, wenn nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Arbeitskreis-interne Chemikalien: 2-Methylbut-3-in-2-yl pivalat **198**⁹⁴, Bis(phenylsulfonyl)-7-methyloct-6-en-1-in **188**¹²³, 5-Methyl-2-phenyl[1,2,4]triazolo[4,3-*a*]pyridiniumtetrafluoroborat **159**¹¹, (*E*)-5-Chloropenta-1,3-dien **263**⁹⁵, (3-Iodoprop-1-ynyl)

trimethylsilan **268**⁹⁶, 1-Phenylhex-5-en-1-in-3-ol **196**⁹⁵. Die Tetramethoxy-Cyclophan-derivate, Tetrafluoro-Cyclophan-derivate sowie das Dimethoxy-Cyclophan-Derivat **124** wurden von Dr. Manuel Alcarazo und Helga Krause synthetisiert. Komplex **229** wurde von Karin Radkowski synthetisiert.

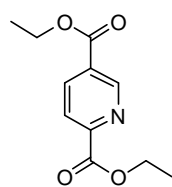
5.2 Synthese Cyclophan-basierter *N*-heterocyclischer Carbene

5.2.1 Synthese der Cyclophan-Vorstufen

1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol (64): Zu einer Lösung aus *p*-Xylylendibromid **65** (44.0 g, 167 mmol) in EtOH (200 mL) wurde über einen Zeitraum von 2 h eine warme (40 °C) Lösung von Thioharnstoff (43.7 g, 575 mmol) in H₂O (250 mL) getropft und das Gemisch für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde mit wässriger KOH-Lösung (64 g, 1.2 mol in 200 mL H₂O) versetzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Es wurde für 2 h zum Rückfluss erhitzt, die Reaktionsmischung anschließend filtriert und das Filtrat mit soviel konz. HCl versetzt, bis die Reaktionslösung leicht sauer wurde und sich erneut ein weißer Niederschlag bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit H₂O gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (15.5 g, 55 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.27 (s, 4 H), 3.73 (d, *J* = 7.6 Hz, 4 H), 1.75 ppm (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.⁹⁷



Diethylpyridin-2,5-dicarboxylat (86): Pyridin-2,5-dicarbonsäure (1.00 g, 5.98 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung aus Thionylchlorid (3.0 mL, 42 mmol) in EtOH (10 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung eingeeengt, der Rückstand in CHCl₃ (20 mL) aufgenommen und mit ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 10 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeeengt und die Titelverbindung als gelber Feststoff erhalten (1.33 g, 99 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.30 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 8.42 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1 H), 8.18 (dd, *J* = 8.2, 0.6 Hz, 1 H), 4.49 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 4.43 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.44 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.41 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁰



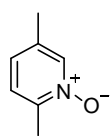
2,5-Bis(hydroxymethyl)pyridin (87): Diethylpyridin-2,5-dicarboxylat **86** (50.5 g, 226 mmol) wurde in EtOH (600 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und portionsweise mit NaBH₄ (39.5 g, 1.04 mol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 30 min bei Raumtemperatur gerührt und für 14 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Aceton (300 mL) aufgenommen und für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand in ges. K₂CO₃-Lösung (200 mL) für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit EtOH extrahiert (5 x 100 mL) und die vereinigten organischen Phasen erneut im Vakuum eingeengt. Die Titelverbindung wurde als zähes, oranges Öl erhalten (32 g, 99 %). ¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ = 8.46 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.88 (dd, *J* = 8.0, 2.2 Hz, 1 H), 7.52 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 4.73 (s, 2 H), 4.69 ppm (s, 2 H). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁰

2,5-Bis(bromomethyl)pyridin (82): 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyridin **87** (10.9 g, 78.4 mmol) wurde bei 0 °C mit HBr in Essigsäure (30 % w/w, 100 mL) versetzt, wobei sich eine dickflüssige, rote Reaktionsmischung bildete, welche für 6 d bei 22 °C gerührt wurde. Anschließend wurde das Gemisch mit wässriger NaOH-Lösung (25 % w/w) auf einen pH-Wert von 5 eingestellt. Hierbei bildete sich bei einem pH-Wert von 3 zunächst eine dunkelrote Lösung, ab einem pH-Wert von 4 ein beige-farbener Niederschlag. Dieser wurde anschließend abfiltriert, mit H₂O gewaschen und aus Hexan umkristallisiert, wobei sich farblose Kristalle bildeten (6.92 g, 32 %). Hierbei wurde darauf geachtet, dass beim Umkristallisieren nur kurz zum Rückfluss erhitzt wurde, da sich sonst das gewünschte Produkt zu einem dunkelroten, zähen Feststoff zersetzte. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.57 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.73 (dd, *J* = 8.0, 2.3 Hz, 1 H), 7.43 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 4.53 (s, 2 H), 4.46 ppm (s, 2 H). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁰

Repräsentative Arbeitsvorschrift I für die N-Oxidation der Pyridinderivate: Eine Lösung von 2,5-Lutidin (1.0 mL, 8.7 mmol) in CH₂Cl₂ (150 mL) wurde mit *m*-Chlorperbenzoesäure (70 % w/w, 4.8 g, 20 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Anschließend wurde mit CH₂Cl₂ (150 mL) verdünnt und die Reaktionslösung mit wässriger NaOH-Lösung (2 M, 5 x 100 mL) und mit ges. NaCl-Lösung (2 x 100 mL) gewaschen. Die organische Phase

wurde über Na₂SO₄ getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂/MeOH = 10:1) gereinigt. Die gewünschte Verbindung **126** wurde als weißer Feststoff erhalten (605 mg, 57 %).

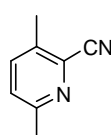
2,5-Dimethylpyridin-*N*-oxid (126): Smp.: 54-56 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.08



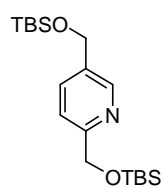
(s, 1 H), 7.09 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.96 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 2.44 (s, 3 H), 2.24 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.9, 139.2, 133.9, 126.9, 125.8, 17.8, 17.2 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3393, 2924, 1617, 1512, 1454, 1389, 1368, 1267, 1217, 1164, 1123, 1039, 1000, 941, 812, 727, 703 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 123 (98) [M⁺], 106 (100), 79 (53), 65 (11), 51 (17), 39 (26), 27 (18); HRMS (EI): ber. für C₇H₉NO [M⁺]: 123.0684; gef.: 123.0683.⁹⁸

Repräsentative Arbeitsvorschrift II für die α-Cyanierung von Pyridin-*N*-oxiden: Eine Lösung von *N*-Oxid **126** (2.75 g, 22.3 mmol) in CH₂Cl₂ (160 mL) wurde mit einer Lösung aus *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid (3.1 ml, 34 mmol) in CH₂Cl₂ (40 mL) versetzt und das Gemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von TMSCN (3.7 ml, 28 mmol) in CH₂Cl₂ (40 mL) wurde die Reaktionslösung für 16 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung eingengt, der Rückstand in DCE (100 mL) aufgenommen und das Gemisch für 48 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) gewaschen, die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (4 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 20:1 → 10:1) gereinigt. Die gewünschte Verbindung **127** wurde als kristalliner, farbloser Feststoff erhalten (2.6 g, 88 %).

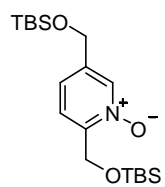
3,6-Dimethylpicolinonitril (127): Smp.: 48-51 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 (d,



J = 8.0 Hz, 1 H), 7.26 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 2.54 (s, 3 H), 2.50 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.6, 138.2, 135.3, 133.1, 126.6, 116.5, 23.8, 18.2 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2926, 2229, 1596, 1557, 1471, 1391, 1359, 1259, 1233, 1119, 1038, 908, 839, 755, 746, 698 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 132 (100) [M⁺], 104 (19), 91 (7), 77 (13), 64 (10), 51 (11), 39 (14), 27 (7); HRMS (EI): ber. für C₈H₈N₂ [M⁺]: 132.0688; gef.: 132.0686.⁹⁹

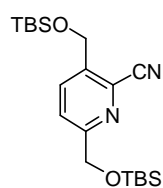
2,5-Bis((*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl)pyridin (128):

(980 mg, 14.4 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und mit 2,5-Bis(hydroxymethyl)-pyridin (0.5 g, 3.6 mmol) und einer Lösung aus TBSCl (1.63 g, 10.8 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) versetzt. Das Eisbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit Methanol (5 mL) wurde mit ges. NH₄Cl-Lösung (10 mL) gewaschen und die wässr. Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 10:1) gereinigt. Die gewünschte Verbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (1.18 g, 89 %). Smp.: 53-54 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.44 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 7.67 (dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, 1 H), 7.48 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 4.83 (s, 2 H), 4.74 (s, 2 H), 0.96 (s, 9 H), 0.93 (s, 9 H), 0.12 (s, 6 H), 0.10 ppm (s, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 160.1, 146.8, 134.8, 134.7, 119.6, 66.0, 62.7, 25.9, 25.9, 18.4, 18.3, -5.3, -5.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2954, 2928, 2887, 2856, 1486, 1474, 1457, 1404, 1358, 1250, 1125, 1089, 1028, 1005, 835, 773, 669 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 367 (<1) [M⁺], 352 (6), 310 (100), 179 (7), 126 (3), 105 (4), 78 (2), 75 (2), 73 (7); HRMS (ESI): ber. für C₁₉H₃₇NO₂Si₂Na [M⁺+Na]: 390.2255; gef.: 390.2252; Elementaranalyse ber. (%) für C₁₉H₃₇NO₂Si₂: C 62.07, H 10.14, N 3.81; gef.: C 61.86, H 10.11, N 3.80.

2,5-Bis((*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl)pyridin-*N*-oxid (129):

(0.20 g, 0.54 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift I ergab die gewünschte Verbindung als weißen Feststoff (196 mg, 94 %). Smp.: 59-61 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.20 (s, 1 H), 7.50 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.22 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 4.91 (s, 2 H), 4.68 (d, *J* = 0.8 Hz, 2 H), 0.95 (s, 9 H), 0.92 (s, 9 H), 0.13 (s, 6 H), 0.10 ppm (s, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 150.2, 138.1, 136.7, 123.8, 122.3, 61.7, 60.1, 25.9, 25.8, 18.3, 18.3, -5.4, -5.4 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2951, 2926, 2885, 2855, 1465, 1359, 1251, 1198, 1157, 1118, 1078, 1005, 980, 833, 807, 772, 668 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 384 (<1) [M⁺], 368 (6), 326 (100), 310 (14), 270 (2), 178 (4), 134 (4), 105 (2), 92 (1), 75 (5), 73 (17), 59 (2), 41 (1); HRMS (ESI): ber. für C₁₉H₃₇NO₃Si₂Na [M⁺+Na]: 406.2204; gef.: 406.2201; Elementaranalyse ber. (%) für C₁₉H₃₇NO₃Si₂: C 59.48, H 9.72, N 3.65; gef.: C 59.47, H 9.68, N 3.62.

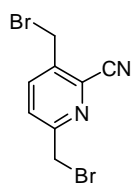
3,6-Bis((*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl)picolinonitril (130**):** Eine Lösung von *N*-Oxid



129 (16.2 g, 42.3 mmol) in Toluol (200 mL) wurde mit *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid (11.7 ml, 127 mmol) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von TMSCN (13.3 ml, 105.8 mmol) wurde die Lösung für 16 h auf 85 °C erhitzt. Anschließend wurde am Rotations-

verdampfer eingengt, der Rückstand in CH₂Cl₂ (100 mL) aufgenommen und mit ges. NaHCO₃-Lösung (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (4 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 20:1) gereinigt. Die gewünschte Verbindung wurde als farbloses Öl erhalten (12.9 g, 78 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.75 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 4.92 (s, 2 H), 4.83 (s, 2 H), 0.96 (s, 9 H), 0.95 (s, 9 H), 0.15 (s, 6 H), 0.13 ppm (s, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.8, 139.9, 135.9, 129.7, 123.6, 115.7, 65.4, 61.1, 25.9, 25.8, 18.3, -5.4 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2954, 2930, 2886, 2857, 1471, 1390, 1366, 1254, 1115, 1077, 1006, 938, 918, 833, 775, 669 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 393 (<1) [M⁺], 377 (5), 335 (100), 293 (6), 204 (7), 139 (6), 130 (3), 73 (9), 59 (2), 40 (2); HRMS (ESI): ber. für C₂₀H₃₆N₂O₂Si₂Na [M⁺+Na]: 415.2208; gef.: 415.2208; Elementaranalyse ber. (%) für C₂₀H₃₆N₂O₂Si₂: C 61.17, H 9.24, N 7.13; gef.: C 60.89, H 9.26, N 7.08.

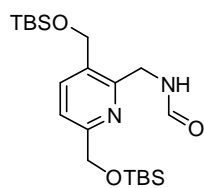
3,6-Bis(bromomethyl)-2-cyano-pyridin (84**):** Zu einer Suspension aus PPh₃Br₂ (16.1 g,



38.2 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wurde eine Lösung von Nitril **130** (3.00 g, 7.64 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit Methanol (5 mL) und CH₂Cl₂ (50 mL) wurde mit H₂O (2 x 25 mL) gewaschen, die organische Phase über

Na₂SO₄ getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂) gereinigt. Die gewünschte Verbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (2.1 g, 97 %). Smp.: 62-64 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.93 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.69 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 4.63 (s, 2 H), 4.54 ppm (s, 2 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 158.5, 139.3, 137.5, 132.5, 127.2, 114.9, 31.6, 26.4 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3067, 2238, 1589, 1561, 1462, 1389, 1206, 1135, 1080, 872, 851, 798, 766, 708, 686 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 290 (10) [M⁺], 288 (5), 212 (9), 211 (98), 209 (100), 130 (88), 103 (8), 90 (1), 78 (9), 65 (7), 51 (10), 39 (7); HRMS (EI) [M⁺]: ber. für C₈H₆Br₂N₂: 287.8898; gef.: 287.8895; Elementaranalyse ber. (%) für C₈H₆Br₂N₂: C 33.14, H 2.09, N 9.66; gef.: C 33.08, H 1.99, N 9.59.

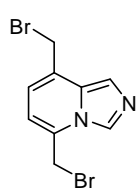
***N*-((3,6-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)methyl)pyridin-2-yl)methyl)formamid (**149**):** Eine



Suspension aus **130** (950 mg, 2.42 mmol) und Raney[®] 4200 Nickel (Suspension in H₂O, 400 mg) in einer ammoniakalischen MeOH-Lösung (1 M, 150 mL) wurde in einem Autoklaven unter einer Atmosphäre von H₂ (50 bar) bei 60 °C für 24 h gerührt. Anschließend wurde die

Reaktionsmischung über ein Celite[®]-Polster filtriert, das mit MeOH (3 x 30 mL) gewaschen wurde. Die vereinten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mit Methylformiat (35 mL) versetzt und für 18 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde eingengt, der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 5:2) gereinigt und die Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten (834 mg, 81 %). Smp.: 55-58 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.34 (d, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 7.82 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.55 (bs, 1 H), 7.44 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 4.82 (s, 2 H), 4.71 (s, 2 H), 4.24 (d, *J* = 4.2 Hz, 2 H), 0.96 (s, 9 H), 0.93 (s, 9 H), 0.12 (s, 6 H), 0.11 ppm (s, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.0, 158.5, 149.8, 135.5, 132.0, 118.8, 65.8, 60.9, 39.7, 25.9, 25.9, 18.4, 18.3, -5.3, -5.4 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2953, 2929, 2885, 2856, 1679, 1594, 1495, 1462, 1412, 1375, 1252, 1108, 1076, 1005, 939, 835, 775, 669 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 424 (2) [M⁺], 409 (5), 367 (100), 351 (7), 235 (42), 206 (17), 161 (7), 133 (4), 102 (3), 73 (19); HRMS (ESI): ber. für C₂₁H₄₀N₂NaO₃Si₂ [M⁺+Na]: 447.2470; gef.: 447.2465; Elementaranalyse ber. (%) für C₂₁H₄₀N₂O₃Si₂: C 59.39, H 9.49, N 6.60; gef.: C 59.38, H 9.36, N 6.53.

5,8-Bis(bromomethyl)imidazo[1,5-*a*]pyridin (83**):** PPh₃Br₂ (4.0 g, 9.4 mmol) wurde in



CH₂Cl₂ (30 mL) vorgelegt, mit Formamid **149** (800 mg, 1.88 mmol) versetzt und und die Lösung für 20 h bei 22 °C gerührt. Anschließend wurde mit MeOH (20 mL) und CH₂Cl₂ (100 mL) verdünnt, mit H₂O (2 x 50 mL) gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer

eingengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂/ MeOH = 98:2) gereinigt und die Titelverbindung als gelber Feststoff erhalten (250 mg, 44 %). Smp.: 200-203 °C. ¹H NMR (600 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 8.53 (s, 1 H), 7.69 (s, 1 H), 7.01 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 6.96 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 5.16 (s, 2 H), 4.90 ppm (s, 2 H); ¹³C NMR (150 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 131.0, 128.9, 128.5, 128.0, 120.3, 120.1, 114.1, 30.5, 29.7 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3121, 3026, 1682, 1634, 1550, 1436, 1293, 1267, 1231, 1201, 1121, 1035, 916, 864, 821, 771, 759, 725, 665 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 304 (12) [M⁺], 223 (61), 179 (8), 144 (100), 116 (12), 89 (15), 51 (11), 39 (7); HRMS (EI): ber. für C₉H₈Br₂N₂ [M⁺]: 301.9055; gef.: 301.9053.

1,4-Bis(bromomethyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol (89): Eine Lösung von 2,3,5,6-Tetrafluoroxylan **88** (5.01 g, 28.1 mmol) in CCl_4 (25 mL) wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 1 h mit einer Lösung aus Br_2 (9.44 g, 59.0 mmol) in CCl_4 (25 mL) versetzt, während die Reaktionsmischung bestrahlt wurde (Osram Siccatherm, 230 V, 250 W). Die Geschwindigkeit der Zugabe wurde so reguliert, dass die Farbe der Lösung stets leicht orange blieb und sich die Lösung gerade zum Rückfluss erhitzte. Nach beendeter Zugabe wurde für 2 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der verbleibende Rückstand sublimiert (25 °C, 650 mbar), wobei das gewünschte Produkt als weißer, kristalliner Feststoff erhalten wurde (5.2 g, 55 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.51$ ppm (s, 4 H). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰⁰

1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol (94): Eine Lösung von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol **89** (6.23 g, 18.5 mmol) in *i*PrOH (15 mL) wurde mit einer Lösung aus Thioharnstoff (3.53 g, 46.4 mmol) in H_2O (15 mL) versetzt und die Reaktionsmischung für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in wässriger NH_3 -Lösung (10 mL, 58 %) aufgenommen und für 0.5 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit wässriger H_2SO_4 (10 M) angesäuert und auf 0 °C gekühlt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert, mit H_2O gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Das gewünschte Produkt wurde als weißer, kristalliner Feststoff erhalten (3.6 g, 91 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.78$ (d, $J = 7.5$ Hz, 4 H), 2.00 ppm (t, $J = 8.2$ Hz, 2 H). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰⁰

2,4,5-Trimethoxyphenol (91): Eine Lösung von 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd **90** (19.6 g, 100 mmol) in THF (400 mL) wurde tropfenweise bei 0 °C mit wässriger H_2O_2 -Lösung (30 % w/w, 23.0 mL, 203 mmol) und konz. H_2SO_4 (5 mL) versetzt und das Gemisch für 2 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Reaktionskontrolle per DC-Analyse) wurde die Reaktion mit H_2O (50 mL) verdünnt und mit wässriger NaOH-Lösung (2 M) neutralisiert. Die Reaktionsmischung wurde mit EtOAc extrahiert (3 x 200 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 1:1) gereinigt und die Titelverbindung als gelbe Flüssigkeit erhalten (12.0 g, 65 %). $^1\text{H NMR}$

(400 MHz, CDCl₃): δ = 6.60 (s, 1 H), 6.57 (s, 1 H), 5.27 (bs, 1 H), 3.84 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 3.79 ppm (s, 3 H). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰¹

1,2,4,5-Tetramethoxybenzol (92): Eine Lösung von 2,4,5-Trimethoxyphenol **91** (9.7 g, 53 mmol) in THF (80 mL) wurde mit K₂CO₃ (8.3 g, 60 mmol) und MeI (8.5 g, 60 mmol) versetzt und die Lösung für 3 d auf 55 °C erhitzt. Nach erneuter Zugabe von MeI (8.5 g, 60 mmol) wurde für weitere 3 d auf 55 °C erhitzt. Nach vollständigem Umsatz (Reaktionskontrolle per DC-Analyse) wurde die Reaktionsmischung mit H₂O (40 mL) gewaschen, die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (2 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂) gereinigt und die Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten (8.86 g, 85 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.59 (s, 2 H), 3.83 ppm (s, 12 H). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰²

1,4-Bis(bromomethyl)-2,3,5,6-tetramethoxybenzol (93): 1,2,4,5-Tetramethoxybenzol **92** (8.77 g, 44.3 mmol) wurde in Trifluoressigsäure (25 mL) vorgelegt, mit Bromomethyl-methylether (12.5 g, 100 mmol) versetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein kristallines Produkt, das abfiltriert, getrocknet und aus EtOH/EtOAc umkristallisiert wurde. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (10.2 g, 60 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.60 (s, 4 H), 3.96 ppm (s, 12 H). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰³

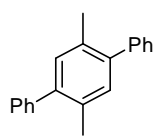
1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,3,5,6-tetramethoxybenzol (95): Eine Lösung von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,3,5,6-tetramethoxybenzol **93** (10.2 g, 26.6 mmol) in EtOH (100 mL) wurde mit Thioharnstoff (4.4 g, 58 mmol) versetzt und die Reaktionsmischung für 6 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in wässriger NaOH-Lösung (5 M, 50 mL) aufgenommen und die Lösung für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit wässriger HCl (2 M) angesäuert und auf 0 °C gekühlt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert und aus EtOH umkristallisiert, wobei das gewünschte Produkt als weißer, kristalliner Feststoff erhalten wurde (5.3 g, 69 %). ¹H NMR

(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.89$ (s, 12 H), 3.73 (d, $J = 7.8$ Hz, 4 H), 2.02 ppm (t, $J = 7.9$ Hz, 2 H). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰⁴

1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzol (115): 1,4-Dimethoxybenzol **116** (9.68 g, 77.5 mmol) und Paraformaldehyd (4.59 g, 155 mmol) wurden in Essigsäure (50 mL) vorgelegt, mit HBr in Essigsäure (33 % w/w, 27.0 mL) versetzt und das Gemisch für 1 h auf 50 °C erhitzt. Das gewünschte Produkt fiel als Feststoff aus und wurde abfiltriert. Das Rohprodukt wurde in CHCl_3 (500 mL) aufgenommen, die Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer auf 50 mL eingengt, wobei das gewünschte Produkt aus der Lösung kristallisierte. Nach Filtration wurde die Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten (15.7 g, 69 %). Smp.: 202-204 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.87$ (s, 2 H), 4.53 (s, 4 H), 3.87 ppm (s, 6 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.3, 127.4, 113.8, 56.3, 28.5$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2963, 2935, 2834, 1507, 1460, 1427, 1402, 1318, 1225, 1202, 1177, 1147, 1102, 1035, 889, 873, 825, 717, 660$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 324 (19) [M^+], 243 (100), 164 (31), 134 (55), 121 (9), 104 (8), 91 (22), 77 (13), 65 (11), 51 (8), 39 (13); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ [M^+]: 321.9204; gef.: 321.9208. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰⁵

(2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen)dimethanthiol (114): Eine Lösung von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzol **115** (12.0 g, 37.4 mmol) in EtOH (100 mL) wurde mit Thioharnstoff (6.2 g, 81.6 mmol) versetzt und für 4 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in wässriger NaOH-Lösung (5 M, 66 mL) aufgenommen und das Gemisch für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit konz. HCl angesäuert, wobei das gewünschte Produkt aus der Lösung ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit H_2O gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (3.5 g, 41 %). Smp.: 112-115 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.80$ (s, 2 H), 3.84 (s, 6 H), 3.71 ppm (s, 4 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.7, 129.1, 112.5, 56.1, 23.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2929, 2828, 1508, 1462, 1448, 1425, 1403, 1317, 1249, 1211, 1176, 1150, 1038, 980, 863, 720, 682$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 230 (86) [M^+], 197 (100), 181 (10), 164 (11), 151 (68), 134 (23), 121 (11), 91 (17), 77 (8), 65 (6), 45 (6); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$ [M^+]: 230.0435; gef.: 230.0438. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰⁶

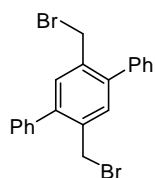
1,4-Dimethyl-2,5-diphenylbenzol (139): 1,4-Dibromo-2,5-dimethylbenzol **137** (19.6 g,



76.0 mmol) wurde in entgastem H₂O (150 mL) vorgelegt, mit Phenylboronsäure **138** (20.0 g, 167 mmol), Pd(OAc)₂ (34 mg, 0.15 mmol), K₂CO₃ (26.3 g, 190 mmol) und Bu₄NBr (24.5 g, 76.0 mmol) versetzt, zunächst bei 22 °C für

10 min gerührt und dann für 2 h auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit H₂O (150 mL) verdünnt, mit EtOAc (3 x 300 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 99:1 → 97:3) gereinigt und die Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten (13.7 g, 70 %). Smp.: 183-186 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.47-7.33 (m, 10 H), 7.17 (s, 2 H), 2.29 ppm (s, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 141.7, 140.8, 132.6, 131.8, 129.2, 128.1, 126.7, 19.9 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3053, 3006, 1479, 1443, 1389, 1071, 1021, 972, 921, 888, 790, 744, 698, 682 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 258 (100) [M⁺], 243 (26), 228 (8), 215 (5), 202 (3), 181 (5), 165 (12), 115 (8), 91 (6); HRMS (EI): ber. für C₂₀H₁₈ [M⁺]: 258.1408; gef.: 258.1409. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰⁷

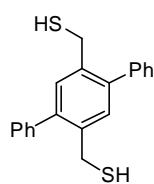
1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-diphenylbenzol (140): 1,4-Dimethyl-2,5-diphenylbenzol **139**



(2.2 g, 8.5 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (150 mL) vorgelegt, mit *N*-Bromsuccinimid (3.04 g, 17.1 mmol) versetzt und die Reaktionsmischung für 6 h mit einer Lampe (Osram Siccatherm, 230 V, 250 W) bestrahlt. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand in MeOH (100 mL)

aufgenommen, wobei die gewünschte Verbindung als weißer Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit MeOH gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (2.76 g, 78 %), der mit 15 mol% 1-Bromomethyl-2,5-diphenyl-4-methylbenzol verunreinigt war. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.39 (m, 12 H), 4.47 ppm (s, 4 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 141.7, 139.3, 135.5, 133.0, 129.0, 128.5, 127.8, 31.4 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 1478, 1439, 1393, 1208, 1073, 1019, 917, 902, 893, 868, 803, 770, 739, 699 cm⁻¹. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰⁸

1,4-Diphenyl-2,5-bis(mercaptomethyl)benzol (142): Eine Lösung von 1,4-

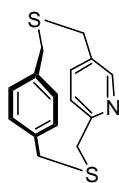


Bis(bromomethyl)-2,5-diphenylbenzol **140** (17.0 g, 40.9 mmol) in EtOH (300 mL) wurde mit Thioharnstoff (10.9 g, 143 mmol) versetzt und für 2.5 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand in wässriger NaOH-Lösung (25 % w/w, 300 mL)

aufgenommen und das Gemisch für 4 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat bei 0 °C mit konz. HCl auf einen pH-Wert von 5 eingestellt, wobei die gewünschte Verbindung als weißer Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit H₂O gewaschen. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (12.0 g, 91 %). Smp.: 151-153 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.51-7.37 (m, 10 H), 7.32 (s, 2 H), 3.71 (d, *J* = 7.3 Hz, 4 H), 1.72 ppm (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.9, 140.3, 137.4, 131.3, 129.1, 128.4, 127.4, 26.2 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 1477, 1440, 1391, 1248, 1073, 1018, 964, 900, 886, 819, 767, 748, 720, 700, 661 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 322 (89) [M⁺], 289 (37), 273 (3), 255 (100), 243 (89), 228 (8), 165 (13), 127 (30), 120 (18), 114 (18); HRMS (EI): ber. für C₂₀H₁₈S₂ [M⁺]: 322.0850; gef.: 322.0847. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹⁰⁹

5.2.2 Synthese der Cyclophan-Carben-Vorstufen

2,11-Dithia[3](1,4)benzeno[3](2,5)pyridinophan (96): Eine gekühlte Lösung (10 °C) aus 2,5-Bis(bromomethyl)pyridin **83** (2.73 g, 10.0 mmol) in EtOH (270 mL) sowie eine Lösung von 1,4-Bis(mercaptomethyl)benzol **64** (1.70 g, 10 mmol) und KO^tBu (2.5 g, 22 mmol) in EtOH (250 mL) wurden aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig über einen Zeitraum von 3 h in einen 2L-Kolben mit EtOH (1 L) und

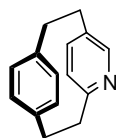


Cs₂CO₃ (0.2 g, 0.6 mmol) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde für 16 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend eingeeengt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (150 mL) aufgenommen, filtriert, das Filtrat erneut im Vakuum eingeeengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂/Aceton = 10:1) gereinigt. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (1.83 g, 67 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 7.32 (dd, *J* = 8.0, 2.2 Hz, 1 H), 7.03-6.98 (m, 3 H), 6.87 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 6.81 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 3.95 (s, 2 H), 3.88-3.72 ppm (m, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 155.9, 149.3, 137.4, 136.0, 135.4, 130.9, 130.2, 130.0, 129.7, 129.4, 123.7, 40.0, 38.5, 38.2,

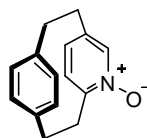
35.2 ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁰

Repräsentative Arbeitsvorschrift III für die photolytische Dethionierung von Cyclophanen: 2,11-Dithia[3](1,4)benzeno[3](2,5)pyridinophan **96** (1.5 g, 5.5 mmol) wurde in P(OMe)₃ (120 mL) vorgelegt und die Reaktionslösung mit einer UV-Lampe (Hg, Cathodeon HPK 125W) für 24 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Anschließend wurde überschüssiges P(OMe)₃ abdestilliert (10 mbar, 60 °C) und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂/Aceton = 5:1) gereinigt. Das gewünschte Cyclophan **81** wurde als weißer Feststoff erhalten (860 mg, 75 %).

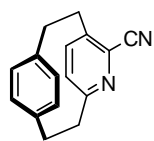
[2](1,4)Benzeno[2](2,5)pyridinophan (81): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.73 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 6.87-6.76 (m, 2 H), 6.61 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1 H), 6.46 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1 H), 6.43 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 6.41 (dd, *J* = 8.0, 1.8 Hz, 1 H), 3.37-2.97 ppm (m, 8 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 160.0, 152.8, 139.7, 139.1, 139.0, 133.7, 133.6, 132.4, 132.3, 131.8, 124.2, 37.4, 35.6, 34.7, 32.9 ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁰



[2](1,4)Benzeno[2](2,5)pyridinophan-*N*-oxid (101): Umsetzung von [2](1,4) Benzeno [2](2,5)pyridinophan **81** (1.2 g, 5.7 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift I ergab die gewünschte Verbindung **101** als weißen Feststoff (1.04 g, 82 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 (dd, *J* = 7.8, 2.1 Hz, 1 H), 6.78 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H), 6.64 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1 H), 6.60 (dd, *J* = 7.8, 2.0 Hz, 1 H), 6.50 (dd, *J* = 7.9, 2.0 Hz, 1 H), 6.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 6.40 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1 H), 3.75 (ddd, *J* = 13.3, 9.9, 1.5 Hz, 1 H), 3.42 (ddd, *J* = 12.8, 10.0, 6.0 Hz, 1 H), 3.19-2.90 (m, 4 H), 2.73 (ddd, *J* = 13.0, 10.8, 5.1 Hz, 1 H), 2.59 ppm (ddd, *J* = 13.3, 10.5, 6.0 Hz, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 149.6, 145.0, 138.6, 138.5, 137.4, 134.7, 131.1, 130.8, 129.7, 128.6, 127.6, 35.1, 32.2, 32.0, 32.0 ppm; MS (EI): *m/z* (%): 225 (66) [M⁺], 208 (16), 119 (9), 104 (100), 91 (11), 78 (11), 65 (5), 51 (3). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁰



13-Cyano[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (80): Umsetzung von *N*-Oxid **101** (1.00 g,



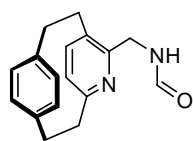
4.44 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift II ergab die gewünschte Verbindung **80** als weißen Feststoff (701 mg, 68 %). ^1H NMR

(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.97$ (dd, $J = 7.9, 1.8$ Hz, 1 H), 6.94 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 6.80 (dd, $J = 7.8, 2.0$ Hz, 1 H), 6.63 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H), 6.51 (dd, $J = 7.8, 1.9$ Hz, 1 H), 6.46 (dd, $J = 7.8, 2.0$ Hz, 1 H), 3.51 - 4.42 (m, 1 H), 3.39 - 3.20 (m, 4 H), 3.16 - 3.01 ppm (m, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.3, 140.7, 139.1, 138.9, 138.1, 134.8, 133.3, 133.3, 132.5, 130.4, 127.2, 116.8, 37.0, 34.4, 34.3, 32.4$ ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁰

Repräsentative Arbeitsvorschrift IV für die Reduktion/Formylierung der Cyano-

pyridinophane: Eine Lösung von Pyridinophan **80** (700 mg, 2.99 mmol) in Essigsäure (50 mL) wurde in einem Autoklaven mit Pd/C (10% w/w, 260 mg) versetzt und unter einer Atmosphäre von H_2 (5 bar) bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Nach dem Entlüften des Autoklaven wurde die Reaktionsmischung durch ein Celite[®]-Polster filtriert und dieses nochmals mit heißer Essigsäure (3 x 9 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in Methylformiat (17.5 mL) gelöst. Nach Zugabe von NEt_3 (770 μL , 5.95 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 2 h auf 65°C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 10:1$) gereinigt. Das gewünschte Formamid **106** wurde als gelber Feststoff erhalten (543 mg, 68 %).

13-Formylaminomethyl[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (106): ^1H NMR (300 MHz,



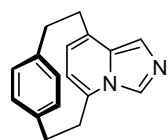
CDCl_3): $\delta = 8.31$ (s, 1 H), 7.50 (bs, 1 H), 6.80 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 6.67 (dd, $J = 7.9, 1.8$ Hz, 1 H), 6.58 (dd, $J = 7.9, 1.8$ Hz, 1 H), 6.49 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 6.41 (dd, $J = 7.9, 1.7$ Hz, 1 H), 4.47 (dd, $J = 15.2, 5.1$ Hz, 1 H), 4.29

(dd, $J = 15.2, 5.1$ Hz, 1 H), 3.36 - 2.96 (m, 7 H), 2.91 - 2.78 ppm (m, 1 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.4, 158.7, 152.1, 141.6, 139.4, 138.5, 133.6, 132.4, 132.2, 130.3, 128.1, 123.5, 40.5, 36.1, 34.2, 33.8, 31.3$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3316, 2930, 2856, 1683, 1572, 1500, 1452, 1383, 1233, 902, 800, 724$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 266 (94) [M^+], 237 (61), 223 (28), 162 (12), 134 (32), 119 (8), 104 (100), 78 (17), 65 (4), 51 (4); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{ONa}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$]: 289.1311; gef.: 289.1313.

Repräsentative Arbeitsvorschrift V für die Darstellung der Imidazo-Pyridinophane:

Eine Lösung von Verbindung **106** (0.46 g, 1.73 mmol) in Toluol (6.5 mL) wurde mit POCl₃ (473 µL, 5.18 mmol) versetzt und für 3 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung im Vakuum eingedunstet, der Rückstand in CHCl₃ (13 mL) aufgenommen und mit wässriger NaOH-Lösung (2 M, 2 x 5 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, am Rotationsverdampfer eingedunstet und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂/Aceton = 10:1) gereinigt. Die gewünschte Verbindung **79** wurde als gelber Feststoff erhalten (387 mg, 90 %).

[2](1,4)Benzeno[2](5,8)imidazo[1,5-a]pyridinophan (79): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =



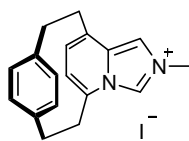
7.82 (s, 1 H), 7.12 (s, 1 H), 6.58 (dd, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 1 H), 6.51 (dd, *J* = 7.9, 1.8 Hz, 1 H), 6.12 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 6.09 (dd, *J* = 7.8, 1.9 Hz, 1 H), 5.95 (dd, *J* = 7.8, 1.9 Hz, 1 H), 5.90 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 3.40-2.85 ppm (m, 8 H);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 137.0, 135.0, 134.6, 132.1, 130.5, 130.4, 129.8, 126.9, 126.0, 123.6, 121.8, 121.1, 118.2, 34.1, 32.3, 31.3, 31.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2932, 2859, 1496, 1446, 1266, 1115, 919, 802, 721, 650, 584 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 248 (61) [M⁺], 144 (40), 104 (100), 89 (4), 78 (7); HRMS (ESI): ber. für C₁₇H₁₆N₂Na [M⁺+Na]: 271.1206; gef.: 271.1207.

Repräsentative Arbeitsvorschrift VI für die Darstellung der Cyclophan-Imidazo-

pyridinium-Iodide: Eine Lösung von Verbindung **79** (255 mg, 1.03 mmol) in THF (3.5 mL) wurde mit MeI (311 µL, 5.00 mmol) versetzt und für 18 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Pentan (10 mL) versetzt, wodurch das gewünschte Produkt als gelber Feststoff ausfiel. Nach weiterem Waschen mit Pentan (2 x 3 mL) und Trocknen am Hochvakuum wurde die gewünschte Verbindung **111** als weißer Feststoff erhalten (365 mg, 91 %).

[2](1,4)Benzeno[2](5,8)-2-methylimidazo[1,5-a]pyridiniumphaniiodid (111): ¹H NMR

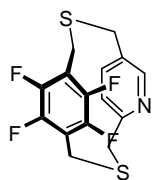


(300 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 9.67 (s, 1 H), 8.07 (s, 1 H), 6.70 (d, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 6.68-6.62 (m, 2 H), 6.57 (d, *J* = 7.1 Hz, 1 H), 6.16 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1 H), 6.00 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1 H), 4.16 (s, 3 H), 3.45-

2.90 ppm (m, 8 H); ¹³C NMR (75 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 137.4, 136.0, 133.9, 133.5, 132.3, 132.0, 129.6, 129.1, 127.2, 126.7, 123.1, 122.9, 116.1, 37.3, 33.3, 31.5, 30.5, 30.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3115, 2933, 2862, 1645, 1549, 1499, 1415, 1177, 1157, 803, 776, 725, 613 cm⁻¹;

MS (ESI): m/z (%): 262.9 (100) [$M^+ - I$]; HRMS (ESI): ber. für $C_{18}H_{19}N_2$ [$M^+ - I$]: 263.1543; gef.: 263.1542; Elementaranalyse ber. (%) für $C_{18}H_{19}N_2$: C 55.40, H 4.91, N 7.18; gef.: C 55.31, H 4.78, N 7.09.

5,6,8,9-Tetrafluoro-2,11-dithia[3](1,4)benzeno[3](2,5)pyridinophan (97): Eine gekühlte



Lösung (10 °C) aus 2,5-Bis(bromomethyl)pyridin **83** (2.27 g, 8.58 mmol) in einer Toluol/EtOH-Mischung (7:1, 80 mL) sowie eine weitere Lösung aus 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol **94** (2.08 g, 8.58 mmol) in MeOH (110 mL) wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern über einen

Zeitraum von 2.5 h in einen 2L-Kolben mit EtOH (750 mL) und NaOH (0.68 g, 17.1 mmol) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde für 16 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (100 mL) aufgenommen, filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH_2Cl_2 /Aceton = 20:1) gereinigt. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (1.98 g, 67 %). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.24 (s, 1 H), 7.56 (dd, J = 8.2, 2.0 Hz, 1 H), 7.27 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 3.99-3.85 (m, 4 H), 3.83 (d, J = 15.7 Hz, 1 H), 3.74 (d, J = 15.7 Hz, 1 H), 3.63-3.52 ppm (m, 2 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 155.2, 147.2, 144.8 (m), 144.5 (m), 141.7 (m), 141.3 (m), 136.0, 129.7, 122.4, 114.6 (t, J = 16.2 Hz), 114.5 (t, J = 16.3 Hz), 38.3, 33.6, 23.5, 23.4 ppm; ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = -143.8, -143.0, -142.2, -141.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2940, 1565, 1480, 1409, 1286, 985, 735, 695 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 345 (82) [M^+], 169 (19), 139 (43), 123 (9), 106 (100), 93 (7), 78 (8), 65 (5), 45 (13); HRMS (ESI): ber. für $C_{15}H_{12}F_4NS_2$ [$M^+ + H$]: 346.0342; gef.: 346.0345.

4,5,7,8-Tetrafluoro[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (99): Umsetzung von 5,6,8,9-

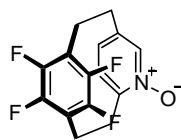


Tetrafluoro-2,11-dithia[3](1,4)benzeno[3](2,5)pyridinophan **97** (581 mg, 1.68 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift III ergab das gewünschte Cyclophan **99** als weißen Feststoff (205 mg, 45 %). 1H NMR

(400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.97 (s, 1 H), 7.12-7.05 (m, 1 H), 6.77 (dd, J = 7.8, 2.6 Hz, 1 H), 3.32-3.24 (m, 1 H), 3.19-2.85 ppm (m, 7 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.1, 149.6, 147.5 (m), 146.1(m), 144.9 (m), 144.2 (m), 136.0, 131.8, 121.9, 118.9 (t, J = 19.9 Hz), 118.4 (t, J = 20.0 Hz), 34.3, 29.9, 21.8, 20.7 ppm; ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = -136.9, -137.1, -138.2, -139.8 ppm; MS (EI): m/z (%): 281 (63) [M^+], 105 (100), 78 (23), 65 (2), 52 (5), 39 (4); HRMS (ESI): ber. für $C_{15}H_{11}F_4NNa$ [$M^+ + Na$]: 304.0720; gef.: 304.0722;

Elementaranalyse ber. (%) für C₁₅H₁₁F₄N: C 64.06, H 3.94, N 4.98; gef.: C 63.88, H 4.06, N 5.08.

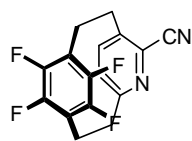
4,5,7,8-Tetrafluoro[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan-*N*-oxid (102): Umsetzung von



5,6,8,9-Tetrafluoro[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan **99** (179 mg, 0.64 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift I ergab die gewünschte Verbindung **102** als weißen Feststoff (168 mg, 89 %). ¹H NMR

(300 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 (s, 1 H), 6.91 (dd, *J* = 8.1, 3.4 Hz, 1 H), 6.81-6.74 (m, 1 H), 3.87-3.57 (m, 2 H), 3.18-2.72 ppm (m, 6 H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.2, 141.9, 137.6, 127.5, 127.0, 30.4, 30.0, 22.4, 19.6 ppm (quartäre Kohlenstoffsignale, die mit ¹⁹F koppeln, wurden nicht detektiert); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950, 1746, 1469, 1390, 1272, 1260, 1152, 1021, 974, 893 cm⁻¹; MS (ED): *m/z* (%): 297 (100) [M⁺], 280 (16), 121 (30), 91 (45), 78 (4), 65 (7), 51 (3), 39 (4); HRMS (ESI): ber. für C₁₅H₁₁F₄NONa [M⁺+Na]: 320.0660; gef.: 320.0670.

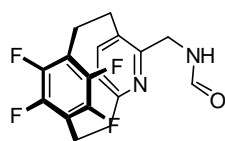
4,5,7,8-Tetrafluoro-13-cyano[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (103): Umsetzung von



4,5,7,8-tetrafluoro[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan-*N*-oxid **102** (0.25 g, 0.83 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift II ergab die Titelverbindung als hellgelben Feststoff (139 mg, 54%). ¹H NMR (400 MHz,

CDCl₃): δ = 7.24 (dd, *J* = 8.0, 3.1 Hz, 1 H), 6.94 (dd, *J* = 8.0, 2.6 Hz, 1 H), 3.53-3.40 (m, 1 H), 3.36-3.15 (m, 3 H), 3.15-2.90 ppm (m, 4 H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.9, 147.6 (m), 145.4 (m), 144.4 (m), 143.3 (m), 137.6, 136.9, 132.6, 124.7, 118.4 (m), 118.2 (m), 115.3, 34.3, 29.8, 21.3, 20.8 ppm; ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -136.1, -136.5, -136.7, -137.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2946, 2227, 1571, 1470, 1267, 1160, 1019, 946, 894, 744 cm⁻¹; MS (ED): *m/z* (%): 306 (69) [M⁺], 176 (100), 130 (49), 103 (6), 78 (6), 65 (4), 52 (4), 39 (3); HRMS (ESI): ber. für C₁₆H₁₀F₄N₂Na [M⁺+Na]: 329.0672; gef.: 329.0674; Elementaranalyse ber. (%) für C₁₆H₁₀F₄N₂: C 62.75, H 3.29, N 9.15; gef.: C 63.18, H 3.12, N 9.03.

4,5,7,8-Tetrafluoro-13-formylaminomethyl[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (107):

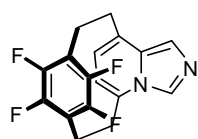


Umsetzung von 4,5,7,8-Tetrafluoro-13-cyano[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan **103** (91 mg, 0.30 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift IV ergab die Titelverbindung als gelbes Öl (92 mg,

92 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.34 (d, *J* = 0.9 Hz, 1 H), 7.32 (bs, 1 H), 7.20-7.10 (m, 1 H), 6.83 (dt, *J* = 7.6, 2.9 Hz, 1 H), 4.58 (dd, *J* = 17.5, 3.6 Hz, 1 H), 4.52 (dd, *J* = 16.1,

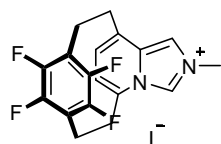
4.9 Hz, 1 H), 3.46-2.94 ppm (m, 8 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 161.0, 157.4, 152.6, 148.8 (m), 147.7 (m), 145.2 (m), 144.4 (m), 138.1, 129.2, 121.1, 118.6 (t, J = 20.0 Hz), 118.0 (t, J = 20.0 Hz), 39.8, 33.8, 28.9, 20.8, 20.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3221, 2961, 2853, 1676, 1470, 1378, 1264, 1153, 1027, 895 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 338 (100) [M^+], 309 (26), 295 (13), 176 (9), 162 (36), 145 (8), 134 (46), 119 (23), 106 (21), 91 (5), 77 (9), 65 (3), 51 (3); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{N}_2\text{ONa}$ [$\text{M}^+\text{+Na}$]: 361.0934; gef.: 361.0936; Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}$: C 60.36, H 4.17, N 8.28; gef.: C 60.11, H 4.66, N 8.20.

4,5,7,8-Tetrafluoro[2](1,4)benzeno[2](5,8)imidazo[1,5-*a*]pyridinophan (109): Umsetzung

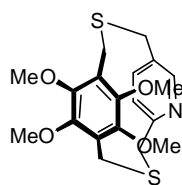


von 4,5,7,8-Tetrafluoro-13-formylaminomethyl[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan **107** (71 mg, 0.21 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift V ergab die Titelverbindung als weißen Feststoff (58 mg, 87 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (s, 1 H), 7.32 (s, 1 H), 6.38 (dd, J = 6.9, 3.8 Hz, 1 H), 6.27 (dd, J = 7.0, 3.8 Hz, 1 H), 3.62-3.02 ppm (m, 8 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 147.9 (m), 147.7 (m), 144.7 (m), 144.3 (m), 133.2, 131.6, 129.1, 128.5, 122.3, 121.6, 118.4 (m), 117.5, 115.9 (m), 30.4, 30.2, 21.6, 20.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3142, 2958, 1474, 1263, 1065, 992, 915, 893, 771, 658 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 320 (39) [M^+], 144 (100), 118 (4), 90 (4); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_2\text{Na}$ [$\text{M}^+\text{+Na}$]: 343.0829; gef.: 343.0826; Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_2$: C 63.75, H 3.78, N 8.75; gef.: C 63.68, H 3.71, N 8.68.

4,5,7,8-Tetrafluoro[2](1,4)benzeno[2](5,8)-2-methylimidazo[1,5-*a*]pyridiniumphanioidid

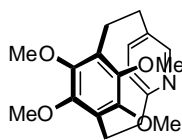


(112): Umsetzung von 4,5,7,8-Tetrafluoro[2](1,4)benzeno[2](5,8)imidazo[1,5-*a*]pyridinophan **109** (58 mg, 0.18 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift VI ergab die Titelverbindung als gelben Feststoff (70 mg, 84 %). ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): δ = 10.06 (s, 1 H), 8.46 (s, 1 H), 6.98 (bs, 2 H), 4.19 (s, 3 H), 3.78-3.15 ppm (m, 8 H); ^{13}C NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): δ = 146.9 (m), 146.5 (m), 143.5 (m), 143.3 (m), 132.7, 132.1, 128.6, 128.2, 126.8, 121.0, 118.1 (t, J = 19.7 Hz), 116.4 (t, J = 19.5 Hz), 115.8, 36.8, 28.9, 28.6, 20.9, 19.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3026, 2951, 1471, 1266, 1037, 989, 896, 789 cm^{-1} ; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_4\text{N}_2$ [$\text{M}^+\text{-I}$]: 335.1166; gef.: 335.1165; Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_4\text{N}_2$: C 46.77, H 3.27, N 6.06; gef.: C 46.71, H 3.24, N 6.01.

5,6,8,9-Tetramethoxy-2,11-dithia[3](1,4)benzeno[3](2,5)pyridinophan (98):

Lösung (10 °C) aus 2,5-Bis(bromomethyl)pyridin **83** (750 mg, 2.82 mmol) in EtOH (100 mL) sowie eine weitere Lösung aus 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,3,5,6-tetramethoxybenzol **95** (820 mg, 2.82 mmol) und KO^tBu (0.7 g, 5 mmol) in EtOH (100 mL) wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern über

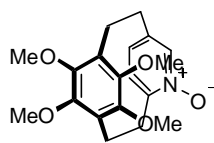
einen Zeitraum von 5 h in einen 2L-Kolben mit EtOH (1 L) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde für 16 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (100 mL) aufgenommen, filtriert, das Filtrat erneut am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂/Aceton = 10:1) gereinigt. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (465 mg, 42 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.19 (d, *J* = 1.9 Hz, 1 H), 7.46 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.13 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 4.05-3.53 (m, 8 H), 3.88 (s, 3 H), 3.79 (s, 3 H), 3.78 (s, 3 H), 3.74 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 155.2, 147.6, 146.5, 146.4, 146.2, 146.1, 136.3, 130.1, 124.0, 123.9, 122.5, 61.0, 60.9, 60.4, 60.3, 38.6, 34.0, 26.3, 26.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2938, 1464, 1411, 1275, 1058, 1022, 954 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 393 (100) [M⁺], 378 (8), 360 (12), 255 (28), 241 (8), 169 (7), 139 (70), 106 (54), 93 (4), 69 (4), 45 (3); HRMS (ESI): ber. für C₁₉H₂₃NO₄S₂Na [M⁺+Na]: 416.0961; gef.: 416.0960; Elementaranalyse ber. (%) für C₁₉H₂₃NO₄S₂: C 57.99, H 5.89, N 3.56; gef.: C 57.97, H 6.04, N 3.58.

4,5,7,8-Tetramethoxy[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (100):

Tetramethoxy-2,11-dithia[3](1,4)benzeno[3](2,5)pyridinophan **98** (420 mg, 1.07 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift III ergab die Titelverbindung als weißen Feststoff (220 mg, 63 %). ¹H NMR (400 MHz,

CDCl₃): δ = 7.83 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 6.96 (dd, *J* = 7.7, 2.1 Hz, 1 H), 6.64 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 3.80 (s, 3 H), 3.70 (s, 3 H), 3.65 (s, 3 H), 3.62 (s, 3 H), 3.18-3.13 (m, 1 H), 3.05-2.98 (m, 2 H), 2.92-2.80 ppm (m, 5 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 158.7, 149.8, 148.7, 148.4, 148.2, 135.4, 131.4, 128.2, 126.5, 126.1, 121.2, 61.8, 61.5, 61.1, 61.0, 34.1, 29.7, 23.5, 23.0 ppm; MS (EI): *m/z* (%): 329 (100) [M⁺], 314 (6), 300 (4), 286 (10), 270 (4), 254 (2), 224 (100), 209 (62), 194 (22), 179 (21), 151 (15), 106 (9), 91 (5), 78 (7), 65 (6), 43 (4); HRMS (ESI): ber. für C₁₉H₂₃NO₄Na [M⁺+Na]: 352.1519; gef.: 352.1520; Elementaranalyse ber. (%) für C₁₉H₂₃NO₄: C 69.28, H 7.04, N 4.25; gef.: C 69.35, H 7.00, N 4.21.

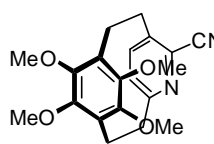
4,5,7,8-Tetramethoxy[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan-*N*-oxid (104):



4,5,7,8-Tetramethoxy[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan **100** (72 mg, 0.22 mmol), Natriumpercarbonat (0.11 g, 0.70 mmol), Methyltrioxorhenium (11 mg, 44 μ mol) und Essigsäure (0.2 mL) wurden in Acetonitril (10 mL)

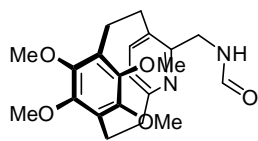
suspendiert und für 24 h auf 60 °C erhitzt. Nach Zugabe von weiterem Natriumpercarbonat (0.12 g, 0.75 mmol) und Methyltrioxorhenium (17 mg, 0.07 mmol) wurde erneut für 4 d auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand in CH₂Cl₂ (10 mL) aufgenommen und mit H₂O (2 x 3 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, im Vakuum eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂/MeOH = 20:1 → 10:1) gereinigt. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (58 mg, 77 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.26 (d, *J* = 1.3 Hz, 1 H), 6.77 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.64 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1 H), 3.76 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 3.64 (s, 3 H), 3.63-3.55 (m, 1 H), 3.59 (s, 3 H), 2.96-2.66 ppm (m, 7 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 151.4, 148.8, 148.2, 147.5, 140.5, 136.6, 126.6, 125.7, 125.6, 125.4, 125.2, 63.1, 61.8, 61.3, 61.0, 29.6, 29.5, 23.3, 21.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2937, 1465, 1405, 1268, 1249, 1059, 1028, 985 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 345 (43) [M⁺], 328 (100), 300 (10), 282 (3), 224 (52), 209 (61), 194 (25), 179 (22), 165 (14), 151 (18), 122 (11), 106 (26), 91 (8), 77 (8), 65 (9), 53 (3), 39 (3); HRMS (EI): ber. für C₁₉H₂₃NO₅ [M⁺]: 345.1576; gef.: 345.1573.

4,5,7,8-Tetramethoxy-13-cyano[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (105): Umsetzung



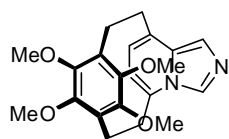
von 4,5,7,8-Tetramethoxy[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan-*N*-oxid **104** (125 mg, 0.36 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift II (Toluol als Lösungsmittel für die Elektrozyklisierung) ergab die

Titelverbindung als weißen Feststoff (65 mg, 51 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.17 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.87 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 3.99 (s, 3 H), 3.81 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 3.44-3.37 (m, 1 H), 3.29-2.87 ppm (m, 7 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 160.4, 149.1, 148.6, 148.5, 137.2, 137.1, 136.9, 130.8, 126.1, 125.7, 124.2, 116.0, 61.9, 61.8, 61.2, 60.5, 34.1, 29.4, 23.0, 22.9 ppm; MS (EI): *m/z* (%): 354 (89) [M⁺], 224 (100), 209 (43), 194 (16), 179 (13), 151 (12), 121 (3), 91 (3), 77 (4), 65 (5), 53 (2), 39 (2); HRMS (EI): ber. für C₂₀H₂₂N₂O₄ [M⁺]: 354.1580; gef.: 354.1579; Elementaranalyse ber. (%) für C₂₀H₂₂N₂O₄: C 67.78, H 6.26, N 7.90; gef.: C 67.59, H 6.31, N 7.80.

4,5,7,8-Tetramethoxy-13-formylaminomethyl[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (108):

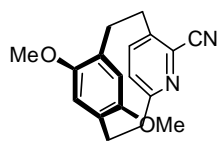
Umsetzung von 4,5,7,8-Tetramethoxy-13-cyano[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan **105** (60 mg, 0.17 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift IV ergab die Titelverbindung als weißen

Feststoff (39 mg, 59 %). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.19 (s, 1 H), 7.43 (bs, 1 H), 7.00 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.65 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 3.47-3.42 (m, 2 H), 3.72 (s, 3 H), 3.65 (s, 3 H), 3.64 (s, 3 H), 3.22 (s, 3 H), 3.36-2.85 ppm (m, 8 H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 161.0, 156.9, 151.5, 149.4, 149.3, 149.0, 148.7, 138.2, 129.3, 126.5, 125.6, 121.1, 62.2, 61.8, 61.7, 61.5, 39.1, 33.3, 28.6, 22.9, 22.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3383, 2941, 2837, 1685, 1405, 1248, 1059, 1027, 978, 811 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 386 (100) [M^+], 371 (16), 357 (15), 343 (12), 328 (7), 224 (58), 209 (60), 194 (21), 191 (11), 179 (19), 164 (16), 151 (14), 134 (11), 121 (8), 106 (6), 91 (6), 77 (6), 65 (5); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ [M^+]: 386.1842; gef.: 386.1840.

4,5,7,8-Methoxy[2](1,4)benzeno[2](5,8)imidazo[1,5-a]pyridinophan (110): Umsetzung von

4,5,7,8-Tetramethoxy-13-formylaminomethyl[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan **108** (25 mg, 65 μmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift V ergab die Titelverbindung als hellbraunen Feststoff

(15 mg, 63 %). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.86 (s, 1 H), 7.18 (s, 1 H), 6.30 (d, J = 6.9 Hz, 1 H), 6.19 (d, J = 6.9 Hz, 1 H), 3.78 (bs, 6 H), 3.53 (s, 3 H), 3.23 (s, 3 H), 3.35-3.08 (m, 5 H), 3.04-2.85 ppm (m, 3 H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 149.3 (2 C), 149.1, 149.0, 133.0, 131.4, 128.7, 127.7, 126.0, 123.7, 122.3, 119.9, 117.4, 63.4, 63.1, 62.0, 61.9, 30.2, 30.2, 23.6, 22.0 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2935, 1449, 1402, 1243, 1074, 1030, 985, 760 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 368 (81) [M^+], 353 (15), 224 (100), 209 (65), 194 (23), 179 (19), 169 (13), 151 (15), 145 (27), 123 (4), 91 (5), 77 (5), 65 (4); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ [M^+]: 368.1736; gef.: 368.1736.

4,7-Dimethoxy-13-cyano[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (133): Eine gekühlte Lösung

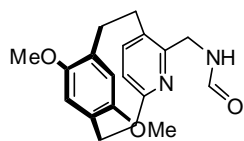
(10 °C) des Dibromids **84** (500 mg, 1.72 mmol) in EtOH (150 mL) sowie eine weitere Lösung aus 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol **114** (397 mg, 1.72 mmol) und $\text{KO}t\text{Bu}$ (420 mg, 3.78 mmol) in EtOH

(150 mL) wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern über einen Zeitraum von 3 h in einen 2-L-Kolben mit siedendem EtOH (600 mL) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 16 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend im Vakuum eingengt. Der Rückstand

wurde mittels Flash-Chromatographie (CH_2Cl_2) gereinigt und lieferte eine Mischung der Bisthioether **131** und **132** als gelben Feststoff (244 mg).

Das Rohprodukt wurde in $\text{P}(\text{OMe})_3$ (100 mL) vorgelegt und die Reaktionslösung mit einer UV-Lampe (Hg, Cathodeon HPK 125W) für 18 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Anschließend wurde überschüssiges $\text{P}(\text{OMe})_3$ abdestilliert (10 mbar, 60 °C) und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton} = 99:1$) gereinigt. Das gewünschte Cyclophan **133** wurde als gelber Feststoff erhalten (65 mg, 13 % über 2 Stufen) neben einer zweiten Fraktion des isomeren Cyclophans **122**, welches als weißer Feststoff erhalten wurde (60 mg, 12 % über 2 Stufen). Analytische und spektroskopische Daten von Verbindung **133**: Smp.: 177-178 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 6.57 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 6.23 (s, 1 H), 5.65 (s, 1 H), 3.82 (s, 3 H), 3.59 (s, 3 H), 3.58 (ddd, $J = 12.8, 10.1, 2.0$ Hz, 1 H), 3.50-3.29 (m, 3 H), 3.20 (ddd, $J = 12.7, 10.3, 2.0$ Hz, 1 H), 3.07 (ddd, $J = 13.6, 10.3, 6.0$ Hz, 1 H), 2.83 (ddd, $J = 12.9, 10.5, 6.0$ Hz, 1 H), 2.56 ppm (ddd, $J = 12.8, 10.0, 6.6$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.8, 153.1, 152.0, 138.4, 137.6, 134.2, 127.8, 127.3, 127.0, 120.1, 117.0, 115.4, 55.6, 55.2, 35.2, 30.7, 30.3, 29.1$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2995, 2938, 2831, 2228, 1573, 1544, 1499, 1454, 1399, 1377, 1296, 1207, 1086, 1039, 966, 885, 865, 739, 718, 689$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 294 (50) [M^+], 164 (100), 134 (26), 121 (3), 104 (6), 91 (13), 78 (5), 65 (5), 51 (2), 39 (3); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$]: 317.1260; gef.: 317.1262; Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$: C 73.45, H 6.16, N 9.52; gef.: C 73.52, H 6.20, N 9.43.

4,7-Dimethoxy-13-formylaminomethyl[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (134): Eine

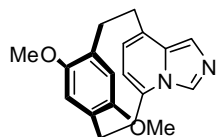


Lösung von Pyridinophan **133** (60 mg, 0.20 mmol) in Essigsäure (10 mL) wurde in einem Autoklaven mit Pd/C (10 % w/w, 30 mg) versetzt und unter einer Atmosphäre von H_2 (8 bar) bei Raumtemperatur

für 4 h gerührt. Nach dem Entspannen des Autoklaven wurde die Reaktionsmischung durch ein Celite[®]-Polster filtriert und dieses mit heißer Essigsäure (3 x 5 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingengt und der Rückstand in Methylformiat (10 mL) gelöst. Nach Zugabe von NEt_3 (57 μL , 0.4 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 2 h auf 65 °C erhitzt. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 95:5$) gereinigt. Das gewünschte Formamid **134** wurde als gelbes Öl erhalten (46 mg, 69 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.36$ (d, $J = 1.0$ Hz, 1 H), 7.49 (bs, 1 H), 7.02 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 6.41 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 6.06 (s, 1 H), 5.68 (s, 1 H), 4.41 (dd, $J = 17.4, 4.7$ Hz, 1 H),

4.22 (dd, $J = 17.5, 3.7$ Hz, 1 H), 3.64 (s, 3 H), 3.63 (s, 3 H), 3.49-3.32 (m, 2 H), 3.24 (ddd, $J = 12.6, 10.1, 5.9$ Hz, 1 H), 3.16-3.04 (m, 2 H), 2.94 (ddd, $J = 13.6, 10.1, 6.6$ Hz, 1 H), 2.68-2.50 ppm (m, 2 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.3, 158.2, 153.2, 152.1, 151.6, 137.6, 129.9, 128.1, 127.4, 122.7, 119.2, 114.6, 56.0, 55.1, 40.9, 34.8, 29.4, 29.2, 29.0$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3347, 2934, 1668, 1497, 1453, 1395, 1208, 1042, 907, 869, 725$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 326 (100) [M^+], 297 (33), 283 (11), 268 (7), 250 (6), 206 (1), 178 (1), 164 (72), 134 (42), 91 (14), 77 (5), 65 (4), 39 (1); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}$ [$\text{M}^+\text{+Na}$]: 349.1523; gef.: 349.1522; Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$: C 69.92 H 6.79, N 8.58; gef.: C 69.76, H 6.73, N 8.63.

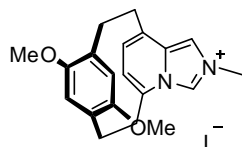
4,7-Dimethoxy[2](1,4)benzeno[2](5,8)imidazo[1,5-*a*]pyridinophan (135): Umsetzung von Verbindung **134** (39 mg, 0.12 mmol) gemäß der repräsentativen



Arbeitsvorschrift V ergab die gewünschte Verbindung als weißen Feststoff (38 mg, 99 %). Smp.: 203-205 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.75$

(s, 1 H), 7.11 (s, 1 H), 6.19, (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 5.92 (s, 1 H), 5.89 (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 5.53 (s, 1 H), 3.67 (s, 3 H), 3.60 (ddd, $J = 13.0, 9.9, 3.2$ Hz, 1 H), 3.44 (ddd, $J = 14.1, 10.0, 4.1$ Hz, 1 H), 3.38-3.30 (m, 4 H), 3.23-3.15 (m, 1 H), 3.09 (ddd, $J = 14.1, 11.0, 3.1$ Hz, 1 H), 3.00 (ddd, $J = 12.9, 9.9, 6.6$ Hz, 1 H), 2.72-2.58 ppm (m, 2 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.1, 151.6, 134.3, 131.8, 129.8, 128.6, 126.7, 124.1, 122.2, 118.7, 117.7, 116.6, 112.6, 55.1, 54.2, 30.6, 30.5, 30.2, 26.9$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2922, 2852, 1497, 1464, 1397, 1302, 1200, 1174, 1148, 1112, 1042, 914, 880, 864, 802, 767, 750, 713, 666$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 308 (61) [M^+], 280 (1), 164 (100), 134 (26), 121 (4), 107 (7), 91 (8), 77 (2), 65 (2), 51 (1), 39 (1); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ [$\text{M}^+\text{+Na}$]: 331.1417; gef.: 331.1421.

4,7-Dimethoxy[2](1,4)benzeno[2](5,8)-2-methylimidazo[1,5-*a*]pyridiniumphanioidid

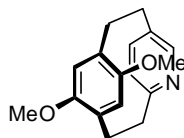


(**136**): Umsetzung von Verbindung **135** (38 mg, 0.12 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift VI ergab die gewünschte Verbindung

als weißen Feststoff (41 mg, 74 %). Smp.: 260-264 °C. ^1H NMR (600 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 9.69$ (d, $J = 1.0$ Hz, 1 H), 8.00 (d, $J = 1.7$ Hz, 1 H), 6.68 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 6.66 (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H), 6.11 (s, 1 H), 5.81 (s, 1 H), 4.12 (s, 3 H), 3.65 (s, 3 H), 3.49-3.19 (m, 4 H), 3.35 (s, 3 H), 3.02 (ddd, $J = 13.2, 10.4, 6.0$ Hz, 1 H), 2.84-2.77 (m, 1 H), 2.68 (ddd, $J = 12.8, 10.2, 5.9$ Hz, 1 H), 2.53-2.50 ppm (m, 1 H); ^{13}C NMR (150 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 152.2, 151.1, 133.6, 132.6, 129.3, 128.1, 126.6, 125.9, 124.9, 122.4, 116.6, 115.2, 114.2, 55.7, 54.7, 36.8, 29.5, 29.4, 29.4, 25.4$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3126, 3003, 2929,$

2827, 1645, 1551, 1502, 1454, 1401, 1303, 1208, 1151, 1120, 1043, 897, 871, 783, 757, 741, 699 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 323 (100) $[\text{M}^+ - \text{I}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}^+ - \text{I}]$: 323.1754; gef.: 323.1751.

5,8-Dimethoxy[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (119): Eine gekühlte Lösung (10 °C)

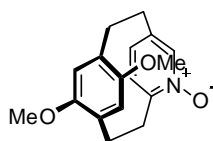


aus 2,5-Bis(bromomethyl)pyridin **82** (1.43 g, 5.40 mmol) in EtOH (100 mL) sowie eine weitere Lösung aus (2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen)dimethanthiol **114** (1.24 g, 5.40 mmol) und KO t Bu (1.34 g, 10.9 mmol) in EtOH (100 mL)

wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern über einen Zeitraum von 3 h in einen 2L-Kolben mit siedendem EtOH (1.3 L) und Cs_2CO_3 (0.1 g, 0.3 mmol) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde für 16 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (150 mL) aufgenommen, filtriert, das Filtrat erneut im Vakuum eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton} = 10:1$) gereinigt.

Das Rohprodukt wurde in $\text{P}(\text{OMe})_3$ (100 mL) vorgelegt und die Reaktionslösung mit einer UV-Lampe (Hg, Cathodeon HPK 125W) für 18 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Anschließend wurde überschüssiges $\text{P}(\text{OMe})_3$ abdestilliert (10 mbar, 60 °C) und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton} = 10:1$) gereinigt. Das gewünschte Cyclophan **119** wurde als gelber Feststoff erhalten (195 mg, 13 % über 2 Stufen), der 18 mol% des isomeren Cyclophans **120** als Nebenprodukt enthält. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.94$ (d, $J = 1.9$ Hz, 1 H), 6.79 (dd, $J = 6.1, 2.2$ Hz, 1 H), 6.71 (d, $J = 6.5$ Hz, 1 H), 6.18 (s, 1 H), 5.67 (s, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 3.67 (s, 3 H), 3.56-2.91 (m, 6 H), 2.74 (ddd, $J = 12.6, 10.2, 5.9$ Hz, 1 H), 2.49 ppm (ddd, $J = 12.8, 9.9, 7.1$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.7, 152.6, 152.5, 148.3, 138.9, 132.6, 128.0, 127.8, 121.8, 119.3, 118.4, 55.3, 55.2, 34.6, 31.4, 30.4, 29.5$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2927, 2832, 1580, 1500, 1463, 1398, 1301, 1212, 1198, 1040, 868, 836, 803, 732$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 269 (79) $[\text{M}^+]$, 164 (100), 149 (4), 134 (37), 121 (5), 105 (10), 91 (23), 78 (12), 65 (9), 51 (4), 39 (7); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Na}$ $[\text{M}^+ + \text{Na}]$: 292.1308; gef.: 292.1309.

5,8-Dimethoxy[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan-*N*-oxid (121): Eine Lösung von 5,8-

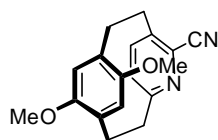


Dimethoxy[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan **119** (950 mg, 3.53 mmol) in MeOH/ H_2O (3:1, 40 mL) wurde mit Oxon (3.5 g, 5.6 mmol) und NaHCO_3 (1.35 g, 16.1 mmol) versetzt und die Lösung bei 50 °C für 16 h

erhitzt. Anschließend wurde im Vakuum eingengt und der Rückstand mittels Flash-

Chromatographie (CH₂Cl₂/Aceton = 80:20) gereinigt. Das gewünschte *N*-Oxid **121** wurde als gelber Feststoff erhalten (242 mg, 24 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 (d, *J* = 1 Hz, 1 H), 7.05-7.00 (m, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 5.80 (s, 1 H), 3.81 (s, 3 H), 3.69-3.62 (m, 1 H), 3.66 (s, 3 H), 3.55-3.47 (m, 1 H), 3.34-3.26 (m, 1 H), 3.07-2.93 (m, 4 H), 2.57 ppm (ddd, *J* = 12.9, 8.7, 8.3 Hz, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 153.1, 153.0, 152.2, 141.1, 139.5, 137.2, 127.9, 127.2, 127.0, 117.5, 114.4, 55.5, 55.5, 30.7, 30.3, 30.0, 28.0 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3012, 2940, 2835, 1646, 1595, 1496, 1461, 1448, 1396, 1386, 1266, 1210, 1199, 1157, 1102, 1037, 984, 879, 860, 852, 709, 696 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 285 (64) [M⁺], 268 (27), 255 (1), 237 (3), 222 (1), 210 (2), 194 (2), 180 (4), 164 (100), 149 (4), 134 (38), 121 (7), 106 (10), 91 (19), 78 (6), 65 (7), 51 (2), 39 (4); HRMS (ESI): ber. für C₁₇H₁₉NO₃Na [M⁺+Na]: 308.1257; gef.: 308.1257.

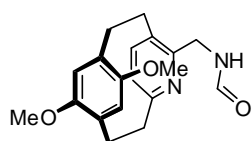
5,8-Dimethoxy-13-cyano[2](1,4)benzo[2](2,5)pyridinophan (122): Umsetzung von 5,8-



Dimethoxy[2](1,4)benzo[2](2,5)pyridinophan-*N*-oxid **121** (130 mg, 0.46 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift II ergab die Titelverbindung als weißen Feststoff (40 mg, 30 %). ¹H NMR (400 MHz,

CDCl₃): δ = 6.84 (s, 2 H), 6.05 (s, 1 H), 5.77 (s, 1 H), 3.84 (s, 3 H), 3.68 (s, 3 H), 3.63 (ddd, *J* = 12.4, 10.0, 1.2 Hz, 1 H), 3.53 (ddd, *J* = 13.3, 10.0, 6.2 Hz, 1 H), 3.40 (ddd, *J* = 12.7, 9.6, 3.1 Hz, 1 H), 3.32-3.17 (m, 2 H), 3.05 (ddd, *J* = 13.4, 10.6, 1.0 Hz, 1 H), 2.71 (ddd, *J* = 12.8, 10.1, 5.6 Hz, 1 H), 2.60 ppm (ddd, *J* = 12.4, 10.2, 6.2 Hz, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.8, 153.0, 152.4, 140.0, 137.3, 131.4, 127.8, 127.0, 124.4, 119.2, 117.6, 116.6, 55.8, 55.2, 35.1, 31.1, 30.1, 29.0 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2937, 2851, 2227, 1573, 1541, 1498, 1460, 1397, 1302, 1209, 1039, 871, 738, 720 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 294 (49) [M⁺], 164 (100), 134 (26), 121 (4), 104 (6), 91 (14), 78 (5), 65 (5), 51 (2), 39 (3); HRMS (ESI): ber. für C₁₈H₁₈N₂O₂Na [M⁺+Na]: 317.1260; gef.: 317.1263; Elementaranalyse ber. (%) für C₁₈H₁₈N₂O₂: C 73.45, H 6.16, N 9.52; gef.: C 73.36, H 6.08, N 9.46.

5,8-Dimethoxy-13-formylaminomethyl[2](1,4)benzo[2](2,5)pyridinophan (123): Um-

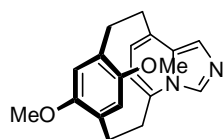


setzung von Pyridinophan **122** (35 mg, 0.12 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift IV ergab das gewünschte Formamid **123** als weißen Feststoff (38 mg, 97 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 8.28 (s, 1 H), 7.56 (bs, 1 H), 6.81 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H), 6.74 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 6.21 (s, 1 H), 5.67 (s, 1 H), 4.72-4.50 (m, 2 H), 3.67 (s, 3 H), 3.66 (s, 3 H), 3.55 (ddd, *J* = 13.2, 10.3, 3.1 Hz, 1 H), 3.43-3.21 (m, 4 H), 2.97-2.86 (m, 1 H), 2.80-2.62 ppm (m, 2 H); ¹³C NMR

(75 MHz, CDCl₃): δ = 160.9, 158.0, 153.0, 152.7, 151.2, 140.9, 140.8, 127.8, 127.4, 121.0, 118.8, 118.1, 56.0, 55.2, 39.1, 34.1, 29.6, 29.3, 28.9 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2939, 1646, 1496, 1447, 1397, 1367, 1299, 1207, 1040, 884, 865, 809, 717 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 326 (100) [M⁺], 297 (30), 283 (10), 268 (7), 250 (6), 208 (1), 194 (1), 178 (1), 164 (86), 134 (59), 119 (9), 104 (13), 91 (26), 77 (10), 65 (7), 51 (2), 39 (3); HRMS (ESI): ber. für C₁₉H₂₂N₂O₃Na [M⁺+Na]: 349.1523; gef.: 349.1521; Elementaranalyse ber. (%) für C₁₉H₂₂N₂O₃: C 69.92, H 6.79, N 8.58; gef.: C 70.01, H 6.73, N 8.51.

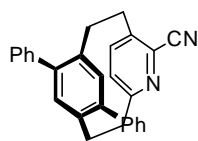
5,8-Dimethoxy[2](1,4)benzeno[2](5,8)imidazo[1,5-*a*]pyridinophan (124): Umsetzung von



Verbindung **123** (40 mg, 0.12 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift V ergab die gewünschte Verbindung **124** als hellbraunen Feststoff (25 mg, 66 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.01 (s, 1 H),

7.10 (s, 1 H), 6.13 (d, J = 6.8 Hz, 1 H), 6.08 (d, J = 6.8 Hz, 1 H), 5.95 (s, 1 H), 5.47 (s, 1 H), 3.67 (s, 3 H), 3.56-3.18 (m, 8 H), 2.93 (ddd, J = 12.9, 10.7, 2.0 Hz, 1 H), 2.73 (ddd, J = 12.9, 9.0, 7.3 Hz, 1 H), 2.56 ppm (ddd, J = 12.7, 10.6, 5.3 Hz, 1 H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.6, 152.2, 132.8, 132.3, 129.5, 129.4, 126.0, 124.5, 123.2, 119.6, 117.2, 117.0, 108.5, 55.1, 54.1, 30.0, 29.8, 29.1, 28.9 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2936, 2852, 1498, 1460, 1396, 1211, 1173, 1127, 1114, 1041, 916, 879, 862, 791, 717, 664 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 308 (48) [M⁺], 164 (100), 134 (32), 121 (4), 104 (7), 91 (16), 77 (5), 65 (5), 51 (2), 39 (2); HRMS (ESI): ber. für C₁₉H₂₀N₂O₂Na [M⁺+Na]: 331.1417; gef.: 331.1418; Elementaranalyse ber. (%) für C₁₉H₂₀N₂O₂: C 74.00, H 6.54, N 9.08; gef.: C 73.85, H 6.32, N 9.00.

4,7-Diphenyl-13-cyano[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (145): Eine gekühlte Lösung



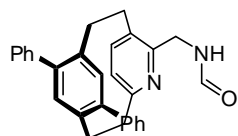
(12 °C) aus 3,6-Bis(bromomethyl)-2-cyanopyridin **84** (2.04 g, 7.05 mmol) in EtOH (100 mL) sowie eine weitere Lösung aus 1,4-Diphenyl-2,5-bis(mercaptomethyl)benzol **142** (2.27 g, 7.05 mmol) und KO^tBu (1.73 g,

15.5 mmol) in EtOH (100 mL) wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern über einen Zeitraum von 3 h in einen 2L-Kolben mit Cs₂CO₃ (0.3 g, 1 mmol) in siedendes EtOH (1.3 L) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach vollständigem Umsatz (GC-MS-Kontrolle) wurde die Reaktionsmischung im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (200 mL) aufgenommen, filtriert und das Filtrat erneut am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂) gereinigt und lieferte eine Mischung der entsprechenden isomeren

Bisthioether **143** und **144** (GC-MS-Verhältnis: **143:144** = 80:20) als weißen Schaum (1.39 g, 3.08 mmol).

Die Mischung aus **143** und **144** wurde in P(OMe)₃ (120 mL) vorgelegt und die Reaktionslösung mit einer UV-Lampe (Hg, Cathodeon HPK 125W) für 6 h bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Reaktionsumsatz (GC-MS-Kontrolle) bestrahlt. Anschließend wurde überschüssiges P(OMe)₃ abdestilliert (10 mbar, 60 °C) und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂) gereinigt. Das gewünschte Cyclophan **145** wurde als weißer Schaum erhalten (627 mg, 24 % über 2 Stufen). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.74-7.72 (m, 2 H), 7.54-7.48 (m, 6 H), 7.42-7.38 (m, 2 H), 7.22 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.10 (s, 1 H), 6.79 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 6.66 (s, 1 H), 3.73 (ddd, *J* = 13.6, 10.1, 1.5 Hz, 1 H), 3.67-3.60 (m, 1 H), 3.31 (ddd, *J* = 13.8, 10.3, 1.5 Hz, 1 H), 3.19-3.13 (m, 2 H), 2.86-2.76 (m, 2 H), 2.51 ppm (ddd, *J* = 14.0, 10.0, 7.2 Hz, 1 H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 161.8, 142.3, 140.4, 140.1, 139.8, 138.5, 138.1, 136.4, 136.3, 134.8, 133.7, 133.3, 129.5, 129.2, 128.9, 128.6, 127.4, 127.3, 126.2, 116.9, 35.6, 34.1, 32.4, 31.2 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2931, 2225, 1575, 1543, 1474, 1455, 1382, 1180, 1074, 1022, 968, 900, 866, 828, 769, 745, 699 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 386 (48) [M⁺], 255 (100), 239 (16), 132 (19), 77 (2); HRMS (ESI): ber. für C₂₈H₂₂N₂Na [M⁺+Na]: 409.1675; gef.: 409.1680.

5,8-Diphenyl-13-formylaminomethyl[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan (146): Eine

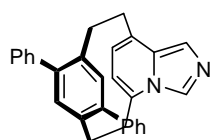


Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (51 mg, 1.3 mmol) in THF (1 mL) wurde bei 0 °C vorgelegt und mit einer Lösung von 4,7-Diphenyl-13-cyano[2](1,4)benzeno[2](2,5)pyridinophan **145** (172 mg, 0.45 mmol)

in THF (1 mL) versetzt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 6 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) wurde mit H₂O (51 µL), wässriger NaOH-Lösung (10 % w/w, 102 µL) und erneut mit H₂O (153 µL) versetzt, wobei sich unter Gasentwicklung ein weißer Niederschlag bildete. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit CH₂Cl₂ (3 x 5 mL) gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde in Methylformiat (5 mL) gelöst und für 15 h auf 65 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂ → CH₂Cl₂/Aceton = 95:5) gereinigt. Das gewünschte Formamid **146** wurde als gelber Feststoff erhalten (123 mg, 66 %). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.13 (dt, *J* = 1.2, 1.0 Hz, 1 H), 7.54-7.47 (m, 6 H), 7.44 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.39 (t, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 7.36 (t, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.26 (bs, 1 H), 7.06 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.84 (s, 1 H), 6.66 (s, 1 H), 6.65 (d, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 4.52 (dd, *J* =

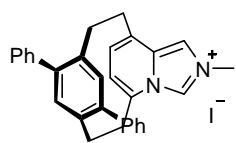
17.4, 5.1 Hz, 1 H), 4.38 (dd, $J = 17.4, 3.0$ Hz, 1 H), 3.65 (dd, $J = 13.3, 10.2$ Hz, 1 H), 3.59-3.54 (m, 1 H), 3.24-3.18 (m, 1 H), 3.00-2.82 (m, 4 H), 2.36 (ddd, $J = 13.3, 10.1, 7.2$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.0, 158.5, 151.1, 140.9, 140.3, 140.3, 139.9, 137.9, 136.7, 136.1, 134.6, 131.2, 130.0, 129.4, 129.1, 128.8, 128.3, 127.2, 127.1, 121.9, 40.7, 35.7, 33.4, 32.1, 29.9$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2929, 1682, 1573, 1474, 1445, 1383, 1223, 1074, 1022, 903, 771, 735, 701$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 418 (100) [M^+], 389 (61), 375 (16), 255 (71), 239 (28), 178 (9), 163 (95), 135 (39), 121 (36), 106 (13), 91 (6), 77 (5); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{ONa}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$]: 441.1937; gef.: 441.1942.

4,7-Diphenyl[2](1,4)benzo[2](5,8)imidazo[1,5-*a*]pyridinophan (147): Eine Lösung von



5,8-Diphenyl-13-formylaminomethyl[2](1,4)benzo-[2](2,5)pyridinophan **146** (21 mg, 0.05 mmol) in Toluol (0.5 mL) wurde mit POCl_3 (23 μL , 0.25 mmol) versetzt und die Lösung für 1 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend

wurde im Vakuum eingengt, der Rückstand in CHCl_3 (10 mL) aufgenommen und mit wässriger NaOH-Lösung (2 M, 2 x 2 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 98:2$) gereinigt. Die gewünschte Verbindung wurde als gelber Schaum erhalten (19.8 mg, 99 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels einer Lösung der Substanz in CHCl_3 . Es bildeten sich farblose Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. Das Racemat wurde mittels präparativer HPLC in die Enantiomere getrennt (196 mm Sepapak 1, Ø 48 mm, *i*-Hexan/*i*-Propanol = 70:30, 50 mL/min, 3.5 MPa, 308 K, DAD, 220 nm): 1. Enantiomer: $t_R = 15.7$ min, $[\alpha]_D^{20} = -1.99$ ($c = 1.08, \text{CH}_2\text{Cl}_2$), 2. Enantiomer: 62.3 min, $[\alpha]_D^{20} = +1.85$ ($c = 1.07, \text{CH}_2\text{Cl}_2$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.58\text{-}7.34$ (m, 9 H), 7.28-7.23 (m, 3 H), 6.87 (s, 1 H), 6.57 (s, 1 H), 6.30 (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 6.24 (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 3.73 (ddd, $J = 13.3, 10.2, 1.2$ Hz, 1 H), 3.65-3.53 (m, 1 H), 3.23-3.04 (m, 4 H), 2.95 (ddd, $J = 13.5, 9.7, 6.9$ Hz, 1 H), 2.47 ppm (ddd, $J = 13.1, 10.0, 6.9$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.0, 139.2, 138.3, 137.6, 134.3, 133.4, 132.6, 132.3, 131.8, 130.2, 130.1, 129.6, 129.2, 128.7, 128.0, 127.4, 127.1, 127.0, 122.8, 119.2, 118.0, 32.9, 31.2, 30.7, 30.7$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2927, 1596, 1472, 1445, 1115, 1074, 1021, 917, 895, 863, 770, 731, 700, 666$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 400 (48) [M^+], 255 (100), 240 (17), 200 (5), 165 (4), 145 (73), 126 (3); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_2$ [$\text{M}^+ + \text{H}$]: 401.2012; gef.: 401.2018.

(-)-4,7-Diphenyl[2](1,4)benzeno[2](5,8)-2-methylimidazo[1,5-a]pyridiniumphaniodid

(148): Umsetzung von (-)-4,7-Diphenyl[2](1,4) benzeno[2](5,8)imidazo [1,5-a]pyridinophan **147** (19.5 mg, 48.7 μmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift VI ergab die gewünschte Verbindung als braunen

Feststoff (25.7 mg, 97 %). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -140.0$ ($c = 0.25$, CH_2Cl_2). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.77$ (d, $J = 1.0$ Hz, 1 H), 8.03 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.56-7.33 (m, 8 H), 7.25-7.21 (m, 2 H), 6.97 (s, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 6.72 (d, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 6.62 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 4.16 (s, 3 H), 3.81-3.60 (m, 3 H), 3.43-3.30 (m, 2 H), 3.25-3.07 (m, 2 H), 2.70 ppm (ddd, $J = 13.4$, 10.4, 4.3 Hz, 1 H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 140.7$, 139.3, 137.4, 137.2, 135.3, 134.4, 133.8, 133.3, 133.2, 130.6, 130.0, 129.3, 129.2, 129.0, 128.6, 128.1, 127.8, 127.2, 126.9, 122.8, 114.6, 38.2, 32.7, 32.4, 30.8, 30.4 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2932$, 1550, 1473, 1445, 1178, 1044, 1021, 905, 869, 768, 703 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 400 (25) [$\text{M}^+ - \text{I} - \text{CH}_3$], 255 (59), 240 (11), 142 (100), 127 (23), 44 (6); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_2$ [$\text{M}^+ - \text{I}$]: 415.2169; gef.: 415.2166.

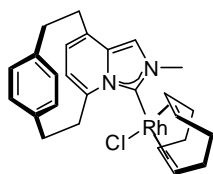
5.2.3 Synthese der Metall-Carben-Komplexe

Silber(I)oxid: AgNO_3 (1.0 g, 5.9 mmol) wurde in H_2O (10 mL) gelöst und für 30 min auf 80 °C erhitzt. Die Lösung wurde mit einer Lösung aus NaOH (240 mg, 6.00 mmol) in H_2O (5 mL), welche zuvor für 30 min auf 80 °C erhitzt wurde, versetzt. Es bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der abfiltriert, mit heißem H_2O (3 x 20 mL) und heißem EtOH (3 x 20 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wurde. Die gewünschte Verbindung wurde als schwarzer Feststoff erhalten (1.37 g, quant.).¹¹¹

Repräsentative Arbeitsvorschrift VII für die Bildung von Carben-Rhodium(cod)-Komplexen über *in situ* generierte Silbercarbene: Eine Suspension aus Verbindung **111** (50 mg, 0.13 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) wurde mit Ag_2O (14.9 mg, 0.07 mmol) versetzt und unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Nach Zugabe von $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$ (32 mg, 65 μmol) wurde für weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch ein Kieselgel-Polster filtriert und das Filtrat bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 2:1) gereinigt und der gewünschte Komplex **152** als gelber Feststoff erhalten (43.5 mg, 72 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch

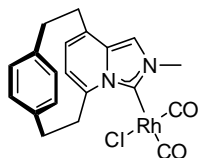
Diffusion von Et₂O in eine Lösung des Komplexes in CH₂Cl₂. Es bildeten sich gelbe Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

Rhodiumkomplex 152: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.78 (s, 1 H), 6.69 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1 H), 6.55 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.54 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 6.29-6.26 (m, 1 H), 5.98 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1 H), 5.91 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 5.85 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 5.02 (bs, 2 H), 4.35 (s, 3 H), 3.72 (dt, *J* = 7.8, 4.5 Hz, 1 H), 3.13 (dt, *J* = 8.1, 4.5 Hz, 1 H), 3.97-2.66 (m, 7 H), 2.48-2.17 (m, 4 H), 1.98-1.62 ppm (m, 4 H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 172.6 (d, *J* = 51.5 Hz), 138.6, 137.6, 137.5, 136.5, 131.0, 130.7, 128.6, 127.9, 126.4, 126.2, 119.3, 112.4, 97.7 (d, *J* = 7.5 Hz), 96.4 (d, *J* = 7.0 Hz), 69.2 (d, *J* = 14.5 Hz), 68.0 (d, *J* = 14.0 Hz), 39.6, 34.6, 33.5, 33.3, 32.0, 31.7, 31.0, 29.3, 28.0 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2931, 2873, 2828, 1640, 1447, 1363, 1180, 1086, 806, 659 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 508 (75) [M⁺], 472 (25), 364 (31), 299 (37), 260 (100), 159 (49); HRMS (ESI): ber. für C₂₆H₃₀N₂Rh [M⁺-Cl]: 473.1452; gef.: 473.1453; Elementaranalyse ber. (%) für C₂₆H₃₀ClN₂Rh: C 61.36, H 5.94, N 5.50; gef.: C 61.28, H 5.85, N 5.34.

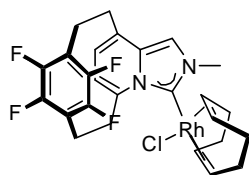


Repräsentative Arbeitsvorschrift VIII für die Bildung von Rhodium-Biscarbonyl-Komplexen: Durch eine Lösung von Komplex **152** (25 mg, 55 μmol) in THF (2 mL) wurde für 5 min CO-Gas geleitet. Anschließend wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mit Pentan (1 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der gewünschte Komplex **161** wurde als hellbrauner Feststoff erhalten (22 mg, 92 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Lösen des Komplexes in CHCl₃, wobei sich bei Raumtemperatur aus der Lösung durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels hellgelbe Kristalle bildeten. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

Rhodiumkomplex 161: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.91 (s, 1 H), 6.60 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.55 (bs, 2 H), 6.08 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 H), 6.02 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 5.99-5.94 (m, 1 H), 5.29 (dd, *J* = 12.3, 10.6 Hz, 1 H), 4.13 (s, 3 H), 3.57 (dt, *J* = 10.8, 5.3 Hz, 1 H), 3.10-2.82 ppm (m, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 184.9 (d, *J* = 54.6 Hz), 181.8 (d, *J* = 74.9 Hz), 162.5 (d, *J* = 44.7 Hz), 137.8, 136.6, 136.2, 131.3, 131.0, 130.8, 128.4, 127.6, 126.7, 126.0, 120.5, 113.5, 40.3, 35.0, 33.3, 30.9, 30.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2068, 1989 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 456 (21) [M⁺], 428 (24), 400 (81), 368 (69), 260 (100), 182 (20), 57 (49), 43 (70).



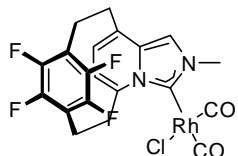
Rhodiumkomplex 153: Umsetzung von Verbindung **112** (40 mg, 87 μmol) gemäß der



repräsentativen Arbeitsvorschrift VII ergab den gewünschten Komplex als gelben Feststoff (44 mg, 92 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Diffusion von Et_2O in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 . Es bildeten sich farblose Kristalle. Die kristallographischen

Daten sind dem Anhang zu entnehmen. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.91 (s, 1 H), 6.24-6.11 (m, 3 H), 5.23 (bs, 2 H), 4.32 (s, 3 H), 4.38-3.97 (m, 1 H), 3.35-3.31 (m, 1 H), 3.16-2.99 (m, 2 H), 2.99-2.78 (m, 4 H), 2.64-2.61 (m, 1 H), 2.44-2.40 (m, 1 H), 2.32-2.20 (m, 3 H), 2.00-1.86 (m, 1 H), 1.84-1.63 ppm (m, 3 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 174.7 (d, J = 50.6 Hz), 136.8, 135.8, 127.8, 123.4, 117.9, 117.4 (m), 116.9 (m), 112.1, 97.7 (d, J = 7.1 Hz), 96.8 (d, J = 7.1 Hz), 69.2 (d, J = 14.2 Hz), 68.3 (d, J = 14.1 Hz), 39.4, 33.9, 33.2, 31.7, 29.3, 28.4, 28.0, 21.0, 20.7 ppm (die vier CF-Signale wurden nicht detektiert); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -138.7, -139.5, -141.2, -147.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3089, 2936, 2871, 2829, 1474, 1268, 987, 892, 663 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 580 (73) [M^+], 544 (14), 438 (13), 371 (14), 337 (56), 260 (100), 231 (6), 159 (56); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{F}_4\text{Rh}$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]: 545.1075; gef.: 545.1074; Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{F}_4\text{Rh}$: C 53.76, H 4.51, N 4.82; gef.: C 53.84, H 4.46, N 4.75.

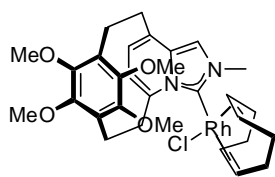
Rhodiumkomplex 162: Umsetzung von Komplex **153** (18 mg, 33 μmol) gemäß der



repräsentativen Arbeitsvorschrift VIII ergab den gewünschten Komplex als hellbraunen Feststoff (13.7 mg, 95 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3):

δ = 7.07 (s, 1 H), 6.35 (dd, J = 4.0, 7.2 Hz, 1 H), 6.28 (dd, J = 7.0, 3.9 Hz, 1 H), 5.35 (dd, J = 13.0, 9.3 Hz, 1 H), 4.13 (s, 3 H), 3.45-2.96 ppm (m, 7 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 185.8 (d, J = 54.4 Hz), 183.2 (d, J = 73.7 Hz), 167.2 (d, J = 47.2 Hz), 148.6 (m), 148.3 (m), 145.7 (m), 145.2 (m), 136.7, 136.4, 127.8, 125.7, 119.9, 118.3 (t, J = 19.6 Hz), 117.6 (t, J = 20.1 Hz), 113.6, 41.0, 35.2, 29.8, 21.6, 21.2 ppm; ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -137.7, -138.8, -144.1, -145.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2073, 2004, 1475, 1267, 1196, 1067, 990, 949, 893, 847, 801, 779, 665 cm^{-1} ; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]: 493.0034; gef.: 493.0041; Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Rh}$: C 45.44, H 2.67, N 5.30; gef.: C 45.40, H 2.63, N 5.24.

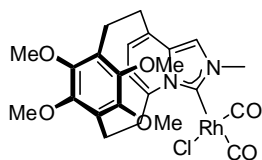
Rhodiumkomplex 155: Eine Suspension aus Verbindung **110** (15 mg, 0.04 mmol) in THF



(0.5 ml) wurde mit MeI (13 μ L, 0.21 mmol) versetzt und für 18 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Pentan (3 mL) versetzt, wodurch das gewünschte Produkt als hellbrauner Feststoff aus der Lösung ausfiel. Nach

Waschen mit Pentan (2 x 1 mL) und Trocknen am Hochvakuum erhielt man einen hellbraunen Feststoff, welcher in CH₂Cl₂ (1 mL) aufgenommen wurde, mit Ag₂O (5.0 mg, 20 μ mol) versetzt und unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 3 h gerührt wurde. Nach Zugabe von [RhCl(cod)]₂ (9.8 mg, 20 μ mol) wurde für 15 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch ein Celite[®]-Polster filtriert, das mit MeOH gewaschen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (MeOH/CH₂Cl₂ = 1:50) gereinigt und der gewünschte Komplex als gelber Feststoff erhalten (10 mg, 80 % über 2 Stufen). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.82 (s, 1 H), 6.19 (s, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 6.12 (d, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 5.78 (dd, *J* = 12.6, 8.7 Hz, 1 H), 5.02 (s, 2 H), 4.38 (s, 3 H), 3.96-3.88 (m, 1 H), 3.80 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 3.63 (s, 3 H), 3.60 (s, 3 H), 3.40-3.26 (m, 1 H), 3.10-2.92 (m, 3 H), 2.90-2.74 (m, 3 H), 2.67-2.60 (m, 1 H), 2.58-2.44 (m, 1 H), 2.41-2.17 (m, 3 H), 2.09-1.93 (m, 1 H), 1.90-1.71 ppm (m, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 171.7 (d, *J* = 53.0 Hz), 150.4, 149.4, 148.5, 148.3, 136.4, 136.3, 127.0, 125.1, 125.0, 122.7, 117.9, 111.6, 96.5 (d, *J* = 7.3 Hz), 95.8 (d, *J* = 7.2 Hz), 69.0 (d, *J* = 14.6 Hz), 67.8 (d, *J* = 14.8 Hz), 62.9, 62.2, 61.7, 61.2, 39.1, 34.2, 33.5, 31.5, 29.5, 28.3, 27.9, 23.7, 23.1 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2930, 2826, 1460, 1402, 1244, 1074, 1035, 987, 813 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 628 (100) [M⁺], 592 (25), 562 (11), 482 (15), 419 (50), 385 (44), 369 (21), 260 (68), 224 (17), 159 (69); Elementaranalyse ber. (%) für C₃₀H₃₈ClN₂O₄Rh: C 57.29, H 6.09, N 4.45; gef.: C 57.20, H 6.02, N 4.38.

Rhodiumkomplex 163: Umsetzung von Komplex **155** (6.4 mg, 11 μ mol) gemäß der

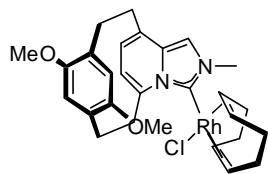


repräsentativen Arbeitsvorschrift VIII ergab die Titelverbindung als

hellgelben Feststoff (5 mg, 72 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.85 (s, 1 H), 6.20 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 6.16 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H), 4.97 (dd, *J* = 13.1, 9.3 Hz, 1 H), 4.04 (s, 3 H), 3.65 (s, 3 H), 3.64 (s, 3 H), 3.52 (s, 3 H), 3.41 (s, 3 H), 3.33-3.04 (m, 2H), 3.03-2.76 ppm (m, 5 H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 185.3 (d, *J* = 55.7 Hz), 183.5 (d, *J* = 75.1 Hz), 164.8 (d, *J* = 48.2 Hz), 149.5, 149.3, 136.1, 135.8, 127.2, 126.7, 126.0, 125.0, 124.7, 123.9, 119.5, 112.8, 62.8, 62.7, 62.0, 61.6, 40.1, 35.2, 29.3, 23.6,

21.7 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2072, 1989, 1459, 1404, 1256, 1245, 1078, 1038, 989, 798, 783 cm^{-1} ; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{Rh}$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]: 541.0833; gef.: 541.0839.

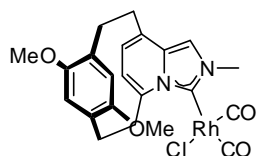
Rhodiumkomplex 154: Eine Suspension aus Verbindung **136** (40.8 mg, 91 μmol) in CH_2Cl_2



(1.5 mL) wurde mit Ag_2O (16 mg, 67 μmol) versetzt und die Suspension unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Nach Zugabe von $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (30 mg, 61 μmol) wurde für weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch

ein Celite®-Polster filtriert, das mit MeOH gewaschen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 20:1) gereinigt und der gewünschte Komplex als gelber Feststoff erhalten (38.9 mg, 76 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Diffusion von Et_2O in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 . Es bildeten sich gelbe Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.79 (s, 1 H), 6.14 (d, J = 7.1 Hz, 1 H), 6.10 (s, 1 H), 5.97 (ddd, J = 13.6, 9.7, 3.8 Hz, 1 H), 5.91 (d, J = 7.1 Hz, 1 H), 5.72 (s, 1 H), 5.14-5.00 (m, 2 H), 4.37 (s, 3 H), 3.93 (ddd, J = 13.1, 9.5, 4.1 Hz, 1 H), 3.71 (s, 3 H), 3.43-3.26 (m, 5 H), 3.02-2.86 (m, 2 H), 2.77 (ddd, J = 13.0, 10.1, 2.7 Hz, 1 H), 2.69-2.46 (m, 4 H), 2.36-2.19 (m, 3 H), 2.05-1.95 (m, 1 H), 1.88-1.66 ppm (m, 3 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 174.8 (d, J = 52.7 Hz), 152.3, 152.0, 138.1, 137.1, 128.5, 126.7, 126.3, 124.3, 119.9, 117.9, 114.3, 110.1, 97.6 (d, J = 7.6 Hz), 96.7 (d, J = 7.6 Hz), 69.3 (d, J = 14.6 Hz), 68.2 (d, J = 14.6 Hz), 55.7, 54.0, 39.7, 35.1, 33.9, 31.8, 30.1, 29.8, 29.4, 28.3, 27.8 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2927, 2826, 1503, 1462, 1401, 1296, 1206, 1044, 951, 860, 814, 787, 727, 707, 663 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 568 (77) [M^+], 532 (57), 462 (4), 422 (34), 409 (27), 393 (6), 359 (44), 325 (54), 260 (100), 231 (13), 205 (4), 159 (69), 91 (12), 52 (3); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]: 533.1670; gef.: 533.1668.

Rhodiumkomplex 164: Durch eine Lösung von Komplex **154** (10 mg, 18 μmol) in CH_2Cl_2

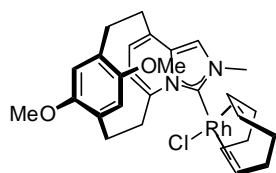


(2 mL) wurde für 10 min CO-Gas geleitet. Anschließend wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mit Pentan (2 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der gewünschte Komplex wurde als hellgelber Feststoff erhalten (5.1 mg, 56 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.94 (s, 1 H), 6.28 (d, J = 7.0 Hz, 1 H), 6.01 (d, J = 6.9 Hz, 1 H), 6.00 (s, 1 H), 5.79 (s, 1 H), 5.32 (ddd, J = 13.9, 10.3, 2.6 Hz, 1 H), 4.17 (s, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 3.62

(ddd, $J = 13.3, 10.1, 5.1$ Hz, 1 H), 3.42 (ddd, $J = 13.0, 10.4, 2.7$ Hz, 1 H), 3.35 (s, 3 H), 3.18 (ddd, $J = 14.1, 11.0, 5.0$ Hz, 1 H), 2.99 (ddd, $J = 13.3, 10.4, 5.4$ Hz, 1 H), 2.88 (ddd, $J = 13.0, 10.4, 2.6$ Hz, 1 H), 2.73 (ddd, $J = 13.2, 10.9, 2.3$ Hz, 1 H), 2.63 ppm (ddd, $J = 13.0, 10.2, 5.4$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 185.8$ (d, $J = 54.6$ Hz), 183.2 (d, $J = 75.3$ Hz), 167.7 (d, $J = 44.8$ Hz), 152.8, 152.0, 138.1, 136.3, 128.3, 126.6, 126.5, 125.2, 120.9, 116.7, 116.4, 111.0, 56.2, 55.2, 40.4, 36.1, 30.1, 29.5, 26.3 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2930, 2071, 1991, 1500, 1452, 1398, 1301, 1211, 1045, 793, 661$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 481 (19) $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 323 (100), 159 (10); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Rh}$ $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$: 481.0622; gef.: 481.0609.

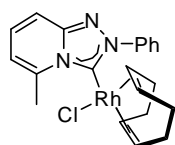
Rhodiumkomplex 156: Eine Lösung von Verbindung **124** (22 mg, 0.07 mmol) in THF



(0.5 mL) wurde mit MeI (27 μL , 0.42 mmol) versetzt und für 18 h auf 60 $^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit Et_2O (3 mL) versetzt, wodurch das gewünschte Produkt als hellbrauner Feststoff aus der Lösung ausfiel. Nach Waschen mit Pentan (2 x 5 mL) und Trocknen am Hochvakuum erhielt man einen hellbraunen Feststoff, welcher in CH_2Cl_2 (1 mL) aufgenommen wurde, mit Ag_2O (10 mg, 0.04 mmol) versetzt und unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 3 h gerührt wurde. Nach Zugabe von $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (19.6 mg, 0.04 mmol) wurde für weitere 15 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch ein Celite[®]-Polster filtriert, das mit MeOH gewaschen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer eingeeengt. Anschließend wurde der Rückstand mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 50:1$) gereinigt und der gewünschte Komplex als gelber Feststoff erhalten (10 mg, 60 % über 2 Stufen). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Diffusion von Et_2O in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 . Es bildeten sich gelbe Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.83$ (s, 1 H), 6.32 (s, 1 H), 6.12-6.05 (m, 1 H), 6.04 (d, $J = 7.1$ Hz, 1 H), 5.96 (s, 1 H), 5.94 (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H), 5.09-5.05 (m, 2 H), 4.42 (s, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 3.55 (ddd, $J = 11.3, 10.5, 4.8$ Hz, 1 H), 3.44 (ddd, $J = 13.1, 10.1, 3.1$ Hz, 1 H), 3.38-3.22 (m, 5 H), 3.07 (ddd, $J = 10.5, 7.3, 3.1$ Hz, 1 H), 3.00-2.92 (m, 2 H), 2.79 (ddd, $J = 13.4, 10.7, 2.8$ Hz, 1 H), 2.59 (ddd, $J = 12.9, 10.8, 4.4$ Hz, 1 H), 2.54-2.44 (m, 1 H), 2.41-2.26 (m, 3 H), 2.03-1.94 (m, 1 H), 1.92-1.72 ppm (m, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.1$ (d, $J = 51.3$ Hz), 152.7, 152.4, 137.8, 136.3, 128.3, 128.1, 125.1, 124.9, 117.5, 117.0, 113.7, 112.7, 97.7 (d, $J = 7.6$ Hz), 96.2 (d, $J = 7.1$ Hz), 69.1 (d, $J = 14.7$ Hz), 67.7 (d, $J = 15.3$ Hz), 55.4, 54.7, 39.9, 33.8, 33.6, 32.1, 30.1, 29.6, 28.5, 28.3, 28.1 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2935, 2827, 1501, 1450, 1398, 1324, 1304, 1268, 1210, 1148, 1085, 1043, 995,$

960, 915, 872, 790, 726 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 568 (100) $[\text{M}^+]$, 532 (57), 462 (4), 422 (26), 409 (18), 393 (4), 359 (46), 325 (46), 295 (6), 260 (84), 231 (8), 205 (3), 159 (50), 135 (3), 91 (4), 67 (1); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}$ $[\text{M}^+-\text{Cl}]$: 533.1672; gef.: 533.1670.

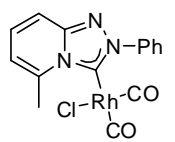
Rhodiumkomplex 160: Eine Lösung von 5-Methyl-2-phenyl[1,2,4]triazolo[4,3-*a*]



pyridiniumtetrafluoroborat¹¹ **159** (40.0 mg, 130 μmol) und $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (33 mg, 65 μmol) in THF (1.0 mL) wurde mit NEt_3 (21 μl , 143 μmol) versetzt und die Suspension bei Raumtemperatur für 4 h gerührt. Die

Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/ CH_2Cl_2 = 1:1 \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ = 100:1) gereinigt. Der gewünschte Komplex wurde als gelber Feststoff erhalten (47 mg, 79 %). Smp.: Zersetzung bei 220 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.76-8.66 (m, 2 H), 7.67-7.61 (m, 2 H), 7.60-7.54 (m, 1 H), 7.41 (d, J = 9.4 Hz, 1 H), 7.29 (dd, J = 9.3, 6.7 Hz, 1 H), 6.68 (dt, J = 6.7, 1.1 Hz, 1 H), 5.19-5.11 (m, 1 H), 5.03-4.95 (m, 1 H), 3.91 (s, 3 H), 3.20-3.13 (m, 1 H), 2.69-2.61 (m, 1 H), 2.42-2.27 (m, 2 H), 2.20-2.08 (m, 1 H), 1.92-1.71 (m, 3 H), 1.58-1.49 ppm (m, 2 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 179.2 (d, J = 51.7 Hz), 150.6, 142.0, 140.9, 131.5, 129.5, 129.1, 126.1, 114.4, 113.3, 98.3 (d, J = 8.1 Hz), 96.6 (d, J = 7.1 Hz), 71.4 (d, J = 14.9 Hz), 68.6 (d, J = 13.9 Hz), 33.2, 32.3, 29.2, 29.2, 24.1 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3002, 2973, 2933, 2904, 2874, 2825, 1651, 1541, 1495, 1412, 1337, 1276, 1251, 1144, 1090, 1076, 987, 964, 865, 796, 764, 743, 697, 658 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 455 (44) $[\text{M}^+]$, 419 (14), 311 (59), 210 (100), 181 (5), 103 (8); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{Rh}$ $[\text{M}^+]$: 455.0629; gef.: 455.0626. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹

Rhodiumkomplex 167: Durch eine Lösung von Komplex **160** (24 mg, 53 μmol) in THF

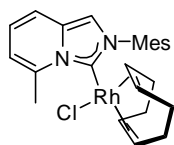


(2 mL) wurde für 60 min CO-Gas geleitet. Nachdem die Farbe der Lösung von gelb nach hellgelb gewechselt hatte, wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mit Pentan (2 x 2 mL)

gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der gewünschte Komplex wurde als hellgelber Feststoff erhalten (21.3 mg, 76 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.19-8.14 (m, 2 H), 7.64-7.56 (m, 4 H), 7.43 (dd, J = 9.3, 6.8 Hz, 1 H), 6.80 (dt, J = 6.8, 1.0 Hz, 1 H), 3.41 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 186.0 (d, J = 57.1 Hz), 182.4 (d, J = 74.0 Hz), 170.2 (d, J = 43.6 Hz), 150.9, 141.4, 140.1, 132.2, 130.4, 129.5, 126.7, 115.6, 113.6, 25.0 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2078, 2004, 1649, 1594, 1538, 1497, 1419, 1385, 1341, 1289, 1151,

1094, 996, 965, 914, 792, 762, 743, 694, 687, 659 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 425.9 (34) $[\text{M}^+ + \text{Na}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{RhNa}$ $[\text{M}^+ + \text{Na}]$: 425.9487; gef.: 425.9486. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹

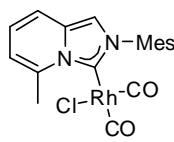
Rhodiumkomplex 158: Eine Lösung von 2-Mesityl-5-methylimidazo[1,5-*a*]pyridinium-



chlorid **157** (50.0 mg, 174 μmol) in CH_2Cl_2 (3.0 mL) wurde mit Ag_2O (20.2 mg, 0.087 mmol) versetzt und die Suspension unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Nach Zugabe von $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (43.0 mg,

0.087 mmol) wurde für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Anschließend wurde der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 2:1) gereinigt und der gewünschte Komplex als gelber Feststoff erhalten (48.5 mg, 56 %). Smp.: Zersetzung bei 195 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.23-7.15 (m, 3 H), 6.98 (s, 1 H), 6.74 (dd, J = 9.2, 6.6 Hz, 1 H), 6.41 (d, J = 6.3 Hz, 1 H), 4.74 (t, J = 7.6, 1 H), 4.64 (dd, J = 14.4, 7.9 Hz, 1 H), 3.87 (s, 3 H), 3.71-3.62 (m, 1 H), 3.09-2.98 (m, 1 H), 2.47-2.38 (m, 7 H), 2.16-2.06 (m, 1 H), 2.00-1.88 (m, 2 H), 1.82-1.73 (m, 4 H), 1.61-1.49 (m, 1 H), 1.40-1.33 ppm (m, 2 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 172.9 (d, J = 52.4 Hz), 139.6, 139.3, 138.2, 137.5, 135.0, 134.0, 130.1, 128.5, 122.9, 116.1, 114.9, 113.5, 96.3 (d, J = 7.9 Hz), 93.1 (d, J = 8.0 Hz), 69.7 (d, J = 14.2 Hz), 68.3 (d, J = 14.2 Hz), 34.9, 31.0, 30.4, 27.7, 24.6, 21.4, 20.2, 18.0 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2911, 2870, 2823, 1658, 1546, 1487, 1356, 1326, 1307, 1194, 1150, 963, 845, 775, 711, 676 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 496 (24) $[\text{M}^+]$, 350 (25), 251 (100), 158 (2); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{Rh}$ $[\text{M}^+]$: 496.1146; gef.: 496.1150.

Rhodiumkomplex 166: Durch eine Lösung von Komplex **158** (20 mg, 0.04 mmol) in THF



(2 mL) wurde für 10 min CO-Gas geleitet. Nachdem die Farbe der Lösung von gelb nach hellgelb gewechselt hatte, wurde die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand mit Pentan (2 x 2 mL) ge-

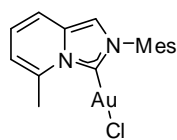
waschen und am Hochvakuum getrocknet. Der gewünschte Komplex wurde als hellgelber Feststoff erhalten (11.1 mg, 62 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.39 (s, 1 H), 7.34 (d, J = 9.4 Hz, 1 H), 7.05 (s, 2 H), 6.89 (dd, J = 9.2, 6.6 Hz, 1 H), 6.53 (d, J = 6.6 Hz, 1 H), 3.31 (s, 3 H), 2.40 (s, 3 H), 2.14 (s, 3 H), 1.92 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 186.4 (d, J = 58.7 Hz), 183.3 (d, J = 74.3 Hz), 165.3 (d, J = 45.3 Hz), 140.3, 138.1, 137.4, 136.5, 134.5, 134.4, 129.9, 129.3, 123.6, 116.4, 114.9, 114.8, 25.3, 21.5, 19.1, 17.9 ppm; IR

(Film) $\tilde{\nu}$ = 2920, 2067, 1984, 1656, 1366, 1194, 1157, 1068, 1034, 779, 685 cm^{-1} ; MS (ED): m/z (%): 444 (9) [M^+], 416 (27), 352 (100), 249 (19), 233 (5), 218 (5), 176 (7), 158 (10), 115 (4), 43 (6), 28 (20); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}$ [M^+-Cl]: 409.0418; gef.: 409.0413.

5.3 Studien zur homogenen Gold(I)-Katalyse

5.3.1 Darstellung der Gold(I)-Katalysatoren des Typs $[\text{Au}(\text{L})\text{Cl}]$

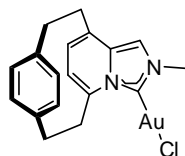
Goldkomplex 220: Eine Suspension aus 2-Mesityl-5-methylimidazo[1,5-*a*]pyridiniumchlorid



157 (100 mg, 350 μmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) wurde mit Ag_2O (40.4 mg, 175 μmol) versetzt und das Gemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 4 h gerührt. Nach Zugabe von $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (103 mg,

350 μmol) wurde für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionsmischung durch ein Kieselgel-Polster filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der gewünschte Komplex wurde als weißer Feststoff erhalten (168 mg, 99 %). Smp.: Zersetzung bei 230 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.42 (d, J = 9.2 Hz, 1 H), 7.37 (s, 1 H), 7.07 (s, 2 H), 6.96 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.59 (dd, J = 6.5, 1.0 Hz, 1 H), 3.28 (s, 3 H), 2.39 (s, 3 H), 2.00 ppm (s, 6 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 162.5, 140.6, 137.1, 137.0, 135.2, 132.6, 129.8, 123.7, 116.9, 116.0, 113.6, 24.0, 21.6, 18.1 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3137, 2921, 1655, 1546, 1490, 1420, 1373, 1321, 1287, 1198, 1154, 1071, 1034, 860, 793, 780, 714, 686 cm^{-1} ; MS (ED): m/z (%): 482 (61) [M^+], 446 (44), 249 (100), 233 (11), 158 (16), 124 (21), 77 (7), 65 (4), 51 (2), 39 (3); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{AuNa}$ [M^++Na]: 505.0716; gef.: 505.0721.

Goldkomplex 221: Eine Suspension aus [2](1,4)Benzeno[2](5,8)-2-methylimidazo[1,5-*a*]pyridiniumphanioidid **111** (23 mg, 60 μmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) wurde mit

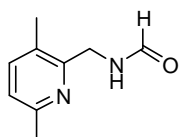


Ag_2O (6.9 mg, 30 μmol) versetzt und das Gemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 4 h gerührt. Nach Zugabe von $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (17.6 mg,

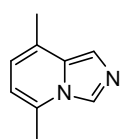
0.06 mmol) wurde für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch ein Kieselgel-Polster filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der gewünschte Komplex wurde als weißer Feststoff erhalten (29.5 mg, 99 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Diffusion von Et_2O in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 . Es bildeten sich farblose Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu

entnehmen. Smp.: Zersetzung bei 124 °C. ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.05 (s, 1 H), 6.65 (dd, J = 7.9, 1.7 Hz, 1 H), 6.63 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1 H), 6.25 (d, J = 7.0 Hz, 1 H), 6.14 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1 H), 6.08 (d, J = 6.9 Hz, 1 H), 6.04 (dd, J = 7.9, 1.6 Hz, 1 H), 4.96 (dd, J = 14.3, 9.9 Hz, 1 H), 4.10 (s, 3 H), 3.35 (ddd, J = 13.3, 9.9, 6.9 Hz, 1 H), 3.16 (dd, J = 13.3, 10.7 Hz, 1 H), 3.10-2.89 ppm (m, 5 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): δ = 162.0, 137.2, 137.2, 136.4, 136.4, 132.0, 131.7, 129.3, 127.5, 127.2, 124.6, 122.0, 113.1, 40.6, 35.1, 33.8, 32.9, 31.2 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3113, 2922, 2851, 1641, 1536, 1499, 1429, 1410, 1378, 1306, 1262, 1189, 1096, 1047, 1025, 943, 878, 807, 722 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 494 (22) [M^+], 458 (16), 355 (9), 324 (3), 262 (7), 221 (1), 157 (3), 130 (4), 104 (100), 78 (6), 51 (2); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{AuNa}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$]: 517.0716; gef. 517.0724.

***N*-((3,6-Dimethylpyridin-2-yl)methyl)formamid (224):** Eine Lösung von 2-Cyano-3,6-dimethylpyridin **127** (470 mg, 3.60 mmol) in Essigsäure (60 mL) wurde in einem Autoklaven mit Pd/C (10 % w/w, 313 mg) versetzt und unter einer Atmosphäre von H_2 (10 bar) bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Nach dem Entspannen des Autoklaven wurde die Reaktionsmischung durch ein Celite[®]-Polster filtriert und dieses mit heißer Essigsäure (3 x 10 mL) nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingengt und der Rückstand in Methylformiat (20 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von NEt_3 (0.93 mL, 7.2 mmol) wurde die Reaktionsmischung für 2 h auf 65 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (EtOAc) gereinigt. Das gewünschte Formamid **224** wurde als gelber Feststoff erhalten (531 mg, 91 %). Smp.: 69-72 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.38 (bs, 1 H), 7.68 (bs, 1 H), 7.37 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.99 (d, J = 7.4 Hz, 1 H), 4.49 (d, J = 4.4 Hz, 2 H), 2.51 (s, 3 H), 2.24 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 161.1, 154.5, 151.4, 138.3, 127.3, 121.7, 40.4, 23.8, 16.9 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3287, 3053, 2923, 2887, 1639, 1594, 1577, 1537, 1465, 1385, 1232, 1117, 1036, 1011, 971, 917, 840, 815, 758, 705, 678 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 164 (75) [M^+], 147 (3), 135 (100), 120 (28), 108 (21), 92 (5), 77 (22), 65 (8), 51 (12), 41 (9), 39 (20), 30 (24), 27 (13); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ [M^+]: 164.0950; gef.: 164.0949; Elementaranalyse ber. (%) für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$: C 65.83, H 7.37, N 17.06; gef.: C 65.87, H 7.35, N 16.98.

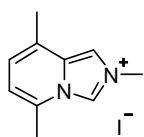


5,8-Dimethylimidazo[1,5-*a*]pyridin (225): Umsetzung von *N*-(3,6-Dimethyl-pyridin-2-



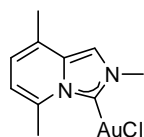
yl)methyl)formamid **224** (500 mg, 3.05 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift V ergab die gewünschte Verbindung als gelben Feststoff (350 mg, 75 %). Smp.: 55-57 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.02 (s, 1 H), 7.47 (s, 1 H), 6.47 (d, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 6.31 (d, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 2.53 (s, 3 H), 2.42 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 132.1, 128.5, 125.8, 125.6, 119.6, 118.1, 111.6, 17.8, 17.6 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3137, 2919, 1637, 1563, 1527, 1446, 1394, 1355, 1299, 1262, 1227, 1119, 1064, 1044, 915, 825, 786, 752, 711 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 146 (100) [M⁺], 131 (6), 119 (16), 104 (9), 91 (12), 77 (8), 65 (7), 58 (3), 51 (13), 39 (13), 27 (7); HRMS (EI): ber. für C₉H₁₀N₂ [M⁺]: 146.0844; gef.: 146.0845; Elementaranalyse ber. (%) für C₉H₁₀N₂: C 73.94, H 6.89, N 19.16; gef.: C 73.86, H 6.91, N 19.07.

2,5,8-Trimethylimidazo[1,5-*a*]pyridin-2-ium-iodid (218): Umsetzung von 5,8-Dimethyl-



imidazo[1,5-*a*]pyridin **225** (28.5 mg, 0.20 mmol) gemäß der repräsentativen Arbeitsvorschrift VI ergab die Titelverbindung als gelben Feststoff (44 mg, 78 %). Smp.: Zersetzung bei 170 °C. ¹H NMR (400 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 9.78 (d, *J* = 1.0 Hz, 1 H), 8.38 (d, *J* = 1.5 Hz, 1 H), 7.06 (dd, *J* = 6.9, 1.1 Hz, 1 H), 6.98 (dd, *J* = 6.9, 1.0 Hz, 1 H), 4.17 (s, 3 H), 2.60 (s, 3H), 2.43 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 131.0, 130.3, 126.1, 125.0, 123.3, 116.0, 114.2, 37.0, 17.1, 16.7 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3029, 2985, 1651, 1548, 1530, 1443, 1400, 1348, 1324, 1305, 1268, 1236, 1186, 1129, 1090, 1061, 1030, 849, 823 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 161 (100) [M⁺-I].

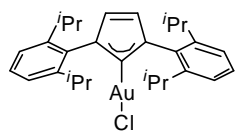
Goldkomplex 222: Eine Suspension aus 2,5,8-Trimethylimidazo[1,5-*a*]pyridin-2-iumiodid



218 (31 mg, 108 μmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) wurde mit Ag₂O (124 mg, 54.0 mmol) versetzt und das Gemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 3 h gerührt. Nach Zugabe von AuCl(SMe₂) (32.0 mg, 108 μmol) wurde für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionsmischung durch ein Kieselgel-Polster filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der gewünschte Komplex wurde als weißer Feststoff erhalten. (21.1 mg, 50 %). Smp.: Zersetzung bei 120 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.37 (s, 1 H), 6.66 (dd, *J* = 6.6, 1.1 Hz, 1 H), 6.45 (dd, *J* = 6.7, 0.8 Hz, 1 H), 4.20 (s, 3 H), 3.18 (s, 3 H), 2.34 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 162.0, 134.1, 134.0, 126.1, 122.2, 115.9, 112.4, 41.3, 23.7, 17.8 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3101, 1651, 1462, 1418, 1365, 1292, 1203, 1099, 1034, 831, 778, 717 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 392 (70)

[M⁺], 356 (100), 159 (61), 145 (19), 132 (8), 117 (13), 106 (6), 91 (15), 77 (9), 65 (7), 51 (7), 39 (6); HRMS (EI): ber. für C₁₀H₁₂ClN₂AuNa [M⁺+Na]: 415.0247; gef.: 415.0250.

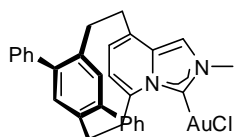
(1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden)gold(I)chlorid (223): Eine Lösung



von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazoliumchlorid **219** (0.20 g, 0.47 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL) wurde mit Ag₂O (76.7 mg, 0.33 mmol) versetzt und das Gemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für

3 h gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von AuCl(SMe₂) (139 mg, 0.47 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) wurde für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionsmischung durch ein Celite[®]-Polster filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (5 mL) aufgenommen, für 30 min stehen gelassen und anschließend erneut durch ein Celite[®]-Polster filtriert. Das Filtrat wurde bis auf 1 ml Lösungsmittel eingengt und mit Pentan (5 mL) versetzt, wobei der Komplex als weißer Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Der gewünschte Komplex wurde als weißer Feststoff erhalten (269.1 mg, 92 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.57 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.35 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H), 7.23 (s, 2 H), 2.56 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4 H), 1.33 (d, *J* = 7.1 Hz, 12 H), 1.23 (d, *J* = 7.1 Hz, 12 H) ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹²

Goldkomplex 226: Eine Lösung von Verbindung **148** (28 mg, 52 μmol) in CH₂Cl₂ (2 mL)

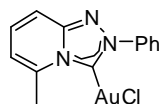


wurde mit Ag₂O (6.0 mg, 26 μmol) versetzt und das Gemisch unter Lichtausschluss zunächst bei Raumtemperatur für 2 h gerührt, anschließend bei 50 °C für weitere 2 h. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung durch einen Spritzenfilter (PTFE, 0.45 μm) filtriert, und das Filtrat mit einer Lösung aus AuCl(SMe₂) (15.3 mg, 51.9 μmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) versetzt und für weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch ein Celite[®]-Polster filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur eingengt. Der gewünschte Komplex wurde als weißer Feststoff erhalten (31 mg, 91 %). Smp.: Zersetzung bei 150 °C. [α]_D²⁰ = -188.9 (c = 0.530, CH₂Cl₂). ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.53-7.49 (m, 4 H), 7.44-7.37 (m, 4 H), 7.21 (s, 1 H), 7.11-7.07 (m, 2 H), 7.03 (s, 1 H), 6.85 (s, 1 H), 6.41 (d, *J* = 6.8 Hz, 1 H), 6.29 (d, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 4.79 (dd, *J* = 14.3, 9.2 Hz, 1 H), 3.95 (s, 3 H), 3.81 (ddd, *J* = 14.0, 9.2, 7.4 Hz, 1 H), 3.60 (ddd, *J* = 13.7, 10.7, 3.9 Hz, 1 H), 3.33 (ddd, *J* = 14.2, 10.0, 7.4 Hz, 1 H), 3.26 (ddd, *J* = 14.2, 10.0, 7.4 Hz, 1 H), 3.05 (ddd, *J* = 13.7, 10.3, 4.4 Hz, 1 H), 2.86 (ddd, *J* = 13.7, 10.3, 3.9 Hz, 1 H),

2.64 (ddd, $J = 13.9, 10.7, 4.3$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 163.9, 140.7, 140.2, 138.4, 138.3, 136.6, 136.0, 134.8, 134.8, 133.3, 130.3, 129.6, 129.3, 129.2, 128.8, 128.6, 127.8, 127.6, 125.4, 121.7, 111.4, 40.5, 36.2, 32.5, 30.8, 30.8$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2925, 1597, 1473, 1445, 1261, 1075, 1021, 869, 803, 762, 701, 659$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 681 (38) $[\text{M}^+\text{Cl}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Au}$ $[\text{M}^+\text{Cl}]$: 681.1144; gef. 681.1134.

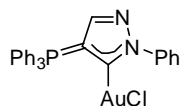
Goldkomplex 227: Verbindung **159** (127 mg, 0.43 mmol)¹¹ und $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (126 mg,



0.43 mmol) wurden in THF (4 mL) vorgelegt, mit NEt_3 (65 μl , 0.47 mmol) versetzt und das Gemisch für 1.5 h bei 22 °C gerührt. Anschließend wurde die

Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH_2Cl_2) gereinigt. Die gewünschte Verbindung wurde als gelber Feststoff erhalten (174 mg, 92 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 . Es bildeten sich farblose Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. Smp.: Zersetzung bei 250 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.08\text{--}8.03$ (m, 2 H), 7.67–7.59 (m, 4 H), 7.48 (dd, $J = 9.0, 6.8$ Hz, 1 H), 6.82 (dt, $J = 6.8, 1.1$ Hz, 1 H), 3.36 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 165.7, 149.8, 140.8, 139.1, 132.3, 130.7, 129.9, 125.7, 116.9, 114.1, 23.5$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3056, 2978, 1652, 1597, 1542, 1536, 1503, 1462, 1423, 1391, 1379, 1351, 1306, 1264, 1231, 1146, 1103, 1079, 1008, 965, 782, 767, 748, 739, 693, 680, 660$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 441 (33) $[\text{M}^+]$, 405 (72), 209 (100), 182 (11), 168 (22), 154 (2), 118 (14), 103 (8), 91 (15), 77 (29), 65 (14), 51 (12), 39 (8); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_3\text{AuNa}$ $[\text{M}^+\text{Na}]$: 464.0200; gef.: 464.0203.

Goldkomplex 229: Eine Lösung von Verbindung **228** (0.20 g, 0.41 mmol) in THF (4 mL)



wurde mit $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (130 mg, 0.44 mmol) versetzt und auf -78 °C gekühlt.

Nach Zugabe von KHMDs (89.5 mg, 0.43 mmol) wurde bei -78 °C für 1 h gerührt und langsam über 15 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in CH_2Cl_2 (2 mL) aufgenommen, die Suspension durch ein Celite[®]-Polster filtriert, das mit CH_2Cl_2 (5 x 1 mL) gewaschen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer eingeeengt und der gewünschte Komplex als grauer Feststoff erhalten (150 mg, 58%). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.23\text{--}8.19$ (m, 2 H), 7.93–7.85 (m, 8 H), 7.79–7.72 (m, 7 H), 7.65 (s, 1 H), 7.58–7.51 (m, 2 H), 7.49–7.43 ppm (m, 1 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 168.8$ (d, $J = 31.3$ Hz), 145.8 (d, $J = 18.8$ Hz), 144.3, 134.8 (d, $J = 10.7$ Hz), 134.8, 130.2 (d, $J = 14.1$ Hz), 129.1, 127.8, 124.4, 122.0 (d, $J =$

93.3 Hz), 101.9 ppm (d, $J = 127.3$ Hz); ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.13$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3093, 1595, 1492, 1481, 1468, 1450, 1435, 1349, 1330, 1207, 1162, 1109, 948, 771, 758, 749, 720, 710, 697, 687$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 675 (11) $[\text{M}^+\text{+K}]$, 659 (63) $[\text{M}^+\text{+Na}]$, 637 (15) $[\text{M}^+\text{+H}]$, 405 (23), 242 (100), 186 (12), 142 (25); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{AuPNa}$ $[\text{M}^+\text{+Na}]$: 659.0689; gef.: 659.06900.

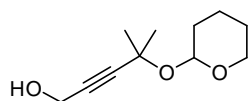
5.3.2 Darstellung der Substrate für die Gold(I)-Katalyse

Dimethyl-2-cinnamylmalonat (240): Eine Suspension von Natriumhydrid (487 mg, 20.3 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 0 °C mit Dimethylmalonat (5.83 mL, 50.7 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend mit Cinnamylbromid (4.00 g, 20.3 mmol) versetzt. Die entstandene Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und danach mit ges. NH_4Cl -Lösung (50 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (2 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl -Lösung (20 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Überschüssiges Dimethylmalonat wurde mittels Kugelrohrdestillation (130 °C, 0.02 bar) entfernt, der Rückstand durch Flash-Chromatographie (Hexan/ $\text{EtOAc} = 10:1$) gereinigt und die Titelverbindung als farbloses Öl erhalten (3.8 g, 75 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35\text{--}7.19$ (m, 5 H), 6.48 (d, $J = 15.7$ Hz, 1 H), 6.14 (dt, $J = 15.7, 7.2$ Hz, 1 H), 3.74 (s, 6 H), 3.54 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 2.81 ppm (dt, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 2 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.2, 136.9, 132.9, 128.4, 127.4, 126.2, 125.3, 52.5, 51.7, 32.2$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3026, 2954, 1732, 1494, 1435, 1335, 1264, 1227, 1199, 1150, 1025, 965, 744, 693$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 248 (34) $[\text{M}^+]$, 216 (6), 188 (41), 157 (14), 129 (100), 117 (50), 91 (12), 77 (6), 59 (5), 51 (4), 39 (3); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M}^+\text{+Na}]$: 271.0941; gef.: 271.0939. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.⁷⁰

2-(2-Methylbut-3-in-2-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (234): Eine Lösung von PPTS (1.38 g, 5.49 mmol) in CH_2Cl_2 (70 mL) wurde mit 2-Methyl-3-butin-2-ol (10.7 mL, 110 mmol) und 3,4-Dihydro-2H-pyran (20.0 mL, 219 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde in Et_2O (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (25 mL)

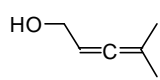
gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Vakuumdestillation (62–63 °C, 11 mbar) lieferte das gewünschte Produkt (16.6 g, 90 %) als farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.06 (dd, J = 5.4, 3.2 Hz, 1 H), 3.95 (ddd, J = 10.3, 5.9, 4.3 Hz, 1 H), 3.54–3.47 (m, 1 H), 2.43 (s, 1 H), 1.89–1.78 (m, 1 H), 1.76–1.66 (m, 1 H), 1.60–1.44 ppm (m, 10 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 96.1, 86.4, 71.8, 70.8, 63.3, 31.9, 30.6, 29.8, 25.3, 20.4 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3294, 2985, 2940, 2869, 1466, 1454, 1441, 1380, 1362, 1230, 1187, 1160, 1123, 1109, 1075, 1033, 1021, 985, 950, 925, 871, 858, 818 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 169 (<1) [M^+H], 107 (6), 101 (21), 85 (100), 67 (94), 56 (37), 41 (30); HRMS (CI): ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$ [M^+H]: 169.1229; gef.: 169.1227. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹³

4-Methyl-4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)pent-2-in-1-ol (235): Eine Lösung von 2-(2-



Methylbut-3-in-2-yloxy)tetrahydro-2H-pyran **234** (4.00 g, 23.8 mmol) in THF (50 mL) wurde auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 12.9 mL, 31.7 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei -78 °C gerührt, auf 0 °C erwärmt und dann mit Paraformaldehyd (931 mg, 47.6 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und mit konz. NH_4Cl -Lösung (25 mL) versetzt. Die organische Phase wurde mit H_2O (4 x 15 mL) und ges. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die gewünschte Verbindung wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (3.49 g, 74 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.08–5.02 (m, 1 H), 4.31–4.26 (m, 2 H), 3.98–3.90 (m, 1 H), 3.56–3.45 (m, 1 H), 1.95–1.64 (m, 4 H), 1.54–1.47 ppm (m, 9 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 95.8, 88.1, 82.2, 70.9, 63.1, 51.1, 31.9, 30.5, 29.9, 25.4, 20.2 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3414, 2982, 2939, 2867, 1440, 1380, 1361, 1248, 1159, 1123, 1109, 1073, 1058, 1021, 1007, 983, 943, 914, 903, 868, 853, 812 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 198 (<1) [M^+], 183 (3), 113 (13), 97 (46), 85 (100), 79 (18), 69 (38), 55 (16), 41 (73), 29 (15); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Na}$ [M^+Na]: 221.1148; gef.: 221.1147. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁴

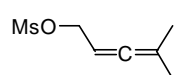
4-Methylpenta-2,3-dien-1-ol (236): Eine Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (667 mg,



25.3 mmol) in Et_2O (25 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und mit einer Lösung von Verbindung **235** (2.00 g, 10.1 mmol) in Et_2O (10 mL) versetzt. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und erneut auf 0 °C

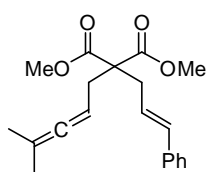
gekühlt. Anschließend wurde nacheinander mit H₂O (1.0 mL), wässriger NaOH-Lösung (1.0 mL) und mit H₂O (1.0 mL) versetzt, und durch ein Celite[®]-Polster filtriert, das mit Et₂O gewaschen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mittels Destillation (10 mbar, 55 °C,) gereinigt und die Titelverbindung als farbloses Öl erhalten (0.99 g, 66 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.22-5.16 (m, 1 H), 4.07 (d, *J* = 5.6 Hz, 2 H), 1.70 (d, *J* = 3.2 Hz, 6 H), 1.75-1.65 ppm (bs, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 200.5, 89.9, 65.8, 60.9, 20.6, 15.2 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3316, 2981, 2936, 2910, 2868, 1968, 1732, 1444, 1408, 1363, 1238, 1189, 1075, 1002, 934, 799 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 98 (11) [M⁺], 83 (46), 67 (56), 55 (31), 41 (100), 27 (19); HRMS (EI): ber. für C₆H₁₀O [M⁺]: 98.0732; gef.: 98.0733. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁵

4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat (237): Eine Lösung von 4-Methylpenta-2,3-dien-



1-ol **236** (874 mg, 8.91 mmol), DMAP (100 mg, 0.891 mmol) und NEt₃ (1.85 mL, 13.4 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und mit Methansulfonylchlorid (830 μL, 10.7 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt und dann mit Wasser (20 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Eis versetzt. Nach Zugabe von HCl (1 M, 15 mL) wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung (20 mL) und ges. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt (1.38 g, 87 %, gelbe Flüssigkeit) wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.21-5.13 (m, 1 H), 4.68 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 3.02 (s, 3 H), 1.72 ppm (d, *J* = 2.8 Hz, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 204.6, 98.2, 83.7, 69.5, 38.3, 31.5, 20.0 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2985, 2942, 2913, 2858, 1450, 1413, 1347, 1333, 1168, 909, 846, 790, 714 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 176 (17) [M⁺], 97 (55), 79 (92), 69 (39), 55 (33), 41 (100), 27 (15); HRMS (EI): ber. für C₇H₁₂O₃S [M⁺]: 176.0507; gef.: 176.0507. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁶

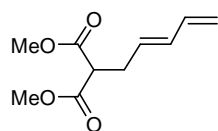
Dimethyl-2-cinnamyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat (202): Eine Suspension von



Natriumhydrid (138 mg, 5.75 mmol) in THF (50 mL) wurde bei 0 °C mit Dimethyl-2-cinnamylmalonat **240** (1.30 g, 5.24 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat **237** (1.19 g, 6.75 mmol) und

Natriumiodid (1.0 g, 6.7 mmol) hinzugefügt. Das entstandene Gemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und danach mit ges. NH₄Cl-Lösung (40 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 30 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die Mischung wurde am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 19:1) gereinigt und die Titelverbindung als farbloses Öl erhalten (1.44 g, 84 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.33-7.18 (m, 5 H), 6.44 (d, *J* = 15.5 Hz, 1 H), 6.03 (dt, *J* = 15.5, 7.7 Hz, 1 H), 4.85-4.78 (m, 1 H), 3.73 (s, 6 H), 2.85 (dd, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 2 H), 2.60 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 1.68 (s, 3 H), 1.67 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 203.8, 171.2, 137.1, 133.9, 128.5, 127.4, 126.2, 124.0, 95.2, 82.7, 58.2, 52.4, 36.0, 32.9, 20.5 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3027, 2980, 2951, 2909, 1731, 1436, 1286, 1275, 1243, 1197, 1175, 1095, 1078, 1033, 966, 865, 814, 740, 692 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 328 (12) [M⁺], 313 (5), 281 (11), 268 (25), 253 (34), 237 (15), 214 (45), 193 (29), 177 (100), 169 (14), 155 (19), 128 (24), 117 (90), 105 (17), 91 (59), 82 (26), 67 (19), 41 (26); HRMS (ESI): ber. für C₂₀H₂₄O₄Na [M⁺+Na]: 351.1567; gef.: 351.1571. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.⁷⁰

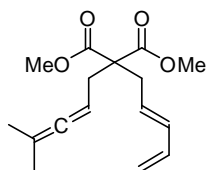
(*E*)-Dimethyl-2-(penta-2,4-dienyl)malonat (264): Eine Suspension von Natriumhydrid



(234 mg, 9.75 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 0 °C mit Dimethylmalonat **238** (1.23 mL, 10.7 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend (*E*)-5-

Chloropenta-1,3-dien **263** (1.00 g, 9.75 mmol) hinzugefügt. Die entstandene Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und danach ges. NH₄Cl-Lösung (50 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (2 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 15:1) gereinigt und die Titelverbindung als farbloses Öl erhalten (700 mg, 36 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.27 (dd, *J* = 17.0, 10.2 Hz, 1 H), 6.12 (dd, *J* = 14.9, 10.6 Hz, 1 H), 5.62 (dt, *J* = 14.7, 7.4 Hz, 1 H), 5.14 (d, *J* = 16.9 Hz, 1 H), 5.02 (d, *J* = 10.1 Hz, 1 H), 3.74 (s, 3 H), 3.74 (s, 3 H), 3.45 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 2.68 ppm (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 169.2, 136.5, 133.8, 129.3, 116.6, 52.6, 51.6, 31.8 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2955, 1732, 1435, 1342, 1263, 1227, 1194, 1145, 1005, 955, 903, 824, 699 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 198 (47) [M⁺], 138 (63), 123 (8), 107 (20), 79 (100), 67 (52), 59 (13), 41 (15), 27 (7); HRMS (EI): ber. für C₁₀H₁₄O₄ [M⁺]: 198.0892; gef.: 198.0894.

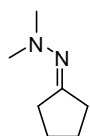
(E)-Dimethyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-2-(penta-2,4-dienyl)malonat (208): Eine



Suspension von Natriumhydrid (92 mg, 3.8 mmol) in THF (20 mL) wurde bei 0 °C mit (E)-Dimethyl-2-(penta-2,4-dienyl)malonat **264** (1.30 g, 5.24 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat **237**

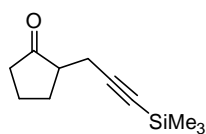
(0.8 g, 4.5 mmol) und Natriumiodid (0.68 g, 4.5 mmol) hinzugefügt. Das entstandene Gemisch wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt und danach ges. NH₄Cl-Lösung (15 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 15:1) gereinigt und die Titelverbindung als farbloses Öl erhalten (843 mg, 87 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.27 (dt, *J* = 16.9, 10.3 Hz, 1 H), 6.09 (dd, *J* = 15.0, 10.4 Hz, 1 H), 5.51 (dt, *J* = 15.2, 7.6 Hz, 1 H), 5.11 (d, *J* = 16.8 Hz, 1 H), 5.00 (d, *J* = 10.0 Hz, 1 H), 4.80-4.72 (m, 1 H), 3.71 (s, 6 H), 2.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 2.54 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 1.66 (s, 3 H), 1.65 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 203.8, 171.2, 136.7, 135.0, 128.0, 116.4, 95.2, 82.6, 58.1, 52.4, 35.5, 32.8, 20.5 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2979, 2953, 2910, 1732, 1436, 1283, 1243, 1198, 1161, 1076, 1004, 953, 902, 864, 814, 763, 692 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 278 (8) [M⁺], 218 (8), 177 (22), 159 (17), 117 (16), 91 (30), 82 (100), 67 (70), 59 (21), 41 (55); HRMS (ESI): ber. für C₁₆H₂₂O₄Na [M⁺+Na]: 301.1410; gef.: 301.1412. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁷

2-Cyclopentyliden-1,1-dimethylhydrazin (267): Cyclopentanon **265** (5.0 g, 59 mmol)



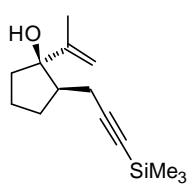
wurde mit *N,N*-Dimethylhydrazin **266** (6.00 ml, 78.9 mmol) versetzt und das Gemisch für 4 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Et₂O (150 mL) verdünnt, mit H₂O (2 x 50 mL) gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließende Destillation (95 °C, 130 mbar) ergab die Titelverbindung als farblose Flüssigkeit (6.10 g, 81 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.50 (s, 6 H), 2.41 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 2.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.83-1.68 ppm (m, 4 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 47.0, 33.6, 29.4, 24.9, 24.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3431, 2953, 2853, 2815, 2771, 1739, 1657, 1466, 1451, 1428, 1181, 1152, 1020, 970, 956, 850, 817, 732 cm⁻¹; MS (GC-EI): *m/z* (%): 126 (100) [M⁺], 111 (29), 82 (62), 67 (8), 55 (33), 43 (79), 28 (12); HRMS (EI): ber. für C₇H₁₄N₂ [M⁺]: 126.1157; gef.: 126.1155. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁸

2-(3-(Trimethylsilyl)prop-2-ynyl)cyclopentanon (269): Eine Lösung von Diisopropylamin



(2.00 mL, 14.2 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 0 °C tropfenweise mit *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 8.0 mL, 12.8 mmol) versetzt, 1 h bei 0 °C gerührt und auf -40 °C gekühlt. Zur Reaktionslösung wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 30 min eine Lösung, welche zuvor für 15 min über 4Å Molsieb getrocknet wurde, aus 2-Cyclopentyliden-1,1-dimethylhydrazin **267** (1.62 g, 12.8 mmol) in THF (20 mL) hinzugefügt und für 3 h bei -40 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung tropfenweise mit einer Lösung, welche zuvor für 15 min über 4Å Molsieb getrocknet wurde, aus (3-Iodprop-1-ynyl)trimethylsilan **268** (3.35 g, 14.1 mmol) in THF (20 mL) versetzt und für 18 h bei -40 °C gerührt. Zur Reaktionsmischung wurde H₂O (3 mL) gegeben und diese am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde in Et₂O (150 mL) aufgenommen, mit H₂O (2 x 50 mL) und ges. NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde in THF (70 mL) aufgenommen, mit wässriger Oxalsäurelösung (4.55 g in 25 mL H₂O, 50.5 mmol) versetzt und die Lösung für 6 h zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingengt, die wässrige Phase mit Et₂O (2 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit H₂O (2 x 50 mL) und ges. NaCl-Lösung (2 x 50 mL) gewaschen. Die organische Phasen wurde über Na₂SO₄ getrocknet, eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 15:1) gereinigt. Die gewünschte Verbindung wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (1.86 g, 75 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.59 (dd, *J* = 16.9, 4.0 Hz, 1 H), 2.40-2.21 (m, 4 H), 2.16-2.00 (m, 2 H), 1.87-1.73 (m, 2 H), 0.13 ppm (s, 9 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 218.9, 104.4, 85.9, 47.8, 38.2, 28.7, 20.5, 20.0, 0.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2898, 2175, 1742, 1640, 1406, 1340, 1307, 1249, 1154, 1043, 987, 970, 922, 891, 839, 759, 698 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 194 (7) [M⁺], 179 (100), 166 (17), 149 (18), 105 (8), 97 (8), 75 (43); HRMS (EI): ber. für C₁₁H₁₈OSi [M⁺]: 194.1127; gef.: 194.1125. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹¹⁹

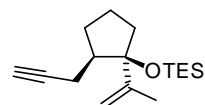
1-(Prop-1-en-2-yl)-2-(3-(trimethylsilyloxy)prop-2-ynyl)cyclopentanol (271): Wasserfreies



CeCl₃ (801 mg, 4.24 mmol) wurde in THF (25 mL) suspendiert, für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Gemisch dann auf -78 °C gekühlt. Zu dieser gekühlten Suspension wurde eine Isopropenylmagnesiumbromid-Lösung (0.162 M in THF, 20 mL, 3.24 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei -78 °C gerührt. Nach tropfenweiser Zugabe einer Lösung von Verbindung

269 (210 mg, 1.08 mmol) in THF (10 mL) wurde das Gemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. NH_4Cl -Lösung (30 mL) versetzt, die wässrige Phase mit MTBE extrahiert (3 x 100 mL), die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (Hexan/MTBE = 15:1) gereinigt und die gewünschte Verbindung als farbloses Öl erhalten (221 mg, 87 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.10 (dd, J = 1.5, 0.8 Hz, 1 H), 4.90 (t, J = 1.5 Hz, 1 H), 2.33-2.18 (m, 2 H), 2.17-2.07 (m, 1 H), 2.02-1.90 (m, 2 H), 1.89-1.80 (m, 1 H), 1.78 (d, J = 0.8 Hz, 3 H), 1.73-1.57 (m, 4 H), 0.13 ppm (s, 9 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 148.2, 110.6, 106.5, 85.6, 84.4, 44.7, 39.4, 29.4, 21.3, 19.7, 18.6, 0.0 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3521, 2959, 2873, 2173, 1248, 1025, 899, 837, 758, 697 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 236 (4) [M^+], 221 (62), 207 (12), 193 (15), 179 (8), 163 (7), 145 (18), 131 (30), 107 (10), 91 (10), 79 (9), 73 (100), 69 (10), 59 (10), 41 (14), 29 (3); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{OSi}$ [M^+]: 236.1596; gef.: 236.1595.

Triethyl(1-(prop-1-en-2-yl)-2-(prop-2-ynyl)cyclopentyloxy)silan (214): Eine Lösung von

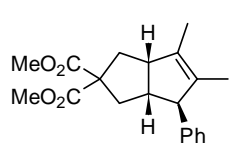


Verbindung **271** (216 mg, 0.91 mmol) in MeOH (7 mL) wurde mit K_2CO_3 (1.0 g, 7.3 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Et_2O (2 mL) verdünnt, mit ges. NH_4Cl -Lösung (10 mL) und NaCl -Lösung (10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst, die Lösung auf 0 °C gekühlt und mit 2,6-Lutidin (1.9 mL, 8.2 mmol) versetzt. Nach tropfenweiser Zugabe von TESOTf (2 mL, 3 mmol) wurde das Gemisch bei 0 °C für 1.5 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit ges. NaHCO_3 -Lösung versetzt, die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 10:1) gereinigt und die gewünschte Verbindung als farbloses Öl erhalten (185 mg, 73 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 4.99 (d, J = 1.5 Hz, 1 H), 4.89-4.87 (m, 1 H), 2.28 (ddd, J = 17.1, 3.3, 3.0 Hz, 1 H), 2.16-1.86 (m, 5 H), 1.83-1.69 (m, 5 H), 1.68-1.54 (m, 2 H), 0.94 (t, J = 8.0 Hz, 9 H), 0.61 ppm (q, J = 7.8 Hz, 6 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 148.6, 111.9, 87.0, 85.8, 68.1, 48.6, 37.5, 30.1, 22.3, 20.2, 18.3, 7.6, 7.1 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3313, 2954, 2912, 2876, 2118, 1641, 1457, 1237, 1165, 1121, 1084, 1051, 1007, 900, 721 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 278 (12) [M^+], 263 (14), 249 (92), 237 (18), 223 (14), 207 (11), 193 (19), 175 (6), 145 (20), 131 (7), 115 (32), 103 (100), 87 (48), 75 (71), 59 (31), 47 (15); HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{OSi}$ [M^+]: 278.2066; gef.: 278.2063.

5.3.3 Gold(I)-Katalyse

Repräsentative Arbeitsvorschrift IX für die [2+2]- bzw. [2+3]-Cycloaddition: Eine Lösung von AgSbF_6 (1.7 mg, 5.0 μmol) in CH_2Cl_2 (0.75 mL) wurde bei -5°C mit einer Lösung aus $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ **257** (2.5 mg, 5.0 μmol) in CH_2Cl_2 (0.75 mL) versetzt und das Gemisch für 5 min gerührt. Nach Zugabe einer Lösung aus Dimethyl 2-cinnamyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat **202** (33 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) wurde das Gemisch bis zum vollständigen Umsatz bei -5°C gerührt (Reaktionskontrolle per GC-MS-Analyse). Die Reaktionsmischung wurde mit NEt_3 (0.05 mL) versetzt, durch ein Kieselgel-Polster filtriert und dieses nochmals mit CH_2Cl_2 (2 x 2 mL) nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 10:1) gereinigt. Die Isomere **241,242** sowie **203** wurden als Mischung in Form eines farblosen Öls erhalten (27.4 mg, 83%). Das Verhältnis der Isomere wurde mittels ^1H NMR-Spektroskopie als **203:241:242** = 50:32:18 bestimmt. Die Mischung der Isomere **241, 242** konnte mittels HPLC (YMC Pack-ODS-A, 5 μm , MeCN/ H_2O = 60:40, 15.0 mL/min, 7.2 MPa, 308 K, UV, 220 nm: **241**: t_{R} = 23.8 min, **242**: t_{R} = 24.5 min) in die isomerenreinen Verbindungen aufgetrennt werden. Bei Verwendung eines chiralen Katalysators wurde der Enantiomerenüberschuss bei einem Produktgemisch aus **241 / 242** mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IC, \varnothing 4.6 mm, *n*-Heptan/*i*-Propanol = 99:1, 0.5 mL/min, 1.7 MPa, 298 K, DAD, 220 nm); 1. Enantiomer **241**: t_{R} = 26.77 min; 2. Enantiomer **241**: t_{R} = 30.45 min; 1. Enantiomer **242**: t_{R} = 28.49 min; 2. Enantiomer **242**: t_{R} = 46.38 min. Bei Verbindung **203** konnte der Enantiomerenüberschuss mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt werden (250 mm Chiralpak IA, 5 μm , No.: IA00CE-LH028, *n*Heptan/*i*-Propanol = 95:5, 1 mL/min, 4.8 MPa, 298 K, UV, 220 nm); 1. Enantiomer: t_{R} = 4.8 min; 2. Enantiomer: t_{R} = 5.6 min. Die Züchtung von Einkristallen von Verbindung **241** gelang durch Lösen des Komplexes in CH_2Cl_2 , wobei sich durch Abdampfen des Lösungsmittels bei 0°C farblose Kristalle bildeten. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

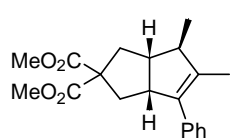
Dimethyl-4,5-dimethyl-6-phenyl-3,3a,6,6a-tetrahydropentalen-2,2(1H)-dicarboxylat



(241): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.26 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 7.17 (tt, J = 7.8, 1.4 Hz, 1 H), 7.05 (d, J = 7.0 Hz, 2 H), 3.69 (s, 3 H), 3.69 (s, 3 H), 3.37-3.29 (m, 2 H), 2.54 (tdd, J = 8.3, 7.2, 2.0 Hz, 1 H), 2.49 (ddd, J = 12.5, 8.8, 1.0 Hz, 1 H), 2.46 (ddd, J = 12.8, 8.4, 1.0 Hz, 1 H), 2.19 (dd, J = 12.8, 6.3 Hz, 1 H),

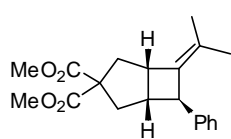
2.11 (dd, $J = 13.2, 4.8$ Hz, 1 H), 1.64 (s, 3 H), 1.37 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.6, 171.9, 146.1, 134.0, 133.6, 128.4, 127.3, 126.0, 63.5, 61.2, 53.7, 52.7, 52.4, 49.0, 41.8, 38.7, 12.6, 12.3$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3024, 2951, 2875, 1730, 1452, 1434, 1258, 1227, 1200, 1162, 1085, 1058, 753, 700$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 328 (26) [M^+], 297 (10), 268 (100), 253 (5), 236 (7), 221 (4), 209 (15), 193 (9), 169 (24), 145 (7), 115 (4), 77 (2), 59 (2); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$]: 351.1567; gef.: 351.1564.

Dimethyl 5,6-dimethyl-4-phenyl-3,3 α ,6,6 α -tetrahydropentalen-2,2(1H)-dicarboxylat



(242): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.33$ (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 2 H), 7.21 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 3.80-3.73 (m, 1 H), 3.72 (s, 3 H), 3.62 (s, 3 H), 2.50 (ddd, $J = 13.6, 8.7, 1.6$ Hz, 1 H), 2.49 (ddd, $J = 12.8, 8.2, 1.6$ Hz, 1 H), 2.51-2.44 (m, 1 H), 2.33 (dq, $J = 8.6, 2.0$ Hz, 1 H), 2.06 (dd, $J = 12.8, 9.0$ Hz, 1 H), 1.78 (dd, $J = 13.6, 6.0$ Hz, 1 H), 1.71 (dd, $J = 2.0, 0.9$ Hz, 3 H), 1.10 ppm (d, $J = 7.0$ Hz, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.8, 172.1, 138.2, 137.7, 136.9, 128.4, 128.0, 126.3, 61.5, 52.6, 52.4, 51.4, 50.9, 47.8, 40.7, 38.8, 19.8, 13.5$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2962, 1732, 1435, 1295, 1202, 1086, 1015, 864, 795, 700$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 328 (22) [M^+], 313 (2), 297 (9), 268 (100), 253 (6), 236 (7), 221 (4), 209 (17), 193 (10), 169 (23), 145 (8), 115 (4), 91 (7), 77 (2), 59 (2); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$]: 351.1567; gef.: 351.1570.

Dimethyl 6-phenyl-7-(propan-2-yliden)bicyclo[3.2.0]heptan-3,3-dicarboxylat (203):



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32$ -7.25 (m, 2 H), 7.20-7.14 (m, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 3.71 (s, 3 H), 3.70-3.67 (m, 1 H), 3.62-3.55 (m, 1 H), 2.77 (dd, $J = 13.8, 1.6$ Hz, 1 H), 2.71 (d, $J = 13.4$ Hz, 1 H), 2.63-2.57 (m, 1 H), 2.34 (dd, $J = 13.3, 7.7$ Hz, 1 H), 2.22 (dd, $J = 13.7, 8.8$ Hz, 1 H), 1.60 (s, 3 H), 1.29 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.8, 172.0, 144.9, 134.0, 129.2, 128.4, 127.0, 125.7, 62.6, 52.8, 52.4, 51.8, 44.6, 44.4, 40.1, 39.0, 18.8, 18.8$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2951, 2909, 1731, 1433, 1248, 1204, 1173, 1158, 1094, 1063, 1027, 1002, 869, 756, 718, 699$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 328 (94) [M^+], 313 (37), 296 (24), 268 (100), 253 (58), 236 (10), 225 (20), 209 (39), 193 (35), 177 (14), 169 (79), 145 (95), 129 (99), 117 (45), 91 (43), 77 (13), 59 (21), 41 (14); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Na}$ [$\text{M}^+ + \text{Na}$]: 351.1567; gef.: 351.1569. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.⁷⁰

Repräsentative Arbeitsvorschrift X für die [4+2]- bzw. [4+3]-Cycloaddition: Eine Lösung von AgSbF_6 (1.5 mg, 4.5 μmol) in CH_2Cl_2 (0.75 mL) wurde bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Lösung aus $[\text{IPrAuCl}]$ **223** (2.8 mg, 4.5 μmol) in CH_2Cl_2 (0.75 mL) versetzt und das Gemisch für 5 min gerührt. Nach Zugabe einer Lösung aus (*E*)-Dimethyl 2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-2-(penta-2,4-dienyl)malonat **208** (25 mg, 90 μmol) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) wurde bis zum vollständigen Umsatz bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt (Reaktionskontrolle per GC-MS-Analyse). Anschließend wurde die Reaktionsmischung durch ein Kieselgel-Polster filtriert und dieses mit CH_2Cl_2 (2 x 2 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 10:1) gereinigt. Die gewünschten Isomere **209** sowie **210** wurden als Mischung in Form eines farblosen Öls erhalten (22.7 mg, 91 %). Das Verhältnis der beiden Isomere wurde mittels ^1H NMR-Spektroskopie als **209:210** = 5:95 bestimmt. Die Mischung der Isomere konnte mittels HPLC (Eclipse Plus C18, MeOH/H₂O, 70:30) in die isomerenreinen Verbindungen getrennt werden.

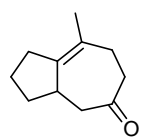
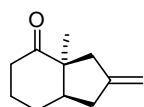
Verbindung 209: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.84 (d, J = 9.3 Hz, 1 H), 5.75-5.69 (m, 1 H), 3.73 (s, 3 H), 3.72 (s, 3 H), 3.72-3.69 (m, 1 H), 2.99 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 2.85 (d, J = 19.7 Hz, 1 H), 2.73 (d, J = 20.2 Hz, 1 H), 2.65 (dd, J = 12.8, 6.4 Hz, 1 H), 2.25-2.13 (m, 3 H), 1.78 (s, 3 H), 1.64 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 173.3, 173.2, 129.1, 127.9, 127.9, 123.9, 58.4, 52.7, 52.7, 48.2, 44.2, 39.7, 37.4, 31.5, 21.9, 21.8 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3026, 2952, 2858, 1730, 1434, 1286, 1249, 1196, 1158, 1125, 1103, 1016, 1002, 951, 863, 681 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 278 (8) [M^+], 247 (6), 235 (3), 203 (11), 187 (5), 175 (15), 159 (24), 145 (100), 131 (11), 119 (50), 113 (36), 105 (15), 91 (26), 77 (10), 59 (13), 41 (16); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}$ [M^+Na]: 301.1410; gef.: 301.1412. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁰

Verbindung 210: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.76-5.68 (m, 2 H), 5.18-5.15 (m, 1 H), 3.74 (s, 3 H), 3.71 (s, 3 H), 3.58-3.50 (m, 1 H), 2.98 (dq, J = 16.4, 1.6 Hz, 1 H), 2.88 (dt, J = 16.5, 2.3 Hz, 1 H), 2.60 (dddd, J = 12.6, 8.3, 1.3, 0.3 Hz, 1 H), 2.48 (dd, J = 14.9, 4.0 Hz, 1 H), 2.08 (dd, J = 12.6, 11.1 Hz, 1 H), 1.89-1.83 (m, 1 H), 1.00 (s, 3 H), 0.95 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 172.2, 172.0, 136.5, 135.0, 132.5, 129.0, 58.2, 52.8, 52.7, 41.9, 41.0, 39.1, 39.0, 34.3, 31.5, 28.6 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3024, 2953, 2863, 1732, 1434, 1289, 1249, 1198, 1158, 1131, 1107, 1070, 1022, 886, 808, 672 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 278 (37) [M^+], 247 (10), 231 (6), 218

(100), 203 (32), 175 (24), 159 (73), 143 (59), 129 (21), 117 (39), 105 (18), 91 (32), 77 (18), 59 (20), 41 (26); HRMS (ESI): ber. für $C_{16}H_{22}O_4Na$ [$M^+ + Na$]: 301.1410; gef.: 301.1408. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁰

Repräsentative Arbeitsvorschrift XI für die Gold(I)-katalysierte Pinakol-artige bzw. Claisen-artige Zyklisierungskaskade: Eine Lösung von $AgSbF_6$ (1.2 mg, 3.5 μ mol) in CH_2Cl_2 (0.5 mL) wurde bei 0 °C mit einer Lösung aus [IPrAuCl] **223** (4.2 mg, 6.8 μ mol) in CH_2Cl_2 (0.5 mL) versetzt und das Gemisch 15 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch einen Spritzenfilter (PTFE, 0.45 μ m) von ausgefallenem AgCl befreit und das Filtrat bei 22 °C zu einer Lösung aus Verbindung **214** (19 mg, 68 μ mol) und *i*PrOH (4.5 mg, 76 μ mol) in CH_2Cl_2 (1.0 mL) gegeben. Nach 10 min Rühren wurde die Reaktionsmischung durch ein Kieselgel-Polster filtriert und dieses mit CH_2Cl_2 (2 x 2 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Pentan/ Et_2O = 95:5) gereinigt. Isomer **215** konnte als farblose Flüssigkeit erhalten werden (11.4 mg, 60 %), Isomer **216** wurde ebenfalls als farblose Flüssigkeit erhalten (3.4 mg, 18 %).

Verbindung 215: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.93-4.88 (m, 2 H), 3.02-2.95 (m, 1 H), 2.56-2.32 (m, 3 H), 2.23-2.11 (m, 2 H), 2.05-1.97 (m, 1 H), 1.96-1.74 (m, 3 H), 1.61-1.51 (m, 1 H), 1.19 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 214.9, 148.5, 107.3, 55.0, 48.8, 42.3, 38.0, 37.3, 26.6, 23.8, 22.7 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2932, 2871, 1701, 1452, 1424, 1374, 1317, 1147, 1114, 990, 938, 875 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 164 (100) [M^+], 149 (74), 135 (23), 121 (85), 106 (93), 93 (70), 79 (56), 67 (14), 53 (17), 41 (30), 27 (14); HRMS (EI): ber. für $C_{11}H_{16}O$ [M^+]: 164.1201; gef.: 164.1200. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²¹

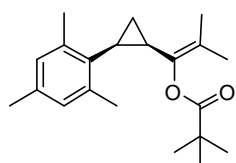


Verbindung 216: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.95-2.75 (m, 2 H), 2.56 (dd, J = 15.7, 3.0 Hz, 1 H), 2.45-2.24 (m, 6 H), 2.01-1.92 (m, 1 H), 1.79-1.70 (m, 1 H), 1.67 (s, 3 H), 1.57-1.46 (m, 1 H), 1.35-1.23 ppm (m, 1 H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 213.3, 140.2, 126.1, 49.3, 42.0, 38.6, 35.7, 32.5, 31.8, 24.9, 21.7 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2964, 2864, 1706, 1435, 1320, 1269, 1249, 1229, 1208, 1184, 1068 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 164 (100) [M^+], 149 (31), 131 (20), 121 (27), 108 (97), 93 (86), 79 (85), 67

(24), 53 (22), 41 (34), 27 (15); HRMS (EI): ber. für C₁₁H₁₆O [M⁺]: 164.1201; gef.: 164.1202. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²¹

Arbeitsvorschrift für die Gold(I)-katalysierte enantioselektive Cyclopropanierung: Eine Lösung von AgSbF₆ (1.0 mg, 3.0 μmol) in CH₂Cl₂ (2.0 mL) wurde bei -25 °C mit dem Goldkomplex [(-) **226**] (2.0 mg, 3.0 μmol) versetzt und das Gemisch für 5 min gerührt. Nach anschließender Zugabe von 2-Methylbut-3-in-2-ylpivalat **198** (10.4 mg, 61.8 μmol) und von 2,4,6-Trimethylstyrol **199** (9.0 mg, 62 μmol) wurde die Lösung bei -25 °C für 48 h bis zum vollständigen Umsatz (DC-Kontrolle) gerührt. Es wurde über ein Kieselgel-Polster (EtOAc) filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (Pentan/Et₂O = 50:1) gereinigt und Verbindung **200** als farbloses Öl erhalten (6.6 mg, 34 %).

cis-1-(2-Mesitylcyclopropyl)-2-methylprop-1-enylpivalat (200): ¹H NMR (600 MHz,



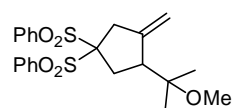
CDCl₃): δ = 6.72 (s, 2 H), 2.29 (s, 6 H), 2.28 (td, *J* = 8.7, 6.1 Hz, 1 H), 2.19 (s, 3 H), 2.01 (q, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 1.86 (s, 3 H), 1.38 (s, 3 H), 1.30 (dt, *J* = 8.9, 5.1 Hz, 1 H), 0.82 (s, 9 H), 0.70 ppm (s, 1 H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 175.7, 140.3, 138.5, 135.3, 132.6, 128.4, 119.1,

38.7, 26.8, 20.7, 20.4, 19.1, 19.1, 19.0, 18.4, 11.7 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2958, 2919, 2865, 1743, 1479, 1456, 1368, 1285, 1260, 1192, 1161, 1121, 1062, 1030, 848 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 314 (14) [M⁺], 230 (17), 212 (24), 197 (38), 187 (11), 159 (33), 144 (13), 129 (11), 105 (4), 85 (6), 71 (5), 57 (100), 41 (19); HRMS (ESI): ber. für C₂₁H₃₀O₂Na [M⁺+Na]: 337.2138; gef.: 337.2138; Enantiomenüberschuss: 15 % (Der Enantiomenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Ø 4.6 mm, *n*-Heptan/*i*-Propanol = 99:1, 0.5 mL/min, 2.2 MPa, 298 K, DAD, 220 nm); 1. Enantiomer: *t*_R = 8.08 min; 2. Enantiomer (Hauptenantiomer): *t*_R = 8.73 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²²

Arbeitsvorschrift für die enantioselektive 1,6-Enin-Alkoxy cyclisierung: Eine Lösung von AgSbF₆ (1.1 mg, 3.1 μmol) in MeOH (1.5 mL) wurde bei 22 °C mit dem Goldkomplex [(-) **226**] (2.1 mg, 3.1 μmol) versetzt und das Gemisch für 5 min gerührt. Nach anschließender Zugabe von 4,4-Bis(phenylsulfonyl)-7-methyloct-6-en-1-in (25.0 mg, 62.1 μmol)¹²³ wurde

die Lösung bei 22 °C für 18 h bis zum vollständigen Umsatz (DC-Kontrolle) gerührt. Es wurde über ein Kieselgel-Polster (EtOAc) filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 3:1) gereinigt und Verbindung **190** als weißer Feststoff erhalten (24 mg, 89 %).

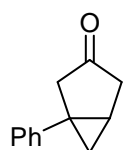
1,1-Bis(phenylsulfonyl)-3-(1-methoxy-1-methylethyl)-4-methylcyclopentan (190):



Smp.: 145-147°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.09-8.03 (m, 4 H), 7.74-7.68 (m, 2 H), 7.63-7.54 (m, 4 H), 5.02-4.97 (m, 2 H), 3.46 (dq, *J* = 17.2, 2.6 Hz, 1 H), 3.13 (s, 3 H), 3.04-2.97 (m, 1 H), 2.81-2.60 (m, 3 H), 1.19 (s, 3 H), 1.10 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 146.5, 137.2, 135.9, 134.6, 134.4, 131.1, 128.7, 128.6, 111.1, 91.9, 76.7, 50.3, 49.2, 40.6, 33.3, 22.5, 22.1 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 2976, 2829, 1655, 1584, 1447, 1383, 1366, 1327, 1309, 1142, 1073, 1024, 999, 894, 749, 726, 716, 686, 667 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 434 (<1) [M⁺], 261 (2), 219 (1), 125 (6), 105 (2), 91 (2), 73 (100), 43 (3); HRMS (ESI): ber. für C₂₂H₂₆O₅S₂Na [M⁺+Na]: 457.1114; gef.: 457.1110; Enantiomerenüberschuss: racemisch (Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Kromasil AmyCoat NP, Ø 4.6 mm, *n*-Heptan/*i*-Propanol = 90:10, 1 mL/min, 6.4 MPa, 298 K, DAD, 220 nm); 1. Enantiomer: *t_R* = 12.85 min; 2. Enantiomer: *t_R* = 16.13 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁴

Arbeitsvorschrift für die enantioselektive 1,5-Enin-Cycloisomerisierung: Eine Lösung von AgSbF₆ (1.1 mg, 3.1 μmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) wurde bei 0 °C mit dem Goldkomplex [(-) **226**] (2.1 mg, 3.1 μmol) versetzt und das Gemisch für 5 min gerührt. Nach Zugabe von 1-Phenylhex-5-en-1-in-3-ol **196** (10.6 mg, 61.5 μmol)¹²⁵ wurde das Gemisch bei 0 °C für 24 h bis zum vollständigen Umsatz (DC-Kontrolle) gerührt. Es wurde über ein Kieselgel-Polster (CH₂Cl₂) filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc = 10:1) gereinigt und die Titelverbindung als gelbes Öl erhalten (8.1 mg, 76 %).

1-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan-3-on (197): ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.35-7.29 (m, 2 H), 7.23-7.18 (m, 3 H), 2.92 (ddd, *J* = 18.4, 3.4, 2.1 Hz, 1 H), 2.85 (dddd, *J* = 18.8, 5.7, 3.9, 1.2 Hz, 1 H), 2.60 (d, *J* = 18.7 Hz, 1 H), 2.33 (dd, *J* = 18.7, 0.8 Hz, 1 H), 2.00 (ddd, *J* = 8.2, 5.7, 4.5 Hz, 1 H), 1.32-1.26 (m, 1 H), 0.65 ppm (dd, *J* = 5.8, 4.5 Hz, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 216.5, 144.0, 129.0, 126.5, 126.4, 46.1,



42.8, 28.2, 23.7, 22.6 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3060, 2905, 1739, 1670, 1601, 1498, 1445, 1407, 1157, 1138, 1104, 1030, 922, 902, 861, 817, 800, 752, 695 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 172 (47) [M^+], 144 (85), 129 (100), 115 (31), 103 (47), 91 (11), 77 (28), 66 (9), 51 (16), 39 (12); HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ [M^+]: 172.0888; gef.: 172.0888; Enantiomerenüberschuss: 6 % (Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Kromasil AmyCoat NP, \varnothing 4.6 mm, *n*-Heptan/*i*-Propanol = 99:1, 1 mL/min, 6.1 MPa, 298 K, DAD, 220 nm); 1. Enantiomer (Hauptenantiomer): t_{R} = 4.91 min; 2. Enantiomer: t_{R} = 5.78 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁶

5.4 Studien zu Phosphorylid-stabilisierten Carbenen

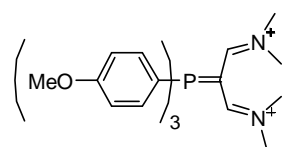
5.4.1 Darstellung der Carben-Vorstufen

Tris(4-methoxyphenyl)(methyl)phosphoniumiodid (307): Eine Lösung von Tris(4-methoxyphenyl)phosphan **306** (1.00 g, 2.83 mmol) in Et_2O (40 mL) wurde mit MeI (10.0 mL, 160 mmol) versetzt und das Gemisch für 4 h bei 43 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der weiße Niederschlag abfiltriert, mit Et_2O (3 x 30 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (1.33 g, 95 %). Smp.: 219-222 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.61-7.52 (m, 6 H), 7.21-7.14 (m, 6 H), 3.92 (s, 9 H), 2.83 ppm (d, J = 13.2 Hz, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 165.5 (d, J = 3.0 Hz), 135.6 (d, J = 12.2 Hz), 116.6 (d, J = 14.1 Hz), 110.3 (d, J = 97.0 Hz), 56.6, 12.4 (d, J = 60.2 Hz) ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 19.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3021, 2969, 2926, 2873, 2839, 1591, 1565, 1504, 1460, 1442, 1411, 1306, 1293, 1263, 1182, 1118, 1109, 1015, 1004, 902, 833, 817, 802, 770, 715, 666 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 367.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{I}$]; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}$ [$\text{M}^+ - \text{I}$]: 367.1458; gef.: 367.1459. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁷

2-(Dimethylamino)vinyltris(4-methoxyphenyl)phosphoniumiodid (308): Tris(4-methoxyphenyl)(methyl)phosphoniumiodid **307** (1.30 g, 2.63 mmol) wurde mit *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal (10.0 mL, 58.3 mmol) versetzt und das Gemisch für 18 h zum Rückfluss erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Et_2O gewaschen (3 x 30 mL) und die Titelverbindung als

brauner Schaum erhalten (1.46 g, 99 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.53-7.45 (m, 6 H), 7.15-7.10 (m, 6 H), 6.43 (t, J = 14.1 Hz, 1 H), 4.29 (t, J = 13.8 Hz, 1 H), 3.91 (s, 9 H), 3.03 (s, 3 H), 3.03 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 164.7 (d, J = 3.2 Hz), 156.8 (d, J = 16.9 Hz), 135.8 (d, J = 11.9 Hz), 116.1 (d, J = 13.8 Hz), 113.5 (d, J = 100.1 Hz), 62.4 (d, J = 118.9 Hz), 56.5, 45.8, 38.0 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): δ = 19.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2971, 2928, 2837, 1668, 1613, 1590, 1566, 1499, 1456, 1435, 1400, 1329, 1294, 1254, 1178, 1104, 1015, 896, 828, 802, 718, 661 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 422.1 (100) [M^+ -I]; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{P}$ [M^+ -I]: 422.1880; gef.: 422.1880.

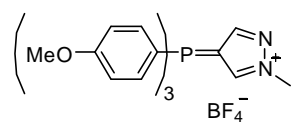
3-Dimethylamino-*N,N*-dimethyl-2-tris(4-methoxyphenyl)phosphoniopropeniumtetra-



fluoroborat (309): Verbindung **308** (1.2 g, 2.2 mmol) wurde in kleinen Portionen zu einer Lösung aus Phosphorylchlorid (0.60 mL, 6.56 mmol) in DMF (1.6 mL) gegeben und die

Reaktionsmischung für 2 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in eine eisgekühlte, ges., wässrige Natriumtetrafluoroborat-Lösung gegeben, wobei die Titelverbindung als brauner Feststoff ausfiel (1.46 g, 99 %). Smp.: Zersetzung bei 197 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ = 7.64-7.55 (m, 8 H), 7.28-7.20 (m, 6 H), 3.92 (s, 9 H), 3.42 (s, 6 H), 3.05 ppm (s, 6 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN): δ = 166.4 (d, J = 16.6 Hz), 166.0 (d, J = 2.0 Hz), 137.4 (d, J = 12.1 Hz), 117.0 (d, J = 14.2 Hz), 110.6 (d, J = 98.9 Hz), 73.8 (d, J = 106.1 Hz), 56.9, 49.3, 43.9 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): δ = 22.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2934, 2846, 1636, 1591, 1566, 1502, 1455, 1451, 1359, 1296, 1264, 1185, 1173, 1105, 1031, 952, 938, 921, 844, 822, 804, 677, 661 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 565.3 (45) [M^+ - BF_4], 239.0 (100) [M^{2+} -2 BF_4]; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{F}_4\text{N}_2\text{BO}_3\text{P}$ [M^+ - BF_4]: 565.2409; gef.: 565.2411.

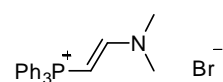
Verbindung 310: Eine Lösung von Verbindung **309** (1.00 g, 1.53 mmol) in MeCN (20 mL)



wurde mit Methylhydrazin (80.2 μL , 1.53 mmol) versetzt und das Gemisch für 18 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Et_2O (2 x 5 mL) gewaschen und mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ = 95:5) gereinigt. Die Titelverbindung wurde als hellgelber Schaum erhalten (520 mg, 65 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.31 (s, 1 H), 7.63 (s, 1 H), 7.54-7.46 (m, 6 H), 7.20-7.16 (m, 6 H), 4.06 (s, 3 H), 3.92 ppm (s, 9 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 165.5 (d, J = 3.0 Hz), 143.9 (d, J = 11.2 Hz), 139.1 (d, J = 20.3 Hz), 136.1 (d, J = 13.0 Hz), 116.5 (d, J =

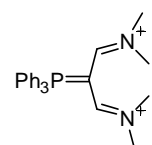
14.2 Hz), 110.4 (d, $J = 101.7$ Hz), 98.6 (d, $J = 118.2$ Hz), 56.5, 40.4 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10.7$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1591, 1566, 1500, 1411, 1295, 1260, 1182, 1109, 1015, 830, 802, 705, 669$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 433.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{BF}_4$]; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ [$\text{M}^+ - \text{BF}_4$]: 433.1676; gef.: 433.1675.

2-[(Dimethylamino)vinyl]triphenylphosphoniumbromid (288): Methyltriphenylphosphoniumbromid (5.00 g, 14.0 mmol) wurde mit *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal (24.0 mL, 140 mmol) versetzt und das Gemisch für 18 h zum Rückfluss erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und die Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten (5.42 g, 94 %). Smp.: 150-154 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.75\text{-}7.69$ (m, 3 H), 7.67-7.55 (m, 12 H), 6.49 (t, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 4.53 (t, $J = 13.7$ Hz, 1 H), 3.13 (s, 3 H), 3.08 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.9$ (d, $J = 18.3$ Hz), 134.2 (d, $J = 2.2$ Hz), 133.5 (d, $J = 10.2$ Hz), 130.0 (d, $J = 12.0$ Hz), 122.1 (d, $J = 91.8$ Hz), 59.5 (d, $J = 118.3$ Hz), 45.7, 38.2 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2985, 2915, 2818, 1609, 1435, 1400, 1333, 1307, 1280, 1099, 995, 966, 900, 845, 751, 720, 689$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 332.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$]; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NP}$ [$\text{M}^+ - \text{Br}$]: 332.1563; gef.: 332.1565. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁸



phoniumbromid (5.00 g, 14.0 mmol) wurde mit *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal (24.0 mL, 140 mmol) versetzt und das Gemisch für 18 h zum Rückfluss erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und die Titelverbindung als weißer Feststoff erhalten (5.42 g, 94 %). Smp.: 150-154 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.75\text{-}7.69$ (m, 3 H), 7.67-7.55 (m, 12 H), 6.49 (t, $J = 13.9$ Hz, 1 H), 4.53 (t, $J = 13.7$ Hz, 1 H), 3.13 (s, 3 H), 3.08 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.9$ (d, $J = 18.3$ Hz), 134.2 (d, $J = 2.2$ Hz), 133.5 (d, $J = 10.2$ Hz), 130.0 (d, $J = 12.0$ Hz), 122.1 (d, $J = 91.8$ Hz), 59.5 (d, $J = 118.3$ Hz), 45.7, 38.2 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2985, 2915, 2818, 1609, 1435, 1400, 1333, 1307, 1280, 1099, 995, 966, 900, 845, 751, 720, 689$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 332.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{Br}$]; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NP}$ [$\text{M}^+ - \text{Br}$]: 332.1563; gef.: 332.1565. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁸

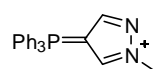
3-Dimethylamino-*N,N*-dimethyl-2-triphenylphosphoniopropeniumtetrafluoroborat



(289): 2-[(Dimethylamino)vinyl]triphenylphosphonium-bromid **288** (10.8 g, 26.2 mmol) wurde in kleinen Portionen zu einer Lösung aus Phosphorylchlorid (7.2 mL, 78.7 mmol) in DMF (20 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 2 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in eine eisgekühlte, ges., wässrige Natriumtetrafluoroborat-Lösung gegeben, wobei die Titelverbindung als hellgelber, kristalliner Feststoff ausfiel (14.7 g, 99 %). Smp.: 205-208 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.95\text{-}7.89$ (m, 3 H), 7.80-7.61 (m, 14 H), 3.42 (s, 6 H), 3.07 ppm (s, 6 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN): $\delta = 166.4$ (d, $J = 16.8$ Hz), 136.5 (d, $J = 3.1$ Hz), 135.6 (d, $J = 11.3$ Hz), 131.4 (d, $J = 13.9$ Hz), 119.7 (d, $J = 90.9$ Hz), 71.6 (d, $J = 105.9$ Hz), 49.3, 44.0 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): $\delta = 24.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1631, 1604, 1484, 1439, 1407, 1360, 1169, 1106, 1046, 1031, 995, 950, 941, 920, 822, 749, 724, 688$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 475.2 (65) [$\text{M}^+ - \text{BF}_4$]; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{F}_4\text{N}_2\text{BP}$ [$\text{M}^+ - \text{BF}_4$]: 475.2092; gef.: 475.2093. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁹

die Reaktionsmischung für 2 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in eine eisgekühlte, ges., wässrige Natriumtetrafluoroborat-Lösung gegeben, wobei die Titelverbindung als hellgelber, kristalliner Feststoff ausfiel (14.7 g, 99 %). Smp.: 205-208 °C. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.95\text{-}7.89$ (m, 3 H), 7.80-7.61 (m, 14 H), 3.42 (s, 6 H), 3.07 ppm (s, 6 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN): $\delta = 166.4$ (d, $J = 16.8$ Hz), 136.5 (d, $J = 3.1$ Hz), 135.6 (d, $J = 11.3$ Hz), 131.4 (d, $J = 13.9$ Hz), 119.7 (d, $J = 90.9$ Hz), 71.6 (d, $J = 105.9$ Hz), 49.3, 44.0 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN): $\delta = 24.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1631, 1604, 1484, 1439, 1407, 1360, 1169, 1106, 1046, 1031, 995, 950, 941, 920, 822, 749, 724, 688$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 475.2 (65) [$\text{M}^+ - \text{BF}_4$]; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{F}_4\text{N}_2\text{BP}$ [$\text{M}^+ - \text{BF}_4$]: 475.2092; gef.: 475.2093. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁹

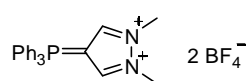
Verbindung 303: Eine Lösung von Verbindung **289** (4.70 g, 8.36 mmol) in MeCN (50 mL)



wurde mit Methylhydrazin (438 μ L, 8.40 mmol) versetzt und das Gemisch für 18 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel

am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand mittels Flash-Chromatographie (MeOH/CH₂Cl₂ = 1:10) gereinigt. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (3.40 g, 95 %). Smp.: 224-227 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.52 (s, 1 H), 7.86-7.80 (m, 3 H), 7.75-7.68 (m, 6 H), 7.63-7.54 (m, 7 H), 4.11 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 143.4 (d, J = 11.1 Hz), 140.2 (d, J = 19.9 Hz), 135.3 (d, J = 3.1 Hz), 133.7 (d, J = 11.1 Hz), 130.5 (d, J = 13.1 Hz), 119.1 (d, J = 93.8 Hz), 94.9 (d, J = 118.3 Hz), 40.1 ppm; ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = 13.0 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1518, 1483, 1436, 1135, 1110, 1092, 1045, 1033, 996, 982, 752, 724, 710, 689, 653 cm⁻¹; MS (ESI): m/z (%): 343.2 (100) [M⁺-BF₄]; HRMS (ESI): ber. für C₂₂H₂₀N₂P [M⁺-BF₄]: 343.1359; gef.: 343.1361. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁹

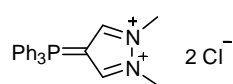
Verbindung 304: Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (499 mg, 3.37 mmol) wurde in 1,2-



Dichlorethan (15 mL) suspendiert, mit Verbindung **303** (1.39 g, 3.23 mmol) versetzt und das Gemisch 2 h auf 60 °C erhitzt. Die

Reaktionsmischung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mit Et₂O gewaschen. Die Titelverbindung wurde als weißer Feststoff erhalten (1.67 g, 97 %). Smp.: Zersetzung bei 185-190 °C. Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Diffusion von Et₂O in eine Lösung des Komplexes in MeCN. Es bildeten sich farblose Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. ¹H NMR (400 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 9.16 (d, J = 2.7 Hz, 2 H), 8.05-7.98 (m, 3 H), 7.88-7.75 (m, 12 H), 4.21 ppm (s, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 143.3 (d, J = 15.5 Hz), 135.8 (d, J = 3.0 Hz), 134.1 (d, J = 12.1 Hz), 130.5 (d, J = 13.8 Hz), 116.8 (d, J = 94.0 Hz), 98.9 (d, J = 121.2 Hz), 37.7 ppm; ³¹P NMR (162 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 13.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3131, 1549, 1482, 1438, 1390, 1150, 1108, 1026, 996, 752, 731, 721, 690 cm⁻¹; MS (ESI): m/z (%): 445.2 (21) [M-BF₄]⁺, 343.1 (100) [M⁺-2BF₄-Me], 179.0 (8) [M²⁺-2BF₄]; HRMS (ESI): ber. für C₂₃H₂₃N₂BF₄P [M⁺-BF₄]: 445.1623; gef.: 445.1627.

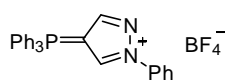
Verbindung 305: Verbindung **304** (1.60 g, 3.01 mmol) wurde in MeOH (30 mL) vorgelegt,



mit Chlorid-Ionentauscher (DOWEX[®] 22 Cl anion exchange resin, 100 g) versetzt und die Suspension für 18 h bei Raumtemperatur

langsam gerührt. Anschließend wurde der Ionentauscher abfiltriert und die Methanollösung im Hochvakuum eingengt. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ (30 mL) aufgenommen und erneut durch Filtration vom unlöslichen Rückstand befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum konnte das gewünschte Produkt als hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten werden (1.0 g, 78 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.61 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H), 7.94-7.74 (m, 15 H), 4.47 ppm (s, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 145.2 (d, *J* = 16.2 Hz), 136.6 (d, *J* = 3.0 Hz), 135.1 (d, *J* = 12.1 Hz), 131.5 (d, *J* = 13.1 Hz), 117.2 (d, *J* = 94.0 Hz), 100.7 (d, *J* = 120.3 Hz), 38.9 ppm; ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3356, 3038, 3006, 2918, 1627, 1583, 1546, 1484, 1438, 1388, 1252, 1154, 1107, 996, 754, 725, 689 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 891.1 (48) [2M⁺+Cl], 463.9 (100) [M⁺+Cl]; HRMS (ESI): ber. für C₂₃H₂₃N₂Cl₃P [M⁺+Cl]: 463.0670; gef.: 463.0674.

Verbindung 228: Eine Lösung von Verbindung **289** (562 mg, 1.00 mmol) in MeCN (10 mL)

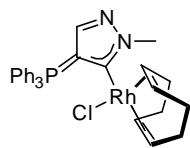


wurde mit Phenylhydrazin (108 mg, 1.00 mmol) versetzt und das Gemisch im geschlossenen Reaktionsgefäß in der Mikrowelle für 1 h auf 160 °C

erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand mittels Flash-Chromatographie (MeOH/CH₂Cl₂ = 1:10) gereinigt. Die gewünschte Verbindung wurde als hellgelber Feststoff erhalten (423 mg, 86 %). Smp.: 75-79 °C. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.53 (s, 1 H), 7.96-7.88 (m, 4 H), 7.85-7.63 (m, 14 H), 7.54 (t, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 7.45 ppm (t, *J* = 7.9 Hz, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 145.2 (d, *J* = 10.9 Hz), 139.1, 136.3 (d, *J* = 3.0 Hz), 136.0 (d, *J* = 20.2 Hz), 134.4 (d, *J* = 11.2 Hz), 131.2 (d, *J* = 13.2 Hz), 130.4, 129.4, 120.9, 119.0 (d, *J* = 94.0 Hz), 99.2 ppm (d, *J* = 115.2 Hz); ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1595, 1513, 1484, 1436, 1338, 1171, 1111, 1093, 1049, 996, 981, 956, 925, 875, 829, 769, 760, 725, 689, 659 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 405.3 (100) [M⁺-BF₄]; HRMS (ESI): ber. für C₂₇H₂₂N₂P [M⁺-BF₄]: 405.1515; gef.: 405.1509. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁹

5.4.2 Synthese der Aminoylid-Metallkomplexe

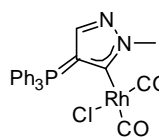
Rhodiumkomplex 311: Eine Lösung von Verbindung **303** (213.5 mg, 496 μmol) in THF



(5 mL) wurde mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (121.6 mg, 248 μmol) versetzt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von KHMDS (99.3 mg, 496 μmol) wurde langsam über 15 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung

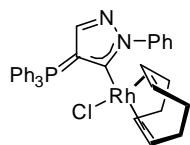
wurde im Vakuum eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 98:2$) gereinigt. Der gewünschte Komplex wurde als gelber Feststoff erhalten (226 mg, 78 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.90\text{--}7.82$ (m, 6 H), $7.78\text{--}7.72$ (m, 3 H), $7.64\text{--}7.59$ (m, 6 H), 7.23 (s, 1 H), 4.74 (q, $J = 7.2$ Hz, 1 H), 4.48 (s, 3 H), $4.44\text{--}4.35$ (m, 1 H), $3.21\text{--}3.13$ (m, 1 H), $2.48\text{--}2.27$ (m, 2 H), $2.22\text{--}2.11$ (m, 1 H), $1.81\text{--}1.69$ (m, 1 H), $1.57\text{--}1.46$ (m, 3 H), $1.22\text{--}1.13$ (m, 1 H), $1.06\text{--}0.96$ ppm (m, 1 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 185.0$ (dd, $J = 44.0, 36.1$ Hz), 145.5 (d, $J = 18.4$ Hz), 135.0 (d, $J = 10.4$ Hz), 134.2 (d, $J = 2.9$ Hz), 129.9 (d, $J = 12.7$ Hz), 123.9 (d, $J = 92.1$ Hz), 96.2 (d, $J = 7.2$ Hz), 95.7 (d, $J = 129.3$ Hz), 93.4 (d, $J = 6.9$ Hz), 67.9 (d, $J = 15.5$ Hz), 65.5 (d, $J = 15.4$ Hz), $43.8, 34.5, 31.4, 29.0, 28.5$ ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2874, 1435, 1310, 1156, 1106, 996, 949, 857, 718, 690\text{ cm}^{-1}$; MS (ESI): m/z (%): 1141.3 (10) $[\text{2M}^+\text{-Cl}]$, 553.2 (100) $[\text{M}^+\text{-Cl}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{PRh}$ $[\text{M}^+\text{-Cl}]$: 553.1274 ; gef.: 553.1277 . Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁹

Rhodiumkomplex 315: Umsetzung von Rhodiumkomplex **311** (50 mg, 85 μmol) gemäß der



repräsentativen Arbeitsvorschrift VIII ergab den gewünschten Komplex als hellgelben Feststoff (38.3 mg, 84 %), der mit Triphenylphosphinoxid-Resten (12 %) verunreinigt war. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.84\text{--}7.58$ (m, 15 H), 7.44 (s, 1 H), 4.14 ppm (s, 3 H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 187.3$ (d, $J = 53.0$ Hz), 184.1 (d, $J = 77.4$ Hz), 176.4 (d, $J = 35.1$ Hz), 145.4 (d, $J = 17.3$ Hz), 135.2 (d, $J = 10.5$ Hz), 134.5 (d, $J = 2.9$ Hz), 130.1 (d, $J = 13.0$ Hz), 122.6 (d, $J = 93.0$ Hz), 99.2 (d, $J = 127.6$ Hz), 44.1 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.1$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2062, 1983, 1586, 1484, 1439, 1325, 1160, 1106, 996, 958, 862, 753, 733, 718, 693\text{ cm}^{-1}$; MS (ESI): m/z (%): 537.0 (11) $[\text{M}^+\text{+H}]$, 501.0 (23) $[\text{M}^+\text{-Cl}]$, 473.0 (100) $[\text{M}^+\text{-Cl-CO}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OPRh}$ $[\text{M}^+\text{-Cl-CO}]$: 473.0285 ; gef.: 473.0286 .

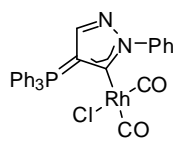
Rhodiumkomplex 292: Eine Lösung von Verbindung **228** (49 mg, 0.1 mmol) in THF (1 mL)



wurde mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (24.5 mg, 0.05 mmol) versetzt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von KHMDS (20.0 mg, 100 μmol) wurde langsam über 15 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde im

Vakuum eingengt und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 98:2$) gereinigt. Der gewünschte Komplex wurde als gelber Feststoff erhalten (51.6 mg, 84 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Lösen des Komplexes in EtOAc, wobei sich bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ langsam gelbe Kristalle bildeten. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. Smp.: Zersetzung bei $221\text{-}223\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.61$ (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.85-7.65 (m, 9 H), 7.57-7.50 (m, 6 H), 7.42-7.29 (m, 3 H), 7.28-7.22 (m, 1 H), 4.85-4.81 (m, 1 H), 4.21-4.14 (m, 1 H), 2.45-2.35 (m, 2 H), 2.02-1.97 (s, 1 H), 1.56-1.47 (m, 2 H), 1.25-1.02 (m, 4 H), 0.85-0.80 ppm (m, 1 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 188.0$ (dd, $J = 41.0, 36.8$ Hz), 147.2 (d, $J = 16.5$ Hz), 146.2, 135.7 (d, $J = 10.3$ Hz), 134.4 (d, $J = 2.8$ Hz), 130.0 (d, $J = 12.5$ Hz), 128.5, 127.1, 125.6, 124.0 (d, $J = 90.0$ Hz), 98.6 (d, $J = 127.6$ Hz), 96.7 (d, $J = 7.1$ Hz), 92.7 (d, $J = 7.1$ Hz), 68.8 (d, $J = 15.3$ Hz), 68.5 (d, $J = 15.0$ Hz), 33.2, 31.5, 29.9, 27.7 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 16.6$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3052, 2935, 2871, 2826, 1596, 1494, 1484, 1470, 1435, 1318, 1187, 1150, 1104, 997, 936, 911, 758, 718, 708, 687\text{ cm}^{-1}$; MS (ESI): m/z (%): 650.2 (24) $[\text{M}^+]$, 615.2 (100) $[\text{M}^+-\text{Cl}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PRh}$ $[\text{M}^+-\text{Cl}]$: 615.131; gef.: 615.1429. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁹

Rhodiumkomplex 314: Umsetzung von Rhodiumkomplex **292** (20 mg, 33 μmol) gemäß der

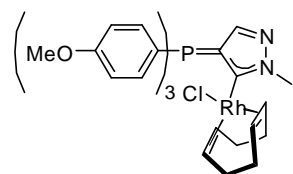


repräsentativen Arbeitsvorschrift VIII ergab den gewünschten Komplex als hellgelben Feststoff (15.0 mg, 79 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.08$ (d, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 7.83-7.42 (m, 16 H), 7.32 (t, $J = 8$ Hz, 2 H), 7.23 ppm (t,

$J = 7.1$ Hz, 1 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 187.1$ (d, $J = 53.6$ Hz), 183.9 (d, $J = 77.9$ Hz), 177.1 (t, $J = 36.5$ Hz), 146.6 (d, $J = 17.3$ Hz), 145.0, 135.4 (d, $J = 10.4$ Hz), 134.5 (d, $J = 2.7$ Hz), 129.9 (d, $J = 12.9$ Hz), 128.6, 127.5, 125.2, 122.2 (d, $J = 93.0$ Hz), 101.7 ppm (d, $J = 127.7$ Hz); ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 15.5$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3055, 2924, 2054, 1975, 1596, 1496, 1484, 1463, 1436, 1321, 1158, 1107, 997, 946, 749, 718, 707, 688\text{ cm}^{-1}$; MS (ESI): m/z (%): 563.1 (11) $[\text{M}^+-\text{Cl}]$, 535.1 (84) $[\text{M}^+-\text{Cl}-\text{CO}]$, 507.1 (100) $[\text{M}^+-\text{Cl}-2\text{CO}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{PRh}$ $[\text{M}^+\text{Cl}]$: 632.9778; gef.: 632.9784.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.¹²⁹

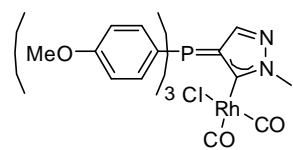
Rhodiumkomplex 312: Eine Lösung von Verbindung **310** (203 mg, .0.39 mmol) in THF



(1 mL) wurde mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (106 mg, 0.21 mmol) versetzt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von KHMDS (81.9 mg, 0.41 mmol) wurde langsam über 15 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand

mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 98:2$) gereinigt. Der gewünschte Komplex wurde als gelber Schaum erhalten (61.5 mg, 23 %), der mit Tris[4-methoxyphenyl]phosphinoxid-Resten (23 %) verunreinigt war. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.80\text{--}7.68$ (m, 6 H), 7.19 (d, $J = 0.7$ Hz, 1 H), 7.11–7.06 (m, 6 H), 4.73 (q, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 4.47–4.40 (m, 1 H), 3.89 (s, 9 H), 3.84 (s, 3 H), 3.22–3.14 (m, 1 H), 2.50–2.37 (m, 2 H), 2.23–2.10 (m, 1 H), 1.81–1.73 (m, 1 H), 1.66–1.51 (m, 3 H), 1.28–1.08 ppm (m, 2 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 184.0$ (dd, $J = 43.8, 35.0$ Hz), 164.4 (d, $J = 3.0$ Hz), 145.3 (d, $J = 18.7$ Hz), 136.7 (d, $J = 11.9$ Hz), 115.5 (d, $J = 14.0$ Hz), 115.3 (d, $J = 99.2$ Hz), 97.9 (d, $J = 130.8$ Hz), 95.9 (d, $J = 7.3$ Hz), 93.3 (d, $J = 6.9$ Hz), 67.9 (d, $J = 15.3$ Hz), 65.7 (d, $J = 15.3$ Hz), 56.3, 43.7, 34.7, 31.6, 29.1, 28.5 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 12.3$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2932, 2838, 1591, 1567, 1500, 1456, 1408, 1293, 1255, 1178, 1106, 1020, 950, 828, 801, 733, 697, 666\text{ cm}^{-1}$; MS (ESI): m/z (%): 643.3 (100) $[\text{M}^+\text{-Cl}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_3\text{PRh}$ $[\text{M}^+\text{-Cl}]$: 643.1591; gef.: 643.1591.

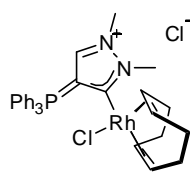
Rhodiumkomplex 316: Umsetzung von Rhodiumkomplex **312** (9.3 mg, 14 μmol) gemäß der



repräsentativen Arbeitsvorschrift VIII ergab den gewünschten Komplex als hellgelben Feststoff (4.4 mg, 51 %), der mit Tris[4-methoxyphenyl]phosphinoxid (22 %) verunreinigt war. ^1H NMR

(600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.67\text{--}7.61$ (m, 6 H), 7.39 (s, 1 H), 7.10–7.06 (m, 6 H), 4.12 (s, 3 H), 3.88 ppm (s, 9 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 187.4$ (d, $J = 52.9$ Hz), 184.2 (d, $J = 77.8$ Hz), 175.2 (d, $J = 35.14$ Hz), 164.5 (d, $J = 2.8$ Hz), 145.1 (d, $J = 17.7$ Hz), 136.9 (d, $J = 12.0$ Hz), 115.5 (d, $J = 13.9$ Hz), 113.7 (d, $J = 100.4$ Hz), 101.1 (dd, $J = 128.7, 1.9$ Hz), 56.2, 44.0 ppm; ^{31}P NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 12.6$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2934, 2840, 2057, 1978, 1592, 1568, 1501, 1458, 1442, 1409, 1294, 1259, 1180, 1109, 1023, 829, 802, 734, 684\text{ cm}^{-1}$; MS (ESI): m/z (%): 591.0 (7) $[\text{M}^+\text{-Cl}]$, 563.1 (100) $[\text{M}^+\text{-Cl-CO}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4\text{PRh}$ $[\text{M}^+\text{-Cl-CO}]$: 563.0601; gef.: 563.0598.

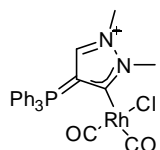
Rhodiumkomplex 313: Eine Lösung von Verbindung **305** (1.03 g, 2.40 mmol) in CH₂Cl₂



(70 mL) wurde mit Ag₂O (279 mg, 1.20 mmol) versetzt und die Suspension unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 4 h gerührt. Nach Zugabe von [RhCl(cod)]₂ (593 mg, 1.20 mmol) wurde für weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das

Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (CH₂Cl₂ → MeOH/CH₂Cl₂ = 20:80) gereinigt und der gewünschte Komplex als gelber Feststoff erhalten (320 mg, 21 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Lösen des Komplexes in CH₂Cl₂, wobei sich bei 0 °C langsam gelbe Kristalle bildeten. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.48 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.95-7.82 (m, 9 H), 7.74-7.68 (m, 6 H), 4.92-4.84 (m, 1 H), 4.74 (s, 3 H), 4.49-4.42 (m, 1 H), 4.31 (s, 3 H), 3.37-3.31 (m, 1 H), 2.49-2.39 (m, 2 H), 2.20-2.10 (m, 1 H), 1.91-1.81 (m, 1 H), 1.64-1.49 (m, 3 H), 1.30-1.21 (m, 1 H), 1.14-1.04 ppm (m, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 194.2 (dd, *J* = 45.1, 31.2 Hz), 145.7 (d, *J* = 23.4 Hz), 135.4, 135.4 (d, *J* = 11.0 Hz), 130.7 (d, *J* = 13.4 Hz), 120.3 (d, *J* = 93.5 Hz), 103.9 (d, *J* = 131.6 Hz), 99.1 (d, *J* = 7.6 Hz), 95.6 (d, *J* = 7.2 Hz), 69.6 (d, *J* = 14.8 Hz), 66.7 (d, *J* = 14.3 Hz), 41.3, 38.4, 34.7, 31.0, 28.7, 28.2 ppm; ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3355, 2989, 2937, 2876, 2828, 1626, 1586, 1547, 1472, 1435, 1319, 1276, 1196, 1143, 1107, 995, 955, 777, 751, 720, 689 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 603.2 (100) [M⁺-Cl]; HRMS (ESI): ber. für C₃₁H₃₄ClN₂PRh [M⁺-Cl]: 603.1198; gef.: 603.1200.

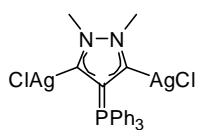
Rhodiumkomplex 317: Umsetzung von Rhodiumkomplex **313** (16 mg, 25 μmol) gemäß der



repräsentativen Arbeitsvorschrift VIII ergab den gewünschten Komplex als hellgelben Feststoff (14.5 mg, 99 %), der mit Cyclooctadien (39 %) verunreinigt war. ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.18 (s, 1 H), 7.86-7.80

(m, 9 H), 7.74-7.69 (m, 6 H), 4.47 (s, 3 H), 4.35 ppm (s, 3 H); ¹³C NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ = 185.7 (d, *J* = 54.6 Hz), 184.8 (dd, *J* = 38.8, 30.5 Hz), 182.6 (d, *J* = 75.3 Hz), 145.7 (d, *J* = 22.1 Hz), 135.5, 135.5 (d, *J* = 11.1 Hz), 130.8 (d, *J* = 13.2 Hz), 119.0 (d, *J* = 94.0 Hz), 106.0 (d, *J* = 130.8 Hz), 41.7, 38.6 ppm; ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3370, 3055, 2925, 2068, 1989, 1946, 1626, 1586, 1541, 1481, 1436, 1325, 1297, 1201, 1146, 1107, 996, 778, 750, 722, 687 cm⁻¹; MS (ESI): *m/z* (%): 551.1 (29) [M⁺-Cl], 523.0 (22) [M⁺-Cl-CO], 495.0 (100) [M⁺-Cl-2CO]; HRMS (ESI): ber. für C₂₅H₂₂ClN₂O₂PRh [M⁺-Cl]: 551.0155; gef.: 551.0163.

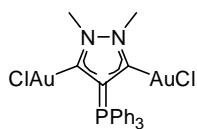
Biskomplex 323: Eine Lösung von Verbindung **305** (60.0 mg, 0.14 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL)



wurde mit Ag₂O (38.8 mg, 0.17 mmol) versetzt und die Suspension unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 4 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch einen Spritzenfilter (PTFE, 0.45 µm) filtriert und das Filtrat bei

Raumtemperatur am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde der Rückstand mit EtOAc (3 x 3 mL) gewaschen und unter Lichtausschluss am Hochvakuum getrocknet. Der gewünschte Komplex wurde als weißer Feststoff erhalten (31.2 mg, 35 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Diffusion von Et₂O in eine Lösung des Komplexes in MeCN bei 0 °C. Es bildeten sich farblose Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.86-7.77 (m, 3 H), 7.76-7.63 (m, 12 H), 4.19 ppm (s, 6 H); ¹³C NMR (150 MHz, CD₂Cl₂): δ = 186.0 (d, *J* = 205.2 Hz), 135.1 (d, *J* = 2.9 Hz), 134.9 (d, *J* = 9.8 Hz), 130.6 (d, *J* = 12.8 Hz), 121.2 (d, *J* = 93.0 Hz), 113.8 (d, *J* = 141.3 Hz), 42.7 ppm; ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 18.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1481, 1432, 1382, 1326, 1299, 1108, 996, 785, 747, 719, 690, 669 cm⁻¹.

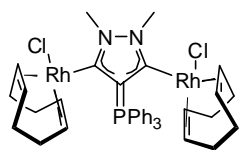
Biskomplex 326: Eine Lösung von Verbindung **305** (53.4 mg, 124 µmol) in CH₂Cl₂ (3 mL)



wurde mit Ag₂O (28.8 mg, 124 µmol) versetzt und das Gemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 4 h gerührt. Nach Zugabe von AuCl(SMe₂) (77 mg, 0.26 mmol) wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde durch einen Spritzenfilter (PTFE, 0.45 µm) filtriert und das Filtrat bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde der Rückstand mit EtOAc (3 x 3 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der gewünschte Komplex wurde als weißer Feststoff erhalten (5.4 mg, 5 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Diffusion von Et₂O in eine Lösung des Komplexes in CH₂Cl₂. Es bildeten sich farblose Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.84-7.74 (m, 9 H), 7.68-7.62 (m, 6 H), 4.16 ppm (s, 6 H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 176.8 (d, *J* = 32.9 Hz), 135.3 (d, *J* = 10.0 Hz), 135.1 (d, *J* = 3.3 Hz), 130.4 (d, *J* = 13.4 Hz), 121.2 (d, *J* = 93.9 Hz), 112.3 (d, *J* = 138.8 Hz), 42.0 ppm; ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = 17.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1481, 1435, 1362, 1324, 1294, 1107, 996, 805, 762, 748, 720, 688 cm⁻¹.

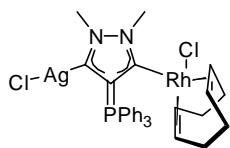
Biskomplex 321: Eine Lösung von Verbindung **305** (46.3 mg, 108 μmol) in CH_2Cl_2 (3 mL)



wurde mit Ag_2O (25 mg, 0.11 mmol) versetzt und das Gemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 4 h gerührt. Nach Zugabe von $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ (58.5 mg, 119 μmol) wurde 15 h bei Raumtemperatur ge-

rührt. Die Reaktionsmischung wurde durch ein Celite[®]-Pad filtriert, mit MeOH gewaschen und die vereinigten Filtrate bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde der Rückstand mittels Flash-Chromatographie ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 95:5$) gereinigt und aus EtOAc umkristallisiert. Der gewünschte Komplex wurde als gelber, kristalliner Feststoff erhalten (32.5 mg, 36 %). Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes in EtOAc. Es bildeten sich gelbe Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.00\text{-}7.88$ (m, 6 H), $7.23\text{-}7.06$ (m, 9 H), $5.44\text{-}5.31$ (m, 2 H), $4.61\text{-}4.52$ (m, 2 H), 4.34 (s, 6 H), $3.26\text{-}3.17$ (m, 2 H), $2.53\text{-}2.43$ (m, 2 H), $2.39\text{-}2.26$ (m, 2 H), $2.18\text{-}2.07$ (m, 2 H), $1.75\text{-}1.65$ (m, 2 H), $1.60\text{-}1.39$ (m, 6 H), $1.22\text{-}1.11$ (m, 2 H), $0.99\text{-}0.86$ ppm (m, 2 H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 193.7$ (dd, $J = 43.9, 40.5$ Hz), 136.1 (d, $J = 10.0$ Hz), 133.2 (d, $J = 3.3$ Hz), 129.1 (d, $J = 12.9$ Hz), 125.1 (d, $J = 92.5$ Hz), 105.7 (d, $J = 142.1$ Hz), 96.9 (d, $J = 7.6$ Hz), 92.2 (d, $J = 7.2$ Hz), 68.5 (d, $J = 15.3$ Hz), 65.7 (d, $J = 14.3$ Hz), $41.1, 34.1, 31.2, 28.7, 28.0$ ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2935, 2910, 2873, 2827, 1733, 1480, 1433, 1420, 1371, 1329, 1265, 1189, 1158, 1103, 1075, 996, 955, 860, 782, 752, 731, 723, 715, 691$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 871.0 (29) $[\text{M}^+ + \text{Na}]$, 813.1 (100) $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{ClIN}_2\text{PRh}_2$ $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$: 813.1113 ; gef.: 813.1109 .

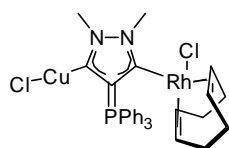
Biskomplex 334: Eine Lösung des Rhodiumkomplexes **332** (0.31 g, 0.48 mmol) in CH_2Cl_2



(16 mL) wurde mit Ag_2O (0.11 g, 0.48 mmol) versetzt und das Gemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 40 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch einen Spritzenfilter (PTFE, 0.45 μm) filtriert und das Filtrat bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde der Rückstand mit Toluol (2 x 5 mL) und Pentan (2 x 3 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der gewünschte Komplex wurde als dunkelgelber Feststoff erhalten (80.6 mg, 22 %). Es zeigte sich, dass sich der Komplex in Lösung (CH_2Cl_2) bei Raumtemperatur über 24 h zersetzt. Die Züchtung von Einkristallen gelang durch Diffusion von Et_2O in eine Lösung des Komplexes in MeCN bei 0 $^\circ\text{C}$. Es bildeten sich gelbe Kristalle. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.94\text{-}7.83$ (m, 6 H), $7.81\text{-}7.75$ (m, 3 H), $7.67\text{-}7.60$ (m, 6 H), $4.88\text{-}4.82$ (m, 1 H), 4.74 (s, 3 H), $4.31\text{-}4.26$ (m, 1 H), 4.11 (s, 3 H), $3.08\text{-}3.01$ (m, 1 H), $2.51\text{-}2.45$ (m, 1 H), $2.35\text{-}2.22$ (m, 2 H), $1.72\text{-}1.64$ (m, 2 H), $1.53\text{-}1.46$ (m, 1 H), $1.44\text{-}1.38$ (m, 1 H), $1.02\text{-}0.96$ (m, 1 H), $0.86\text{-}0.79$ ppm (m, 1 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 192.8$ (dd, $J = 44.2, 39.6$ Hz), 186.5 , 135.2 (d, $J = 12.0$ Hz), 134.4 (d, $J = 3.2$ Hz), 130.1 (d, $J = 13.1$ Hz), 123.1 (d, $J = 92.9$ Hz), 110.3 (d, $J = 149.1$ Hz), 98.2 (d, $J = 7.1$ Hz), 93.4 (d, $J = 6.7$ Hz), 68.6 (d, $J = 15.5$ Hz), 67.2 (d, $J = 14.8$ Hz), 42.3 , 41.8 , 33.4 , 31.5 , 29.1 , 27.7 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.9$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2923, 2854, 1586, 1482, 1435, 1374, 1262, 1186, 1160, 1105, 996, 954, 802, 781, 717, 689, 665$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 709.0 (35) $[\text{M}^+\text{-Cl}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{PAgRh}$ $[\text{M}^+\text{-Cl}]$: 709.0171 ; gef.: 709.0176 .

Biskomplex 337: Eine Lösung des Komplexes **334** (20.0 mg, 0.27 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL)



wurde mit CuCl (2.6 mg, 27 μmol) versetzt und das Gemisch unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 20 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch einen Spritzenfilter (PTFE, 0.45 μm)

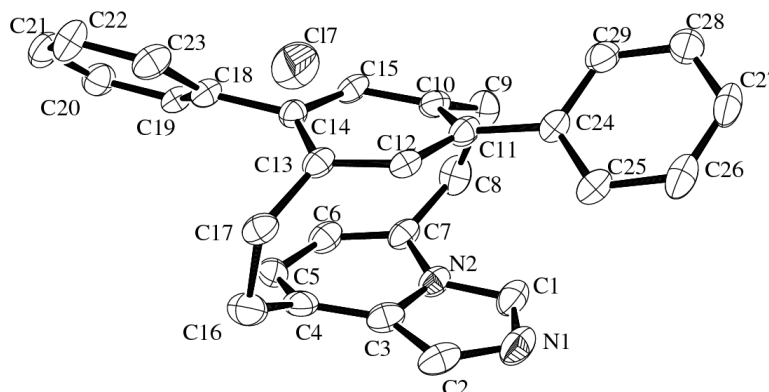
filtriert und das Filtrat bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer eingedunstet. Anschließend wurde der Rückstand mit Toluol (2 x 5 mL) gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der gewünschte Komplex wurde als dunkelgelber Feststoff erhalten (18.7 mg, 99 %), der mit Toluol (25 %) verunreinigt war. Es zeigte sich, dass sich der Komplex in Lösung (CH_2Cl_2) bei Raumtemperatur über 24 h zersetzt. ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.92\text{-}7.84$ (m, 6 H), $7.77\text{-}7.73$ (m, 3 H), $7.65\text{-}7.60$ (m, 6 H), 4.84 (t, $J = 9.0$ Hz, 1 H), 4.71 (s, 3 H), $4.35\text{-}4.28$ (m, 1 H), 4.12 (s, 3 H), 3.03 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H), $2.51\text{-}2.44$ (m, 1 H), $2.29\text{-}2.20$ (m, 2 H), $1.68\text{-}1.59$ (m, 2 H), $1.54\text{-}1.49$ (m, 1 H), $1.44\text{-}1.39$ (m, 1 H), $1.04\text{-}0.97$ (m, 1 H), $0.90\text{-}0.83$ ppm (m, 1 H); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 192.2$ (dd, $J = 43.8, 39.6$ Hz), 183.4 (d, $J = 41.0$ Hz), 135.3 (d, $J = 9.9$ Hz), 134.3 (d, $J = 2.8$ Hz), 130.0 (d, $J = 12.7$ Hz), 123.3 (d, $J = 93.2$ Hz), 110.4 (d, $J = 139.9$ Hz), 98.1 (d, $J = 7.1$ Hz), 93.4 (d, $J = 7.1$ Hz), 68.7 (d, $J = 15.5$ Hz), 67.2 (d, $J = 14.1$ Hz), 41.6 , 41.4 , 33.4 , 31.6 , 29.1 , 27.8 ppm; ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18.7$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2922, 2871, 1482, 1435, 1372, 1282, 1186, 1160, 1105, 1027, 996, 956, 862, 784, 747, 718, 688$ cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 701.1 (41) $[\text{M}^+\text{+H}]$, 665.1 (58) $[\text{M}^+\text{-Cl}]$; HRMS (ESI): ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{PCuRh}$ $[\text{M}^+\text{-Cl}]$: 665.0415 ; gef.: 665.1424 .

6 Anhang

6.1 Kristallstrukturen[§]

6.1.1 Kristallographische Daten der Verbindung 147

(SKT-SB-002-01, 6448)**



Kristalldaten

Summenformel	$C_{31}H_{27}Cl_7N_2$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$675.70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Aba2, (no. 41)	
Gitterkonstanten	$a = 19.035(3) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.487(3) \text{ Å}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 16.894(2) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5944.9(14) \text{ Å}^3$	

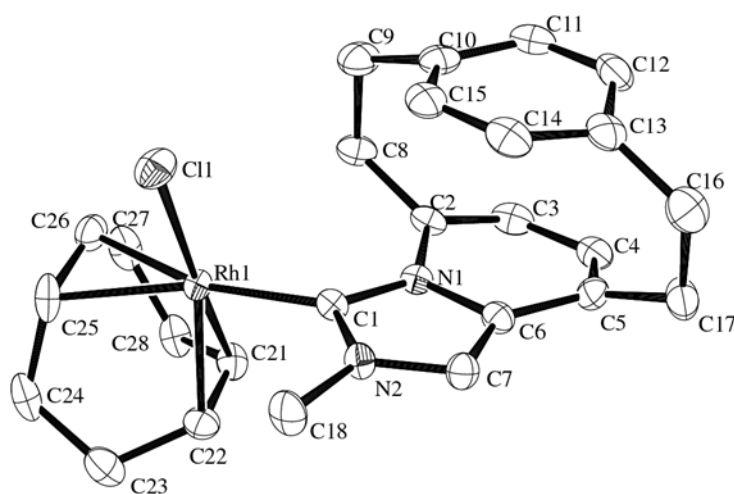
[§] Die in den Abbildungen verwendete Nummerierung ist willkürlich und entspricht nicht der im Rest der Arbeit verwendeten Nummerierung. Wasserstoffe wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

** 2 Moleküle Lösungsmittel (CHCl_3) wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Z	8	
Berechnete Dichte	1.510 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.694 mm ⁻¹	
F(000)	2768 e	
Kristallgröße	0.03 x 0.02 x 0.02 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	3.60 bis 36.35°	
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 30, -30 ≤ k ≤ 30, -28 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	108528	
Unabhängige Reflexe	13983 [R _{int} = 0.2235]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	7422	
Vollständigkeit für Θ = 27.50°	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.99 und 0.98	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	13983 / 1 / 361	
Goodness-of-fit auf F ²	1.092	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0690	wR ² = 0.1541
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1620	wR ² = 0.1852
Absoluter Strukturparameter	-0.06(6)	
Restelektronendichte	0.580 und -1.473 e · Å ⁻³	

6.1.2 Kristallographische Daten der Verbindung 152

(AVM-AA-341-01, 5766)



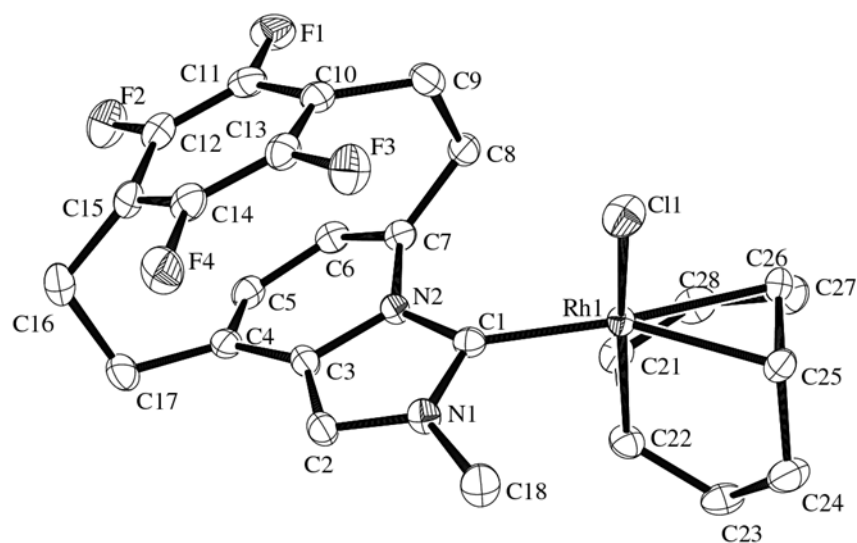
Kristalldaten

Summenformel	$C_{26}H_{30}ClN_2Rh$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$508.88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 19.2002(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.91270(10) \text{ \AA}$	$\beta = 117.46^\circ$
	$c = 18.6081(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2191.84(5) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.542 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.917 mm^{-1}	
F(000)	1048 e	
Kristallgröße	$0.12 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$	

Θ-Grenzen für Datensammlung	3.18 bis 27.50°	
Indexbereich	$-24 \leq h \leq 24, -8 \leq k \leq 8, -24 \leq l \leq 24$	
Gemessene Reflexe	47517	
Unabhängige Reflexe	5004 [$R_{\text{int}} = 0.0284$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4919	
Vollständigkeit für $\Theta = 27.50^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	1.00 und 0.60	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5004 / 0 / 272	
Goodness-of-fit auf F^2	1.646	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0460$	$wR^2 = 0.1789$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0466$	$wR^2 = 0.1791$
Restelektronendichte	1.216 und $-1.617 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

6.1.3 Kristallographische Daten der Verbindung 153

(AVM-AA-393-01, 5893)



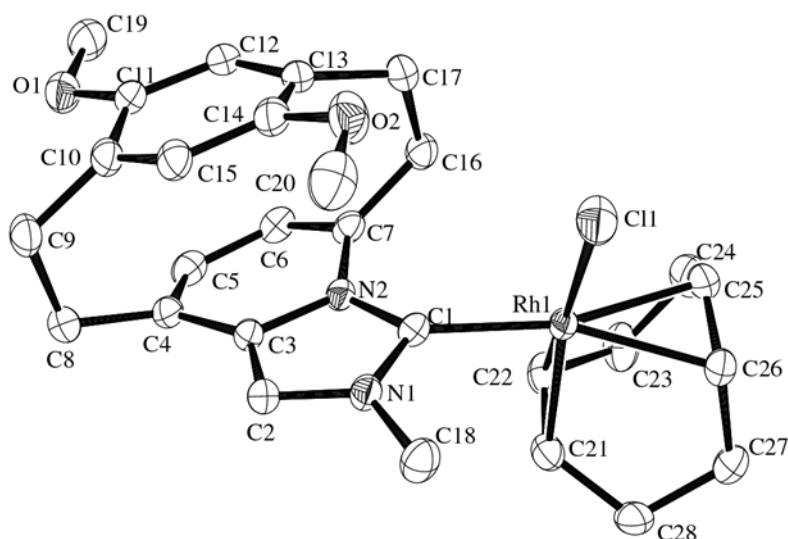
Kristalldaten

Summenformel	$C_{26}H_{26}ClF_4N_2Rh$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$580.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, (no. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 7.26680(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.4135(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 23.4946(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2290.09(7) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.685 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.913 mm^{-1}	
F(000)	1176 e	

Kristallgröße	0.28 x 0.16 x 0.2 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	2.93 bis 31.51°	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -34 ≤ l ≤ 34	
Gemessene Reflexe	52228	
Unabhängige Reflexe	7625 [R _{int} = 0.0409]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	7339	
Vollständigkeit für Θ = 27.50°	99.8 18%	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.75 und 0.40	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	7625 / 0 / 308	
Goodness-of-fit auf F ²	1.166	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0244	wR ² = 0.0727
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0266	wR ² = 0.0739
Absoluter Strukturparameter	0.356(18)	
Restelektronendichte	0.569 und -1.201 e · Å ⁻³	

6.1.4 Kristallographische Daten der Verbindung 154

(SKT-SA-171-01, 6254)



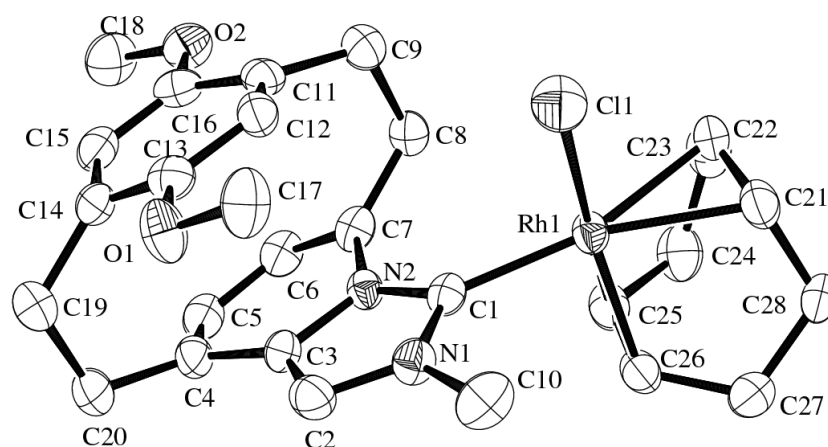
Kristalldaten

Summenformel	$C_{28}H_{34}ClN_2O_2Rh$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$568.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 7.1876(2) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.5869(3) \text{ Å}$	$\beta = 95.0350(10)^\circ$
	$c = 23.1150(5) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2414.14(10) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.565 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.848 mm^{-1}	
F(000)	1176 e	

Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.06 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	2.93 bis 36.33°	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 24, -38 ≤ l ≤ 38	
Gemessene Reflexe	53525	
Unabhängige Reflexe	11617 [R _{int} = 0.0374]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	9755	
Vollständigkeit für Θ = 36.33°	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.95 und 0.53	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11617 / 0 / 310	
Goodness-of-fit auf F ²	1.060	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0370	wR ² = 0.1022
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0472	wR ² = 0.1090
Restelektronendichte	0.817 und -2.130 e · Å ⁻³	

6.1.5 Kristallographische Daten der Verbindung 156

(AVM-AA-423-01, 5950)^{††}



Kristalldaten

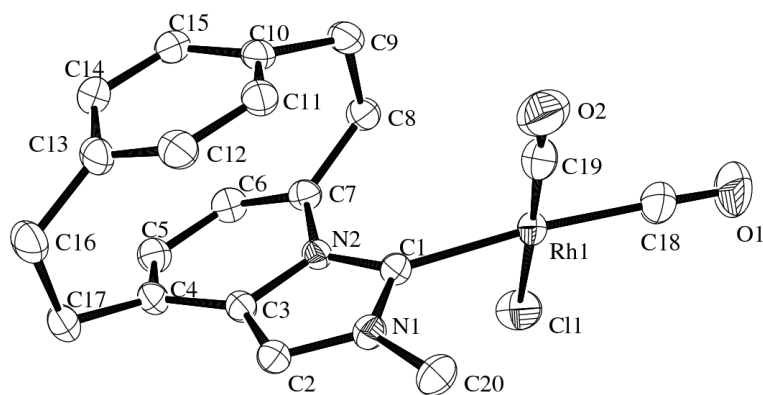
Summenformel	$C_{28}H_{34}ClN_2O_2Rh \cdot 0.25 CH_2Cl_2$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$590.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$I\bar{4}$, (no. 82)	
Gitterkonstanten	$a = 26.5173(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 26.5173(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 7.2416(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5092.1(2) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	$1.540 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.857 mm^{-1}	

^{††} 0.25 Moleküle Lösungsmittel (CH_2Cl_2) wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

F(000)	2436 e	
Kristallgröße	0.34 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	2.92 bis 27.50°	
Indexbereich	-32 ≤ h ≤ 34, -34 ≤ k ≤ 34, -9 ≤ l ≤ 9	
Gemessene Reflexe	28171	
Unabhängige Reflexe	5854 [R _{int} = 0.0440]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	5396	
Vollständigkeit für Θ = 27.50°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.75 und 0.36	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5854 / 0 / 316	
Goodness-of-fit auf F ²	1.042	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0316	wR ² = 0.0715
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0371	wR ² = 0.0746
Absoluter Strukturparameter	0.01(3)	
Restelektronendichte	0.657 und -2.127 e · Å ⁻³	

6.1.6 Kristallographische Daten der Verbindung 161

(SKT-SA-096-01, 6155)



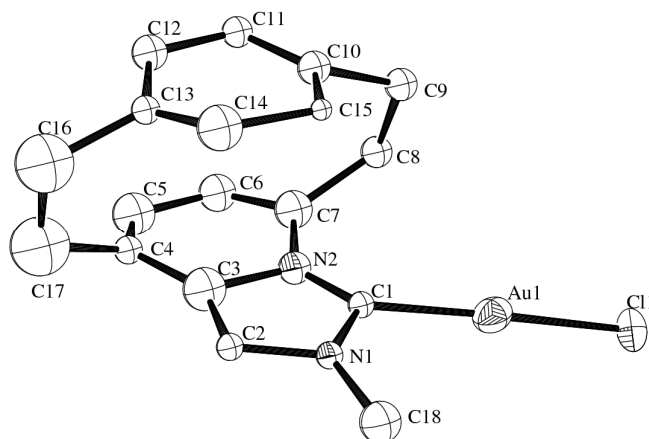
Kristalldaten

Summenformel	$C_{20}H_{18}ClN_2O_2Rh$	
Farbe	hellgelb	
Molmasse	$456.72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 7.75580(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.1338(2) \text{ \AA}$	$\beta = 100.7190(10)^\circ$
	$c = 15.1001(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1856.51(4) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.634 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.080 mm^{-1}	
F(000)	920 e	
Kristallgröße	$0.24 \times 0.14 \times 0.12 \text{ mm}^3$	
Θ -Grenzen für Datensammlung	2.96 bis 37.77°	

Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -27 \leq k \leq 27, -25 \leq l \leq 25$	
Gemessene Reflexe	85261	
Unabhängige Reflexe	9952 [$R_{\text{int}} = 0.0471$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8185	
Vollständigkeit für $\Theta = 37.77^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	1.00 und 0.75	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	9952 / 0 / 236	
Goodness-of-fit auf F^2	1.048	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0326$	$wR^2 = 0.0812$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0435$	$wR^2 = 0.0865$
Restelektronendichte	0.905 und $-1.562 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

6.1.7 Kristallographische Daten der Verbindung 221

(SKT-SB-065-01, 6562)



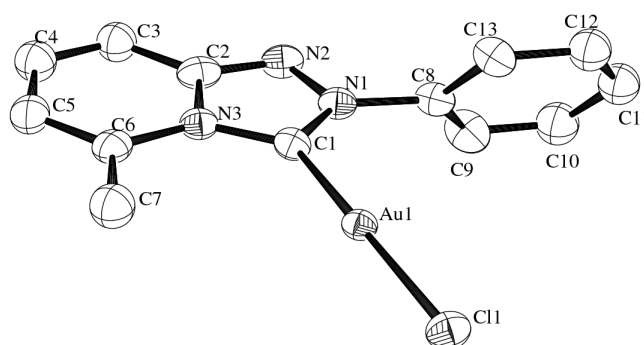
Kristalldaten

Summenformel	$C_{18}H_{18}AuClN_2$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$494.76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma, (no. 62)	
Gitterkonstanten	$a = 21.6308(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 9.3463(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90.0^\circ$
	$c = 7.7429(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0^\circ$
Volumen	$1565.37(10) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$2.099 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	9.566 mm^{-1}	
F(000)	944 e	

Kristallgröße	0.12 x 0.06 x 0.04 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	4.35 bis 25.03°	
Indexbereich	-25 ≤ h ≤ 25, -11 ≤ k ≤ 11, -9 ≤ l ≤ 9	
Gemessene Reflexe	15560	
Unabhängige Reflexe	1469 [R _{int} = 0.0512]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	1436	
Vollständigkeit für Θ = 25.03°	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.69 und 0.46	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	1469 / 0 / 96	
Goodness-of-fit auf F ²	1.457	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0976	wR ² = 0.2087
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0989	wR ² = 0.2092
Restelektronendichte	2.100 und -3.250 e · Å ⁻³	

6.1.8 Kristallographische Daten der Verbindung 227

(SKT-SB-086-01, 6531)



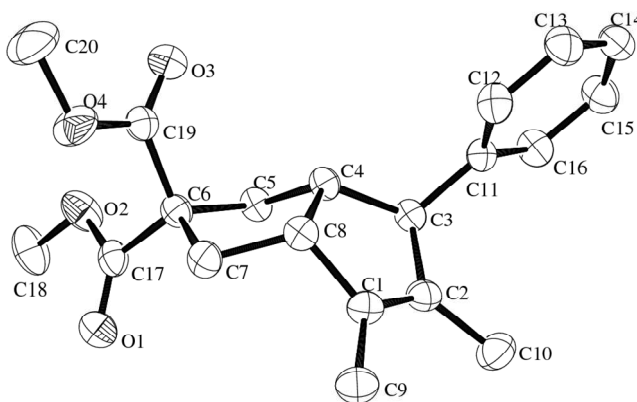
Kristalldaten

Summenformel	$C_{13}H_{11}AuClN_3$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$441.66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, (no. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 6.6980(12) \text{ Å}$	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 10.0354(17) \text{ Å}$	$\beta = 90.0^\circ$
	$c = 19.281(3) \text{ Å}$	$\gamma = 90.0^\circ$
Volumen	$1296.0(4) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$2.264 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	11.541 mm^{-1}	
F(000)	824 e	
Kristallgröße	$0.09 \times 0.04 \times 0.03 \text{ mm}^3$	
Θ-Grenzen für Datensammlung	3.66 bis 36.39°	

Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -31 \leq l \leq 31$	
Gemessene Reflexe	43521	
Unabhängige Reflexe	6153 [$R_{\text{int}} = 0.0546$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6071	
Vollständigkeit für $\Theta = 36.39^\circ$	98.2 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.72 und 0.46	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6153 / 0 / 134	
Goodness-of-fit auf F^2	1.064	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0264$	$wR^2 = 0.0651$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0269$	$wR^2 = 0.0653$
Absolute Struktur Parameter	0.322(8)	
Restelektronendichte	2.910 und $-2.034 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

6.1.9 Kristallographische Daten der Verbindung 241

(SKT-SB-024-10, 6444)



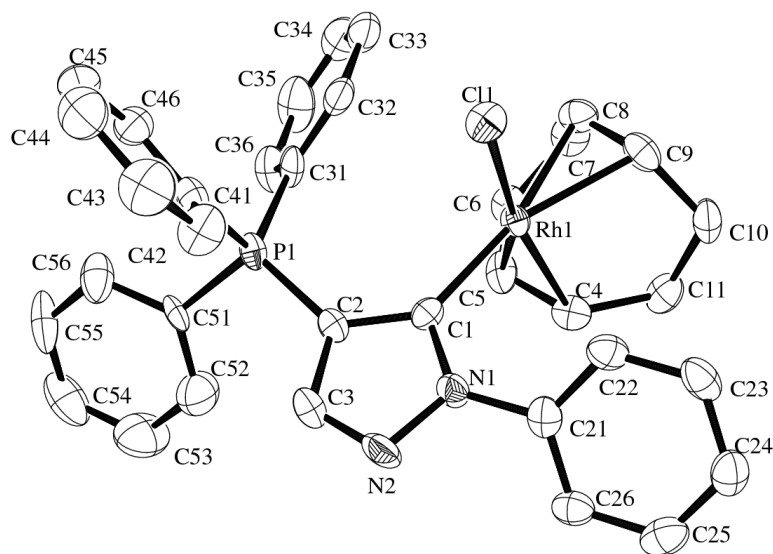
Kristalldaten

Summenformel	$C_{20}H_{24}O_4$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$328.39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$, (no. 4)	
Gitterkonstanten	$a = 10.9252(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5.8661(3) \text{ \AA}$	$\beta = 96.464(2)^\circ$
	$c = 13.8471(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$881.80(7) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.237 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.085 mm^{-1}	
F(000)	352 e	
Kristallgröße	$0.22 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}^3$	

Θ-Grenzen für Datensammlung	2.96 bis 33.20°	
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -9 \leq k \leq 8, -21 \leq l \leq 19$	
Gemessene Reflexe	13256	
Unabhängige Reflexe	6558 [$R_{\text{int}} = 0.0604$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4924	
Vollständigkeit für $\Theta = 33.20^\circ$	99.6 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.99 und 0.98	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	9558 / 1 / 222	
Goodness-of-fit auf F^2	1.030	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0625$	$wR^2 = 0.1389$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0932$	$wR^2 = 0.1566$
Absoluter Strukturparameter	0.1(11)	
Restelektronendichte	0.410 und $-0.323 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	

6.1.10 Kristallographische Daten der Verbindung 292

(AVM-AA-504-01, 6223)



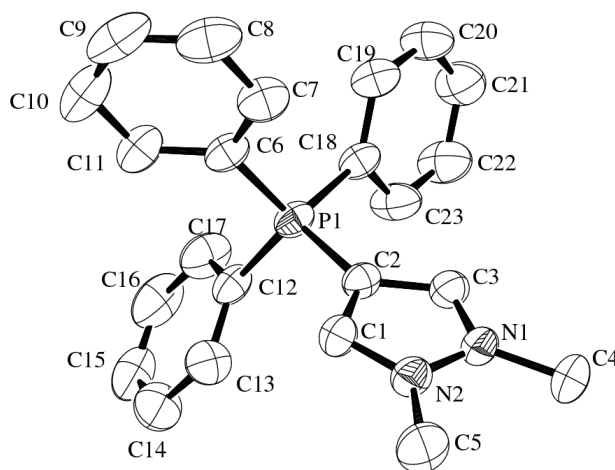
Kristalldaten

Summenformel	$C_{35}H_{33}ClN_2PRh$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$650.96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$, (no. 15)	
Gitterkonstanten	$a = 16.898(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.613(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90.121(4)^\circ$
	$c = 23.847(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5888(2) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	$1.469 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.753 mm^{-1}	
F(000)	2672 e	

Kristallgröße	0.06 x 0.04 x 0.02 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	1.71 bis 25.10°	
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 20, -17 ≤ k ≤ 17, -28 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	53762	
Unabhängige Reflexe	5214 [R _{int} = 0.0822]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	4022	
Vollständigkeit für Θ = 27.50°	99.2 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.88 und 0.68	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5214 / 0 / 361	
Goodness-of-fit auf F ²	1.288	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0431	wR ² = 0.1132
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0738	wR ² = 0.1658
Restelektronendichte	1.193 und -1.545 e · Å ⁻³	

6.1.11 Kristallographische Daten der Verbindung 304

(SKT-SB-177-01, 6818)^{‡‡}



Kristalldaten

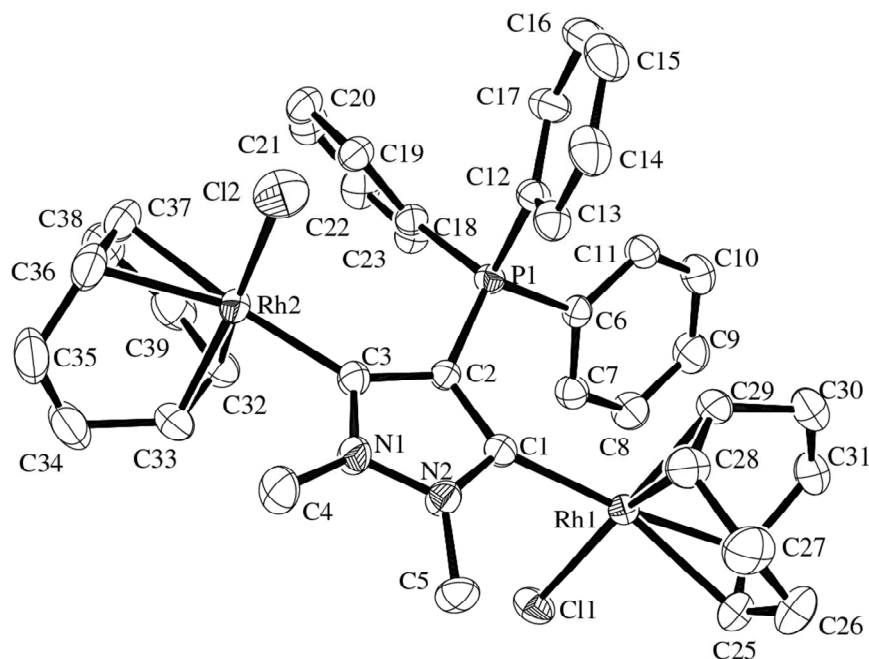
Summenformel	$C_{23}H_{23}N_2PB_2F_8$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$532.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	200 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 14.4061(2) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.98150(10) \text{ Å}$	$\beta = 109.0900(10)^\circ$
	$c = 18.4822(2) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2911.48(5) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.407 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.184 mm^{-1}	

^{‡‡} Zwei Moleküle Tetrafluoroborat wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

F(000)	1088 e	
Kristallgröße	0.23 x 0.10 x 0.09 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	2.98 bis 28.09°	
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	30031	
Unabhängige Reflexe	6096 [R _{int} = 0.0470]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	3794	
Vollständigkeit für Θ = 27.50°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.99 und 0.97	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6096 / 438 / 472	
Goodness-of-fit auf F ²	1.077	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0555	wR ² = 0.0989
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.1063	wR ² = 0.1185
Extinktionskoeffizient	0.0039(8)	
Restelektronendichte	0.297 und -0.234 e · Å ⁻³	

6.1.12 Kristallographische Daten der Verbindung 321

(SKT-SB-175-03, 6717)^{§§}



Kristalldaten

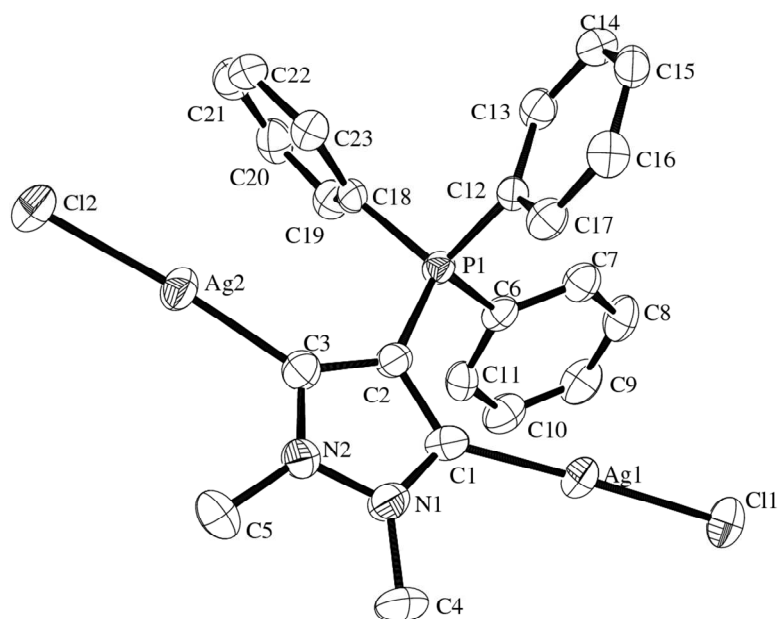
Summenformel	$C_{43}H_{53}Cl_2N_2O_2PRh_2$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$937.56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1, (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 11.9677(1) \text{ Å}$	$\alpha = 109.457(1)^\circ$
	$b = 13.8673(2) \text{ Å}$	$\beta = 109.888(1)^\circ$
	$c = 14.1837(2) \text{ Å}$	$\gamma = 96.885(1)^\circ$
Volumen	$2013.64(4) \text{ Å}^3$	

^{§§} Ein Lösungsmittelmolekül (EtOAc) wurde zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Z	2	
Berechnete Dichte	1.546 Mg · m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	1.031 mm ⁻¹	
F(000)	960 e	
Kristallgröße	0.32 x 0.08 x 0.06 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	5.79 bis 33.19°	
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	56925	
Unabhängige Reflexe	15303 [R _{int} = 0.0318]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	12845	
Vollständigkeit für Θ = 33.20°	99.2 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.95 und 0.81	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	15303 / 0 / 473	
Goodness-of-fit auf F ²	1.064	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0340	wR ² = 0.0843
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0444	wR ² = 0.0902
Restelektronendichte	1.196 und -1.449 e · Å ⁻³	

6.1.13 Kristallographische Daten der Verbindung 323

(SKT-SC-022-01, 6877)



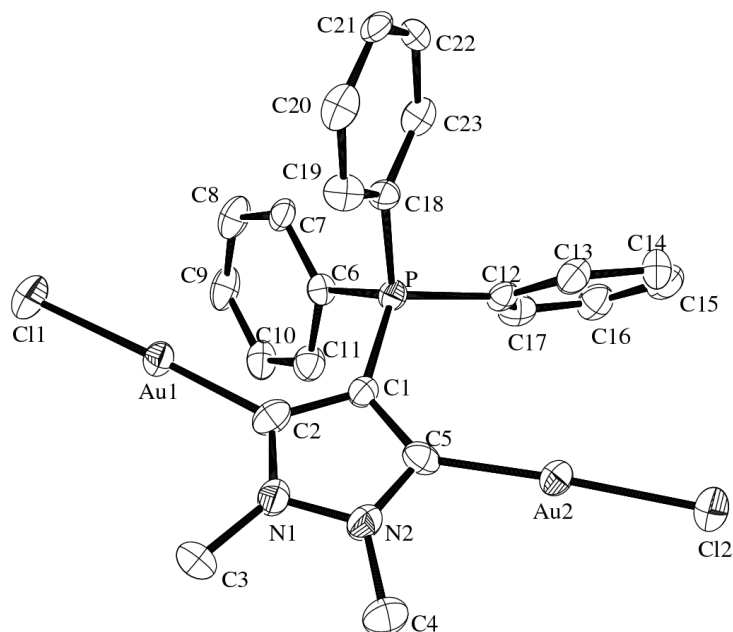
Kristalldaten

Summenformel	$C_{23}H_{21}Ag_2Cl_2N_2P$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$643.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 16.682(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.3756(17) \text{ \AA}$	$\beta = 111.955(4)^\circ$
	$c = 20.569(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2347.2(9) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.820 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	1.977 mm^{-1}	

F(000)	1264 e	
Kristallgröße	0.06 x 0.01 x 0.01 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	2.96 bis 30.03°	
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 31, -10 ≤ k ≤ 10, -28 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	56758	
Unabhängige Reflexe	6868 [R _{int} = 0.1357]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	4907	
Vollständigkeit für Θ = 27.50°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.98 und 0.89	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6868 / 0 / 273	
Goodness-of-fit auf F ²	1.024	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0394	wR ² = 0.0853
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0725	wR ² = 0.1000
Restelektronendichte	1.666 und -0.971 e · Å ⁻³	

6.1.14 Kristallographische Daten der Verbindung 326

(SKT-SC-012-02, 6859)



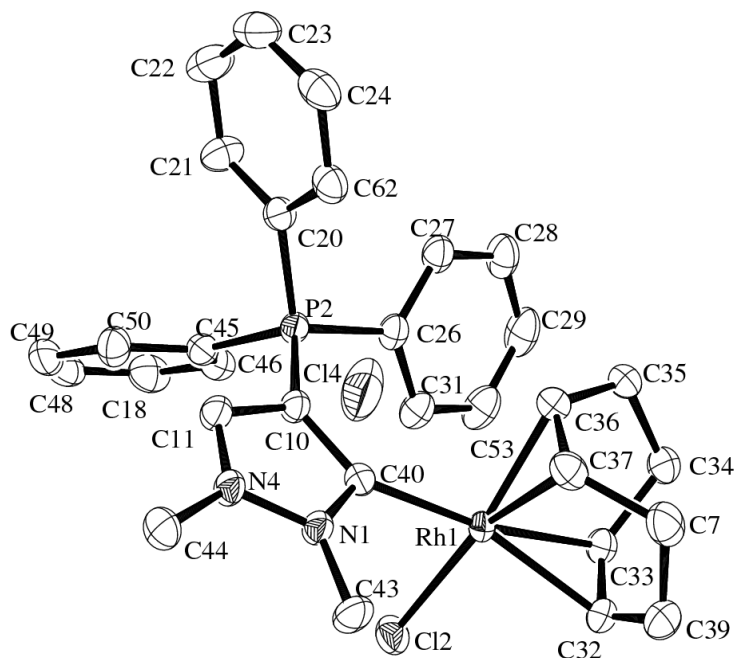
Kristalldaten

Summenformel	$C_{23}H_{21}Au_2Cl_2N_2P$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$821.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 16.266(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.5251(16) \text{ \AA}$	$\beta = 112.770(4)^\circ$
	$c = 20.691(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2335.2(10) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$2.336 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	12.861 mm ⁻¹	
F(000)	1520 e	
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.01 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	2.04 bis 27.50°	
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21, -9 ≤ k ≤ 9, -26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	49569	
Unabhängige Reflexe	5375 [R _{int} = 0.0580]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	4691	
Vollständigkeit für Θ = 27.50°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.89 und 0.67	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5375 / 0 / 273	
Goodness-of-fit auf F ²	1.048	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0271	wR ² = 0.0736
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0359	wR ² = 0.0809
Restelektronendichte	2.934 und -1.647 e · Å ⁻³	

6.1.15 Kristallographische Daten der Verbindung 313

(SKT-SC-051-01, 6923)



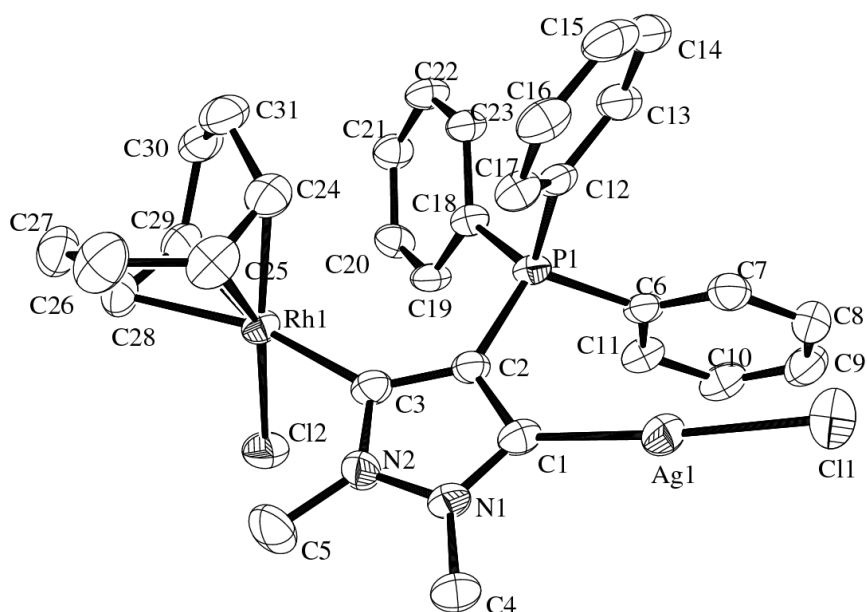
Kristalldaten

Summenformel	$C_{32}H_{38}Cl_2N_2OPRh$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$671.42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1, (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 10.3315(11) \text{ Å}$	$\alpha = 96.180(2)^\circ$
	$b = 11.5517(13) \text{ Å}$	$\beta = 100.999(3)^\circ$
	$c = 14.480(2) \text{ Å}$	$\gamma = 114.382(2)^\circ$
Volumen	$1511.1(3) \text{ Å}^3$	
Z	2	

Berechnete Dichte	1.476 Mg · m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.823 mm ⁻¹
F(000)	992 e
Kristallgröße	0.03 x 0.02 x 0.01 mm ³
Θ-Grenzen für Datensammlung	5.16 bis 34.44°
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	50697
Unabhängige Reflexe	12160 [R _{int} = 0.0338]
Reflexe mit I > 2σ(I)	10600
Vollständigkeit für Θ = 33.00°	99.5 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.99 und 0.97
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	12160 / 0 / 360
Goodness-of-fit auf F ²	1.056
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0263 wR ² = 0.0645
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0350 wR ² = 0.0694
Restelektronendichte	1.128 und -0.834 e · Å ⁻³

6.1.16 Kristallographische Daten der Verbindung 334

(SKT-SC-037-05, 6908)



Kristalldaten

Summenformel	$C_{31}H_{33}AgCl_2N_2PRh$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$746.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 16.6594(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.8727(6) \text{ \AA}$	$\beta = 110.199(8)^\circ$
	$c = 15.7821(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2929.6(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.692 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	1.493 mm ⁻¹	
F(000)	1496 e	
Kristallgröße	0.09 x 0.09 x 0.05 mm ³	
Θ-Grenzen für Datensammlung	2.61 bis 33.17°	
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 25, -18 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 24	
Gemessene Reflexe	45603	
Unabhängige Reflexe	11169 [R _{int} = 0.0653]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	8411	
Vollständigkeit für Θ = 27.50°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.94 und 0.88	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11169 / 0 / 345	
Goodness-of-fit auf F ²	1.067	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0479	wR ² = 0.1065
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0731	wR ² = 0.1181
Restelektronendichte	1.586 und -2.498 e · Å ⁻³	

7 Literaturverzeichnis

- [1] (a) L. H. Gade, S. Bellemin-Laponnaz, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 117-157; (b) H. Clavier, S. P. Nolan, *Annu. Rep. Prog. Chem, Sec. B* **2007**, *103*, 193-222.
- [2] (a) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239-2246; (b) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247-2273; (c) R. Singh, S. P. Nolan, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B* **2006**, *102*, 168-196; (d) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B* **2005**, *101*, 171-191;
- [3] (a) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676; (b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309; (c) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-92.
- [4] (a) H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494; (b) H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493; (c) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129-134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75-80.
- [5] (a) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154-155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141-142; (b) H.-J. Schönherr, H. W. Wanzlick, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1037-1046; (c) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42-43.
- [6] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [7] Übersichtsartikel: (a) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**. (b) T. N. Tekavec, J. Louie, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 159-192. (c) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824-2870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768-2813. (d) V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619-636. (e) J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978-4008. (f) F. Kauer Zinn, M. S. Viciu, S. P. Nolan, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sec. B* **2004**, *100*, 231-249. (g) "N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis", *Topics in Organometallic Chemistry* **2007**, *21* (Springer, Berlin; Ed.: F. Glorius). (h) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561-3598. (i) P. L. Arnold, I. J. Casely, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599-3611. (j) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**,

- 109, 3677-3707. (k) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862-892. (l) W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Böhm, *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 48, 1-69.
- [8] (a) E. Despagnet-Ayoub, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10198-10199; (b) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadiou, W.W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2006**, 312, 722-724; (c) V. Lavallo, J. Mafhouz, Y. Canac, B. Donnadiou, W.W. Schoeller, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8670-8671. (d) R. W. Alder, C. P. Butts, A. Guy Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11526-11527.
- [9] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256-2282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162-2187.
- [10] (a) A. Fürstner, M. Alcarazo, V. César, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2006**, 2176-2178; (b) A. Fürstner, M. Alcarazo, V. César, H. Krause, *Org. Synth.* **2008**, 85, 34-44.
- [11] J. Iglesias-Siguenza, A. Ros, E. Díez, M. Alcarazo, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Dalton Trans.*, **2009**, 7113-7120.
- [12] (a) M. Alcarazo, S. J. Roseblade, A. R. Cowley, R. Fernández, J. M. Brown, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3290-3292; (b) C. Burstein, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Tetrahedron* **2005**, 61, 6207-6217.
- [13] A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12676-12677.
- [14] W. P. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 490, 149-153.
- [15] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627-1636.
- [16] (a) M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2719-2721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2607-2609; (b) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [17] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1119-1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1021-1024.
- [18] G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4073-4079.
- [19] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28-29.

-
- [20] A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17624-17625.
- [21] (a) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975; (b) A. J. Arduengo III., H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, *12*, 3405-3409; (c) P. L. Arnold, A. C. Scarisbrick, A. J. Blake, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2001**, 2340-2341; (d) J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978-4008; (e) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642-670.
- [22] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166-3216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 4057-4061.
- [23] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [24] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180-4182; C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11-16; D. C. Graham, K. J. Kavell, B. F. Yates, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 298-309.
- [25] (a) X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, *22*, 612-614; (b) M. D. Sanderson, J. W. Kamplain, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514-16515; (c) L. Mercs, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, *25*, 5648-5656; (d) D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042-6049; (e) H. Nakai, X. Hu, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 855-857; (f) S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880-5889; (g) S. Saravanakumar, A. I. Oprea, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3143-3154.
- [26] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687-703.
- [27] (a) X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755-764; (b) D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640-3646; (c) H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350-4358; (d) R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555-1567; (e) U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410-3414; (f) N. S. Antonova, J. J. Carbé, J. M. Poblet, *Organometallics* **2009**, *28*, 4283-4287; (g) R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901-3905; (h) M. Lein, A. Szabó, A.

- Kovács, G. Frenking, *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 365-378; (i) D. S. McGuinness, N. Saendig, B. F. Yates, K. J. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4029-4040.
- [28] (a) M. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C79; J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- [29] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812-2821.
- [30] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [31] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485-2495.
- [32] (a) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195-15201; (b) A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663-1667.
- [33] (a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772-780; (b) W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, *25*, 2437-2448.
- [34] (a) M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5647-5653. (b) M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *Chem. Commun.* **2006**, 1378-1380. (c) R. Weiss, S. Reichel, M. Handke, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 352-354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 344-347; (d) H. G. Raubenheimer, Y. Stander, E. K. Marais, C. Thompson, G. J. Kruger, S. Cronje, M. J. Deetlefs, M. J. *Organomet. Chem.* **1999**, *590*, 158-168.
- [35] H. Vinh Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. An Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395-5404.
- [36] S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195-7203.
- [37] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 149-153.
- [38] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 841-861.
- [39] M. Pellegrin, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1899**, *18*, 457-465.
- [40] C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature* **1949**, *164*, 915-916.
- [41] (a) R. S. Givens, R. J. Olsen, P. L. Wylie, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1608-1613; (b) J. Bruhin, W. Jenny, *Tetrahedron Letters* **1973**, *14*, 1215-1218.
- [42] G. J Rowlands, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, *6*, 1527-1534.
- [43] (a) K. Mori, K. Ohmori, K. Suzuki, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5748-5751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5638-5641; (b) K. Kanda, K. Endo, T. Shibata, *Org. Lett.* **2010**, *12*,

- 1980-1983; (c) K. Kanda, T. Koike, K. Endo, T. Shibata, *Chem. Commun.* **2009**, 1870-1872.
- [44] K. Tanaka, T. Hori, T. Osaka, K. Noguchi, M. Hirano, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4881-4884.
- [45] E. J. Corey, E. Block, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 1233-1240.
- [46] (a) R. Gleiter, *Tetrahedron Letters* **1969**, 4453-4456; (b) H. H. Hopf, *Naturwissenschaften* **1983**, 349-358; (c) F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, **1990** (Teubner Studienbücher).
- [47] H. A. Staab, C. Krieger, P. Wahl, K.-Y. Kay, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 551-558.
- [48] A. V. Malkov, L. Dufková, L. Farrugia, P. Kocovský, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3802-3805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3674-3677.
- [49] P. Martin, A. Boudier, M. Quirnbach, R. Mah, N. Jotterand, Patentanmeldung WO/2007/113235 (11.10.2007).
- [50] Die Cyclovotammetrischen Messungen wurden gemeinsam mit C. Laurich am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr durchgeführt. Die Cyclovoltammetrie wurde an einem EG & G Potentiostat M 273 A durchgeführt.
- [51] Die Berechnungen wurden von Dr. Anakuthil Anoop im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Thiel durchgeführt.
- [52] F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry: Synthesis, Structures and Reactions*, Wiley, Chichester, **1993**.
- [53] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford **1990**.
- [54] Da die in Kapitel 1.2.3 dargestellte Methode zur Evaluierung der σ -Donorfähigkeit auf Basis der ^{13}C NMR-Spektroskopie erst kürzlich veröffentlicht wurde, konnten die entsprechenden Versuche nicht mehr berücksichtigt werden.
- [55] A. S. K. Hashmi, G. Hutchings. *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8064-8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7896-7936;
- [56] Eine aktuelle Übersicht bieten: (a) S. A. K. Hashmi, C. Hubbert, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1026-1028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1010-1012; (b) C. Nevado, *Chimia* **2010**, 64, 247-251; (c) R. S. Ramon, S. Gaillard, S. P. Nolan, *Strem Chemiker* **2009**, 24, 11-20; (d) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3239-3265; (e) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3326-3350; (f) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem Rev.* **2008**, 108, 3351-3378; (g) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**,

- 108, 3266-3325; (h) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478-3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410-3449; (i) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180-3211; (j) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333-346. (k) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395-403.
- [57] A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1766-1775.
- [58] J. E. Hill, T. A. Nile, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *137*, 293-300.
- [59] N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1776-1782
- [60] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [61] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573-2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416-2419.
- [62] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980-2982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2805-2807.
- [63] M. Mauduit, H. Clavier, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, **2007** (Wiley VCH-Verlag, Weinheim; Ed.: P. Nolan).
- [64] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405-6406.
- [65] (a) N. Bongers, N. Krause, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2208-2211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2178-2181; (b) R. A. Widenhofer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5382-5391.
- [66] M. P. Muñoz, J. Adrio, J. C. Carretero, A. M. Echavarren, *Organometallics* **2005**, *24*, 1293-1300.
- [67] G. L. Hamilton, E. J. Kang, M. Mba, F. D. Toste, *Science* **2007**, *317*, 496-499.
- [68] A. Z. González, F. D. Toste, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 200-203.
- [69] Dissertation Dr. S. Flügge am MPI für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, **2009**.
- [70] M. R. Luzung, P. Mauleón, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12402-12403.
- [71] P. Mauleón, R. M. Zeldin, A. Z. González, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6348-6349.
- [72] (a) I. Alonso, B. Trillo, F. López, S. Montserrat, G. Ujaque, L. Castedo, A. Lledós, J. L. Mascareñas, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13020-13030; (b) D. Benitez, E. Tkatchouk, A. Z. González, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4798-4801.
- [73] B. Baskar, H. J. Bae, S. E. An, J. Y. Cheong, Y. H. Rhee, A. Duschek, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2605-2607.
- [74] Hergestellt von Dr. M. Alcarazo am MPI für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.

- [75] (a) X. Han, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1779-1781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1747-1749; (b) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5303-5305; (c) C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2006**, 4143-4144.
- [76] Z. Zhang, S. Du Lee, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5372-5373.
- [77] A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, C. Benhaim, X. Fournieux, A. van den Heuvel, J.-M. Levéque, F. Mazé, S. Rosset, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4011-4027.
- [78] (a) M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002-18003.
- [79] F. Chávez, R. Godinez, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 159-164.
- [80] M. Murakami, S. Kadowaki, T. Matsuda, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3953-3956.
- [81] A. Doutheau, A. Saba, J. Goré, *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 557-563.
- [82] T. Makino, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 395-405.
- [83] (a) D. Benitez, N. D. Shapiro, E. Tkatchouk, Y. Wang, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2009**, *6*, 482-486; (b) G. Seidel, R. Mynott, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2548-2551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1364-1367; (c) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254-3258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5030-5033; (d) S. Flügge, A. Anoop, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8558-8565; (e) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295-301.
- [84] A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8746-8749.
- [85] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1728-1731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700-1703.
- [86] V Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851-5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705-5709.
- [87] E. Zbiral, L. Berner-Fenz, *Monatsh. Chem.* **2005**, *690*, 666-678.
- [88] O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6668-6669.
- [89] E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3803-3805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3729-3731.
- [90] (a) A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14531-14537; (b) A. Zanardi, R. Corberán, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 3570-3576; (c) A. Zanardi, J. A. Marta, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2010**, DOI: 10.1002/chem.201000801.

-
- [91] Á. Fekete, L. Nyulászi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644.
- [92] S. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1157-1160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1141-1147.
- [93] J. M. Hayes, M. Viciano, E. Peris, G. Ujaque, A. Lledós, *Organometallics* **2007**, *26*, 6170-6183.
- [94] Hergestellt von Dr. S. Flügge am MPI für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.
- [95] Hergestellt von H. Teller am MPI für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.
- [96] Hergestellt von V. Hickmann am MPI für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr.
- [97] W. L. Wang, J.-W. Xu, Y.-H. Lai, *J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 4154-4164.
- [98] O. E. Schulz, *Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany)* **1977**, *V310(2)*, 128-136.
- [99] M. G. N. Russell, R. W. Carling, J. R. Atack, F. A. Bromidge, S. M. Cook, P. Hunt, C. Isted, M. Lucas, R. M. McKernan, A. Mitchinson, K. W. Moore, R. Narquizian, A. J. Macaulay, D. Thomas, S.-A. Thompson, K. A. Wafford, J. L. Castro, *Journal of Medicinal Chemistry* **2005**, *48*, 1367-1383.
- [100] R. Filler, G. L. Cantrell, D. Wolanin, S. M. Naqvi, *J. Fluor. Chem.* **1986**, *30*, 399-414.
- [101] C. M. L. Vande Velde, H. J. Geise, F. Blockhuys, *Crystal Growth & Design* **2006**, *6*, 241-246.
- [102] F. Benington, R. D. Morin, L. C. Clark, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 102-108.
- [103] L. Syper, J. Mochowski, K. Kloc, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 781-792.
- [104] H. A. Staab, P. Wahl, K.-Y. Kay, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 541-549.
- [105] I. Brehm, S. Hineschiedt, H. Meier, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3162-3170.
- [106] Henkel & CIE GMBH, Patentanmeldung GB807720 (21.01.1959).
- [107] C. Poriel, J.-J. Liang, J. Rault-Berthelot, F. Barrière, N. Cocherel, A. M. Z. Slawin, D. Horhant, M. Virboul, G. Alcaraz, N. Audebrand, L. Vignau, N. Huby, G. Wantz, L. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10055-10069.
- [108] W.-L. Wang, J. Xu, Z. Sun, X. Zhang, Y. Lu, Y.-H. Lai, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7277-7285
- [109] L. Czuchajowski, A. Zemanek, *Polish J. Chem.* **1990**, *64*, 499-504.
- [110] U. Wörsdörfer, F. Vögtle, M. Nieger, M. Waletzke, S. Grimme, F. Glorius, A. Pfaltz, *Synthesis* **1999**, *4*, 597-602.

-
- [111] M. Mayr, K. Wurst, K.-H. Ongania, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1256-1266.
- [112] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411-2418.
- [113] F. Chávez, R. Godinez, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 159-164.
- [114] M. Murakami, S. Kadowaki, T. Matsuda, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3953-3956.
- [115] A. Doutheau, A. Saba, J. Goré, *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 557-563.
- [116] T. Makino, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 395-405.
- [117] B. Trillo, F. López, S. Monserrat, G. Ujaque, L. Castedo, A. Lledós, J. L. Mascareñas, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3336-3339.
- [118] G. Conole, R. J. Mears, H. De Silva, A. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1825-1836.
- [119] X. Li, R. E. Kyne, T. V. Ovaska, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1899-1906.
- [120] P. Mauleón, R. M. Zeldin, A. Z. González, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6348-6349.
- [121] B. Baskar, H. J. Bae, S. E. An, J. Y. Cheong, Y. H. Rhee, A. Duschek, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2605-2607.
- [122] H. Teller, S. Flügge, R. Goddard, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1993-1997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1949-1953.
- [123] M. P. Muñoz, M. Méndez, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Synthesis* **2003**, *18*, 2898-2902.
- [124] M. Méndez, M. P. Muñoz, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11549-11550.
- [125] A. Padwa, D. C. Dean, D. J. Fairfax, S. L. Xu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4646-4655.
- [126] V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8654-8655.
- [127] K. B. Mallion, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5716-5725.
- [128] R. Gompper, E. Kujath, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 559-560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 543-544.
- [129] A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8426-8430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8302-8306.