

MAX-PLANCK-INSTITUT
FÜR KOHLENFORSCHUNG



tu technische universität
dortmund

**Heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe und ihre Rolle als
Katalysatoren in der asymmetrischen Cyclopropanierung mit
 α -metallierten Diazoverbindungen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Fabio P. Caló

an der

Fakultät für Chemie und Chemische Biologie

der Technischen Universität Dortmund

Mülheim an der Ruhr

Februar 2022

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Alois Fürstner

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Norbert Krause

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Anleitung von Prof. Dr. Alois Fürstner in der Zeit von Oktober 2018 bis Februar 2022 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Caló, F. P.; Bistoni, G.; Auer, A. A.; Leutzsch, M.; Fürstner, A.: Triple Resonance Experiments for the Rapid Detection of ^{103}Rh NMR Shifts: A Combined Experimental and Theoretical Study into Dirhodium and Bismuth–Rhodium Paddlewheel Complexes, *Journal of the American Chemical Society* **2021**, 143, 12473–12479; doi: 10.1021/jacs.1c06414.

Löffler, L. E.; Buchsteiner, M.; Collins, L. R.; Caló, F. P.; Singha, S.; Fürstner, A.: $[\text{Rh}_2(\text{MEPY})_4]$ and $[\text{BiRh}(\text{MEPY})_4]$: Convenient Syntheses and Computational Analysis of Strikingly Dissimilar Siblings, *Helvetica Chimica Acta* **2021**, 104, e2100042; doi:10.1002/hlca.202100042.

Caló, F. P.; Fürstner, A.: A Heteroleptic Dirhodium Catalyst for Asymmetric Cyclopropanation with α -Stannyl α -Diazoacetate. "Stereoretentive" Stille Coupling with Formation of Chiral Quarternary Carbon Centers, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59, 13900–13907; doi: 10.1002/anie.202004377.

Die Arbeiten erfolgten zum Teil in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Alexander Auer, Dr. Giovanni Bistoni, Dr. Richard Goddard, Dr. Markus Leutzsch, Dr. Nils Nöthling, und Anne Zimmer. Die von diesen Mitarbeitern alleinverantwortlich erzielten Ergebnisse wurden als solche an entsprechender Stelle gekennzeichnet.

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Caló, Fabio Pasquale

Name, Vorname
(Surname, first name)

215940

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe und ihre Rolle
als Katalysatoren in der asymmetrischen Cyclopropanie-
rung mit α -metallierten Diazoverbindungen

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die spannende Aufgabenstellung und die gewährten Freiheit bei der Bearbeitung der Forschungsprojekte. Die Vielzahl an gemeinsamen, interessanten Diskussionen über Chemie trugen maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Ich danke Herrn Prof. Norbert Krause für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Für die exzellente wissenschaftliche Zusammenarbeit in den verschiedenen Projekten danke ich: Dr. Markus Leutzsch, Dr. Giovanni Bistoni und Prof. Dr. Alexander Auer.

Ich danke dem Fonds der chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung im Rahmen des Kekulé Stipendiums.

Bei den ehemaligen und aktuellen technischen Mitarbeitern der Abteilung Fürstner bedanke ich mich für die großartigen Arbeitsbedingungen: Saskia Schulthoff, Christian Wille, Roswitha Leichtweiß, Sebastian Auris, Christopher Rustemeier und Karin Radkowski. Ich danke Joris Lee und Jasmin Blenk für ihre Unterstützung bei der Laborarbeit. Für die Hilfe bei administratorischen Tätigkeiten möchte ich mich bei Andrea Bosserhoff und Monika Lickfeld bedanken.

Den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen möchte ich für ihre hervorragende Arbeit danken: Dr. Christophe Farès, Dr. Markus Leutzsch und Markus Kochius (NMR); Prof. Dr. Wolfgang Schrader, Dr. Alessandro Vetere, Dirk Kampen und Frank Kohler (MS); Dr. Phillip Schulze, Heike Hinrichs, Sandra Kestermann und Veronica Dietl (GC & HPLC); Prof. Dr. Christian Lehmann, Dr. Richard Goddard, Dr. Nils Nöthling, Michael Patzer, Heike Schucht und Elke Dreher (X-Ray).

Ich danke Michael Buchsteiner, Stephan Hess, Dr. Mira Holzheimer und Daniel Rütter für das schnelle und gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die gute Zeit und die bereichernden Gespräche sowohl über Chemie als auch über alles andere bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen Kollegen: Michael Buchsteiner, Dr. Thomas Davies, Dr. Zhanchao Meng, Dr. Felix Anderl, Dr. Laura Salacz, Dr. Mateusz Plesniak sowie allen weiteren aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Fürstner, die ich während meiner Zeit am MPI kennen lernen durfte.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, Christina Au Yeung und meinen Eltern Bettina und Giuseppe die mich während der Anfertigung dieser Arbeit bedingungslos unterstützt haben.

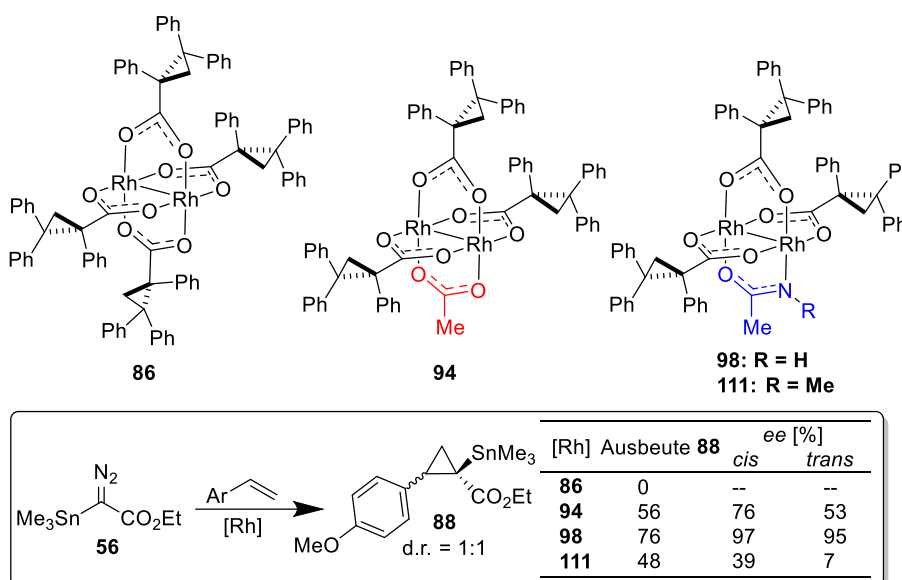
Überblick

Die asymmetrische, intermolekulare Cyclopropanierung unter Verwendung von α -metallierten Diazoverbindungen ermöglicht die Darstellung von stereodefinierten α -metallierten Cyclopropanen. Diese sind wertvolle Bausteine für die Darstellung von Enantiomeren-angereicherten, strukturell vielfältigen Cyclopropanen (Schema 1).



Schema 1: Konzeptionelle Übersicht

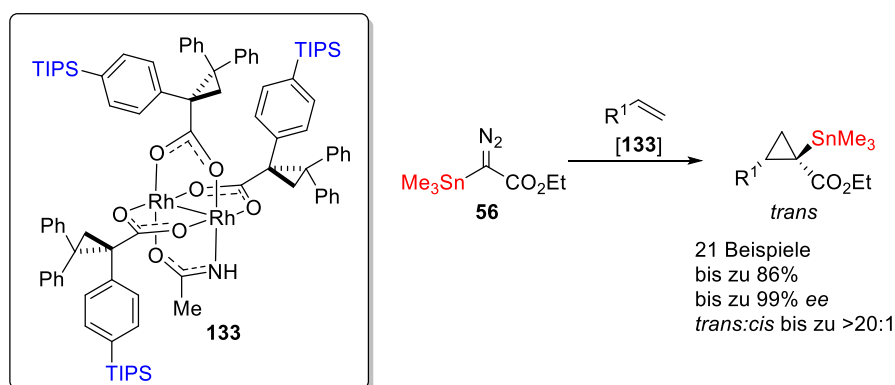
Der heteroleptische Dirhodium(II)-Komplex **98** weist eine einzigartige Reaktivität als Katalysator in dieser Cyclopropanierungsreaktion auf. Ursprünglich wurde **98** als Verunreinigung in Chargen der homoleptischen Stammverbindung $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) entdeckt. Die N-H-Funktionalität des Amidat-Liganden von **98** ist ausschlaggebend für die beobachtete exzellente Enantioselectivität. Dies wird durch die Hypothese erklärt, dass eine inter-Liganden Wasserstoffbrücke im intermediär gebildeten Dirhodium(II)-Carben die Stereochemie der Reaktion bestimmt. Experimentelle Untersuchungen sowie DFT-Rechnungen untermauern diese Hypothese (Schema 2).



Schema 2: Auswirkungen von unterschiedlichen Dirhodium(II)-Katalysatoren in der Cyclopropanierung von **56**.

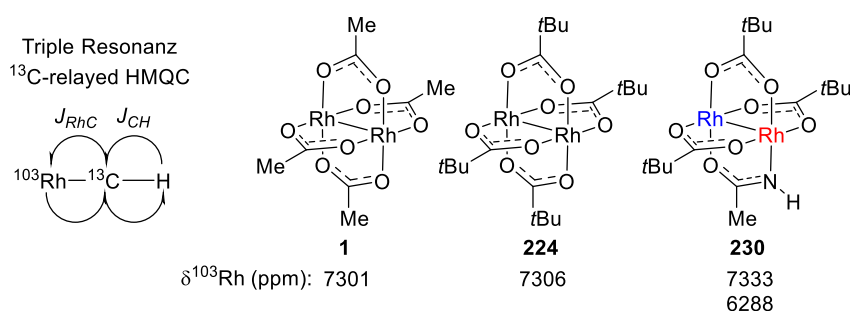
Die bei der Cyclopropanierung mit **56** gebildeten, optisch aktiven Cyclopropylstannane eignen sich für eine stereoretentive Kreuzkupplung. Die in dieser Arbeit gezeigten Beispiele zeigen zum ersten Mal, dass sich chirale, quaternäre Stereozentren durch Stille-Migita Reaktion darstellen lassen.

Die Kombination von DFT-Rechnungen mit gezielten Laborexperimenten ermöglichte die Entwicklung einer zweiten Generation von heteroleptischen Dirhodium(II)-Katalysatoren, welche sich nicht nur durch Enantioselektivität sondern auch durch eine hohe Diastereoselektivität in Cyclopropanierungen auszeichnen. Mit dem Dirhodium(II)-Komplex **133**, welcher drei Triisopropylsilyl (TIPS)-Gruppen trägt, ist für eine Vielzahl von Cyclopropanen die Darstellung eines einzelnen Isomers möglich.



Schema 3: Enantio- und Diastereoselektive Cyclopropanierung mit dem Dirhodium(II)-Katalysator **133**.

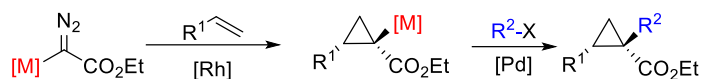
Ein neues H(C)Rh-Triple-Resonanz-NMR-Experiment ermöglicht die schnelle Bestimmung der bisher unbekanntenen ^{103}Rh chemischen Verschiebungen mehrerer Dirhodium(II)-Komplexe. Die Analyse der auf diese Weise gewonnenen Daten erlaubt Rückschlüsse auf die Einflüsse von äquatorialen-, axialen- und Metallo-Liganden auf die entsprechenden Rhodium-Kerne. Berechnete ^{103}Rh chemische Verschiebungen zeigen eine exzellente Korrelation zu den gemessenen Daten und bilden die Grundlage für eine qualitative sowie quantitative Analyse der Abschirmungstensoren in Dirhodium(II)-Komplexen.



Schema 4: Schematische Darstellung des H(C)Rh-NMR und ^{103}Rh chemische Verschiebungen von ausgewählten Dirhodium(II)-Komplexen.

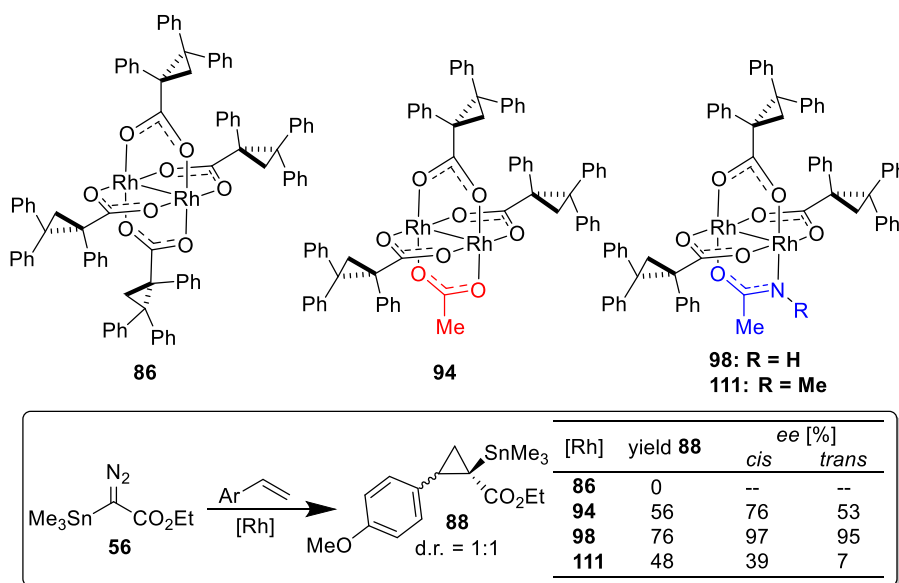
Abstract

The asymmetric, intermolecular cyclopropanation of α -metallated diazo compounds enables the synthesis of stereodefined α -metallated cyclopropanes, which are valuable building blocks to access enantioenriched, structurally diverse cyclopropanes (Scheme 1).



Scheme 1: Conceptual Overview

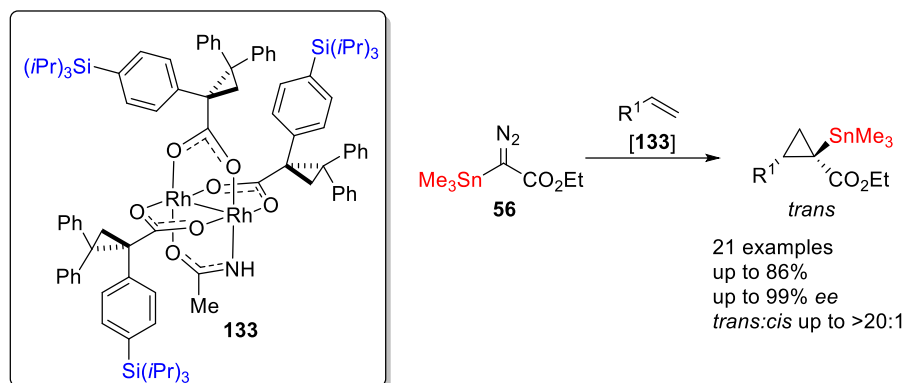
The heteroleptic dirhodium(II)-complex **98** exhibits uniquely effective reactivity as catalyst in this cyclopropanation. Originally, **98** was discovered as a trace impurity in batches of the homoleptic parent complex $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**). The key for the observed excellent enantioselectivity is the N-H functionality of its amidate-ligand. This can be explained by an inter-ligand hydrogen bond in the transient dirhodium(II)-carbene, which determines the stereochemistry of the cyclopropanation. This notion is supported by experimental results as well as DFT-calculations (Scheme 2).



Scheme 2: Reactivity of dirhodium(II)-catalysts in the cyclopropanation of **56**.

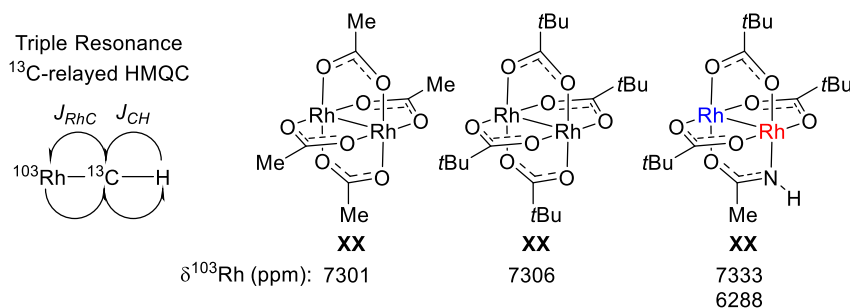
The optical active cyclopropylstannanes formed in the cyclopropanation of **56** are suitable substrates for a stereoretentive cross-coupling. The results shown in this work are the first examples ever for the formation of quaternary stereocenters through the Stille-Miyatake reaction.

A combination of DFT-calculations and experimentation enabled the rational design of a “second generation” of dirhodium(II)-catalysts, which not only exhibit exceptional enantioselectivity, but also high levels of diastereoselectivity. Dirhodium(II)-complex **133**, which carries three sterically demanding triisopropylsilyl (TIPS)-groups, catalyses the formation of a single isomer in the cyclopropanation of a variety of substrates (Scheme 3).



Scheme 3: Enantio- and diastereoselective cyclopropanation with dirhodium(II)-catalyst **133**.

Finally, a novel H(C)Rh-triple-resonance-NMR-experiment enables the rapid determination of previously unknown ^{103}Rh chemical shifts of a variety of dirhodium(II)-complexes. The analysis of these shifts gives insights into the effects of equatorial-, axial, and metallo-ligands on each rhodium-center. Calculated ^{103}Rh chemical shifts show an excellent correlation to the experimental values and form a sound basis for the qualitative and quantitative analysis of the shielding tensors in dirhodium(II)-complexes (Scheme 4).



Scheme 4: Overview of the H(C)Rh-NMR experiment and ^{103}Rh chemical shifts of selected dirhodium(II)-complexes.

Inhalt

1.	Einleitung.....	1
1.1.	Asymmetrische Katalyse	1
1.2.	Cyclopropane als Strukturelemente in Pharmazeutika und Naturstoffen	2
1.3.	Rhodium-katalysierte Cyclopropanierungen mit Diazoverbindungen.....	4
1.3.1.	Mechanismus der Rhodium-katalysierten Cyclopropanierung mit Diazoverbindungen.....	6
1.3.2.	Enantioselektive Katalyse mit chiralen Dirhodium(II)-Komplexen.....	9
1.4.	Heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe.....	12
1.4.1.	Herstellung heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe.....	12
1.4.2.	Reaktivität heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe	14
1.5.	Diazoverbindungen	15
1.6.	α -Metallierte Diazoverbindungen.....	16
1.6.1.	Alkali- und Erdalkalimetall-substituierte Diazoverbindungen.....	16
1.6.2.	Übergangsmetall-substituierte Diazoverbindungen	17
1.6.3.	Gruppe-IV-Metall(oid)-substituierte Diazoverbindungen	17
1.6.4.	Anwendungen α -metallierter Diazoverbindungen	18
1.7.	α -Metallierte Cyclopropane	21
2.	Zielsetzung.....	23
3.	Rhodium-katalysierte Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen.....	24
3.1.	Darstellung von α -metallierten α -Diazoessigsäureestern.....	24
3.2.	Dirhodium(II)-Katalysatoren für die Cyclopropanierung mit α -Stannyl α -Diazoacetaten	25
3.3.	Darstellung von $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (86)	28
3.3.1.	Analyse der Nebenprodukte.....	31
3.4.	Synthetische Zugänge zu heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen	34
3.4.1.	Darstellung von $\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3$ (98)	44
3.5.	Substratumfang.....	46
3.5.1.	Variation der Olefine	46

3.5.2.	Variation der Diazoverbindungen.....	48
3.6.	Der Acetamidat Effekt: Mechanistische Untersuchungen	49
3.6.1.	Die Rolle der inter-Ligand Wasserstoffbrückenbindung.....	53
3.6.2.	Versuche zur Charakterisierung des reaktiven Dirhodium(II)- Carben- Intermediats 112	55
3.7.	DFT-Rechnungen.....	57
3.8.	Fazit.....	58
4.	Enantio- und diastereoselektive Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen.....	59
4.1.	Optimierung der Katalysatorsynthese.....	59
4.2.	Weiterentwicklung der heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Katalysatoren.....	60
4.2.1.	Übergangszustände der asymmetrischen Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen.....	61
4.2.2.	Entwicklung eines <i>trans</i> -diastereoselektiven Dirhodium(II)-Katalysators.....	64
4.2.3.	<i>trans</i> -Diastereoselektive Cyclopropanierung	68
4.2.4.	Evaluation der <i>trans</i> -selektiven zweiten Katalysatorgeneration	72
4.2.5.	Reaktionskinetik.....	74
4.3.	Entwicklung einer katalysator-kontrollierten, diastereodivergenten Cyclopropanierung.....	77
4.3.1.	Dirhodium(II)-Komplexe mit modifizierten Amidat-Liganden.....	78
4.3.2.	3,5-substituierte Dirhodium(II)-Komplexe als <i>cis</i> -selektive Katalysatoren	82
4.3.3.	β -Phenyl modifizierter Dirhodium(II)-Komplex.....	86
4.3.4.	Geometrie der <i>cis</i> -selektiven Katalysatoren.....	87
4.4.	Heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe mit klassischen chiralen Liganden.....	91
4.5.	Heteroleptische Bismut-Rhodium-Amidat-Komplexe.....	95
4.6.	Substratabhängige Diastereoselektivität in der Cyclopropanierung mit α -silylierten Diazonitrilen	97
4.7.	Fazit.....	102
5.	Folgechemie der Cyclopropylstannane	103
5.1.	Stereoretentive Stille-Migita-Kupplung von Cyclopropylstannanen	103

5.2.	Zinn-Halogen-Austausch von Cyclopropylstannanen	107
5.3.	Fazit	110
6.	Triple Resonanz-NMR-Spektroskopie zur Detektion der chemischen Verschiebung von ^{103}Rh	111
6.1.	^{103}Rh -NMR-Spektroskopie	111
6.2.	^{103}Rh -NMR-Spektroskopie von Dirhodium(II)-Schaufelrad-Komplexen	112
6.3.	^1H - ^{103}Rh -HMOC-NMR	113
6.4.	Entwicklung eines Triple-Resonanz- $^1\text{H}(^{13}\text{C})^{103}\text{Rh}$ -NMR-Experiments	114
6.5.	Herstellung von ^{13}C -isotopenmarkiertem $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$	117
6.6.	Einflüsse des axialen Liganden auf die ^{103}Rh chemische Verschiebung	118
6.7.	Einflüsse des äquatorialen Liganden auf die ^{103}Rh chemische Verschiebung	119
6.7.1.	Heteroleptische Dirhodium(II)-Acetat/Trifluoracetat-Komplexe	119
6.7.2.	Abhängigkeit der ^{103}Rh chemischen Verschiebung vom pK_A -Wert der äquatorialen Liganden	121
6.7.3.	Dirhodium(II)-Komplexe mit äquatorialen N-Donor-Liganden	122
6.8.	Einflüsse der Metalloliganden auf die ^{103}Rh chemische Verschiebung	124
6.9.	Theoretische Studien zur ^{103}Rh chemischen Verschiebung	126
6.10.	^{103}Rh -NMR von Dirhodium(II)- und Rhodium(III)-Carben-Komplexen	129
6.11.	Fazit	134
7.	Ligandenaustauschreaktionen an Dirhodium(II)-Komplexen	135
7.1.	Ligandenaustausch-Reaktionen an $\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4$ (13)	135
7.2.	Heteroleptische Dirhodium(II)-Amidat-Trifluoracetat Komplexe	137
7.3.	^{103}Rh -NMR von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen	142
	Fazit	146
8.	Zusammenfassung	147
9.	Experimental	153
9.1.	General	153
9.2.	Preparation of Diazo Compounds	154
9.3.	Preparation of Ligands	161
9.4.	Preparation of Dirhodium Complexes	174

9.5.	Preparation of Cyclopropanes.....	217
9.6.	Follow-Up Modifications of Cyclopropylstannanes.....	254
9.7.	Additional Information.....	257
9.8.	Crystallographic Data.....	260
10.	Abkürzungsverzeichnis.....	284
11.	Literaturverzeichnis.....	286

“There is nothing like looking, if you want to find something. You certainly usually find something, if you look, but it is not always quite the something you were after.”

J. R. R. Tolkien

1. Einleitung

1.1. Asymmetrische Katalyse

Die wichtigsten Bausteine des Lebens, Aminosäuren, Zucker und Nukleinsäuren, sind chiral. Molekulare Wechselwirkungen in biologischen Systemen basieren daher auf Interaktionen zwischen optisch aktiven Molekülen. Das bedeutet, dass die Rezeptoren im menschlichen Körper unterschiedlich mit den jeweiligen Enantiomeren einer Verbindung wechselwirken und daher die pharmakologische Aktivität von verschiedenen Enantiomeren jeweils unterschiedlich sein kann. Für die medizinische Chemie ist es daher von großer Bedeutung Wirkstoffe enantiomerenrein herstellen zu können.^[1] Spätestens seit der Einführung von strengen Richtlinien zur Vermarktung von racemischen Wirkstoffen durch die FDA im Jahr 1992^[2] steht die Herstellung von enantiomerenreinen Verbindungen im Fokus der organischen Synthese. Traditionelle Methoden zur Darstellung von enantiomerenreinen Verbindungen basieren häufig auf der Verwendung von enantiomerenreinen Ausgangsmaterialien aus natürlichen Quellen, dem sogenannten „*chiral pool*“,^[3] oder es werden stöchiometrische Mengen eines chiralen Auxiliars verwendet. Wesentlich vielseitiger und oft auch ökonomischer sind katalytische, asymmetrische Prozesse, bei denen die chirale Information durch einen Katalysator vermittelt wird.^[4] Die asymmetrische Katalyse, also die Entwicklung und Anwendung von optisch aktiven Katalysatoren, ist daher ein wichtiges Forschungsgebiet der organischen und metallorganischen Chemie. Dies wird auch dadurch deutlich, dass in den letzten 50 Jahren drei Chemie-Nobelpreise für drei unterschiedliche Teilbereiche der asymmetrischen Katalyse vergeben wurden: 1975 an Cornforth für die Enzymkatalyse und Prelog für Studien zur Stereochemie,^[5] 2001 an Knowles, Noyori und Sharpless für asymmetrische Übergangsmetallkatalyse,^[6] und 2021 an MacMillan und List für die asymmetrische Organokatalyse.^[7]

1.2. Cyclopropane als Strukturelemente in Pharmazeutika und Naturstoffen

Der Cyclopropanring ist ein wichtiges Strukturelement in modernen Pharmazeutika. So enthalten 13 der 200 in 2020 umsatzstärksten niedermolekularen Wirkstoffe mindestens einen Cyclopropanring in ihrer Molekülstruktur.^[8] Als bioisostere Gruppe kann ein Cyclopropanring in der Molekülstruktur eines Wirkstoffs die Konformation stabilisieren und die Stabilität und Potenz des Wirkstoffs steigern.^[9] In Cyclopropanen ist die C-H Bindung kürzer und stärker ($\approx 106 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) als in Alkanen wie Ethan ($\approx 101 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[10] Dadurch ist die H-Abstraktion schwieriger, wodurch der oxidative Metabolismus erschwert wird. Während *N*-Ethyl-Gruppen beispielsweise von CYP450 oxidiert werden, sind *N*-Cyclopropyl-Gruppen metabolisch stabil.^[11] Ein Cyclopropanring ist auch weniger lipophil als Isopropyl- oder Phenyl-Gruppen, was sich in einem geringeren clogP-Wert widerspiegelt.^[10] Beispiele, welche die Relevanz des Cyclopropanrings als Strukturelement in unterschiedlichen Wirkstoffklassen zeigen, sind die Antidepressiva Tranylcypromin und Levomilnacipran, bei denen der Cyclopropanring das zentrale Strukturelement ist (Abbildung 1). Tranylcypromin ist ein Phenethylamin-Derivat und ein starker MAO-Inhibitor. Durch Öffnung des Cyclopropanrings geht Tranylcypromin eine kovalente Bindung mit dem Flavin-MAO-B-Enzymkomplex ein und führt so zur Inhibition des Enzyms.^[12] Levomilnacipran und Milnacipran sind Serotonin-Noradrenalin-Wiederaufnahme-Inhibitoren (SNRI). Das enantiomerenreine (1*S*,2*R*)-Levomilnacipran ist deutlich aktiver als racemisches Milnacipran,^[13] was ein wichtiges Beispiel für die Bedeutung der Stereochemie in Cyclopropan-Wirkstoffen ist. Das Chinolon-Antibiotikum Cyprofloxacin stellt eine Weiterentwicklung der Nalidixinsäure dar und ist deutlich aktiver gegen Gram-negative Bakterien.^[14] Steroidale Aldosteron Antagonisten wie Drospirenon weisen eine höhere *in vivo* Aktivität auf als nicht-cyclopropanierte Derivate. Dies kann auf eine höhere metabolische Stabilität durch die Cyclopropanierung zurückgeführt werden.^[15]

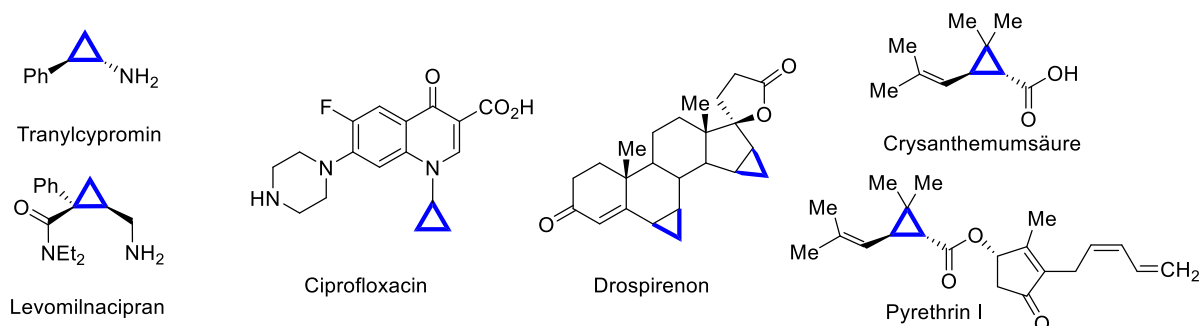


Abbildung 1: Beispiele für Wirkstoffmoleküle und Insektizide mit Cyclopropanringen.

Neben der Medizinalchemie sind Cyclopropane auch in der Agrochemie von großer Bedeutung. Die synthetischen Pyrethroide^[16] wie Allethrin I, sowie natürlich vorkommende Pyrethrine wie Pyrethrin I sind weit verbreitete Insektizide, deren Struktur sich von der Chrysantemumsäure ableitet, einem monoterpenischen Cyclopropan.^[17] Auch in vielen Naturstoffen sind Cyclopropanringe enthalten (Abbildung 2). Das einfachste Beispiel hierfür ist die 1-Aminocyclopropan-carbonsäure, welche die Ausgangsverbindung für das Pflanzenhormon Ethylen ist.^[18] Eine Vielzahl komplexerer Cyclopropan-Naturstoffe wurde bereits synthetisiert.^[19-20] Für den Aufbau des Cyclopropanrings wurden verschiedene Methoden angewendet. (-)-Lundurin A wurde zum Beispiel von Qin *et al.* durch eine „late-stage“ intramolekulare Simmons-Smith-Cyclopropanierung dargestellt.^[21] Zur Totalsynthese von (-)-Nardoaristolon B nutzten Echavarren *et al.* als Schlüsselschritt eine Gold-katalysierte, oxidative Cyclisierung.^[22] Bei (+)-Salvileucalin B wurde von Reisman *et al.* das zentrale Tricyclo[3.2.1.0]octan Ringsystem durch eine intramolekulare, diazobasierte Carben-Cyclopropanierung des Aromaten aufgebaut.^[23-24] Auch bei der Totalsynthese der Casban-Diterpenoide von Fürstner *et al.* wurde eine intramolekulare, diazobasierte Carben-Cyclopropanierung zum Aufbau des Cyclopropanrings verwendet.^[25]

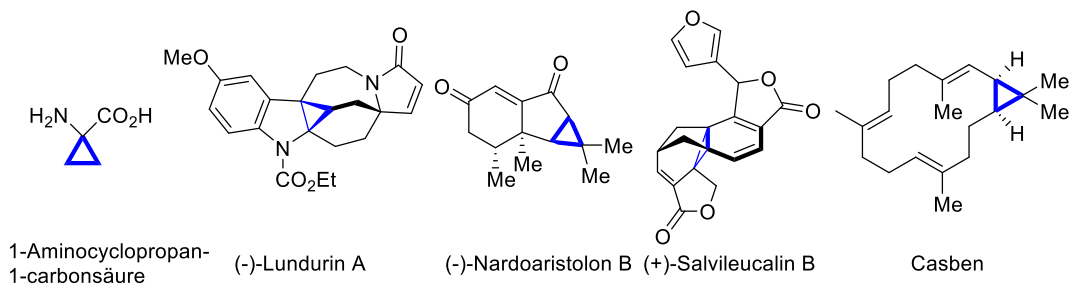
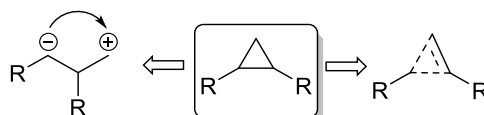


Abbildung 2: Beispiele für Naturstoffe mit Cyclopropanringen.

1.3. Rhodium-katalysierte Cyclopropanierungen mit Diazoverbindungen

Zum Aufbau eines Cyclopropanrings gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze: Ringschlussreaktionen, bei denen eine neue C-C Bindung an einer bestehenden C₃-Einheit geknüpft wird und [2+1]-Cycloadditionen, bei denen zwei neue C-C Bindungen geformt werden (Schema 5).



Schema 5: Retrosynthetische Analyse des Cyclopropan-Fragments.

Übergangsmetallkatalysierte [2+1]-Cycloadditionen zwischen Carben(oid)en und Olefinen sind eine attraktive Option zur stereoselektiven Darstellung von Cyclopropanen. Durch die Auswahl eines geeigneten chiralen Übergangsmetallkatalysators kann hohe Enantioselektivität erreicht werden und die Cyclopropanierung unter vergleichsweise milden Bedingungen ablaufen. Häufig verwendete Übergangsmetallkatalysatoren für diazobasierte Carben-Cyclopropanierungen sind Cu-,^[26-29] Ru-,^[30] Pd-,^[31] oder Rh-Komplexe. Neben einigen Rhodium(III)-Komplexen^[32] werden am häufigsten Dirhodium(II)-Komplexe verwendet.^[33] In diesen Komplexen sind die zwei zentralen Rhodium-Atome durch eine Rh-Rh-Einfachbindung verbunden. Das homobimetallische Rh-Rh-Fragment wird hierbei von vier äquatorialen μ^2 -Liganden verbrückt. Die äquatorialen Liganden koordinieren senkrecht zueinander an die zentralen Rhodium-Atome, wodurch die Struktur des Komplexes eine Ähnlichkeit zu den Schaufeln eines Wasserrads aufweist. Daher werden diese Verbindungen häufig als Schaufelradkomplexe bezeichnet. Neben den überbrückenden äquatorialen Liganden besitzen die meisten Dirhodium(II)-Komplexe auch axiale Liganden (L). Diese Liganden liegen auf der Rh-Rh-Bindungsachse und sind oftmals kinetisch labil (Abbildung 3). Die durch Dissoziation der axialen Liganden freiwerdenden Koordinationsstellen sind die reaktiven Zentren der Dirhodium(II)-Komplexe.

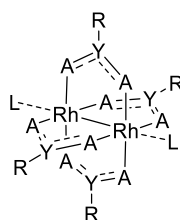


Abbildung 3: Allgemeine Struktur der Dirhodium(II)-Schaufelradkomplexe.

Als äquatoriale Liganden werden am häufigsten Carboxylate (Abbildung 4, A) verwendet, deren O-Atome jeweils an ein Rhodium-Atom koordinieren. Daneben existieren auch viele Komplexe mit Amidat- (Abbildung 4, B)^[34] oder Phosphat-Liganden (Abbildung 4, C).^[35-36] Weniger weit verbreitet sind Dirhodium(II)-Komplexe mit äquatorialen Amidinat-^[37] oder Phospin-Liganden.^[38]

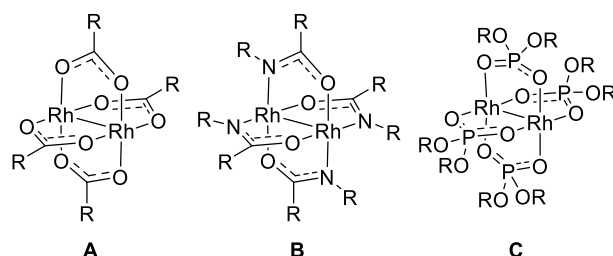
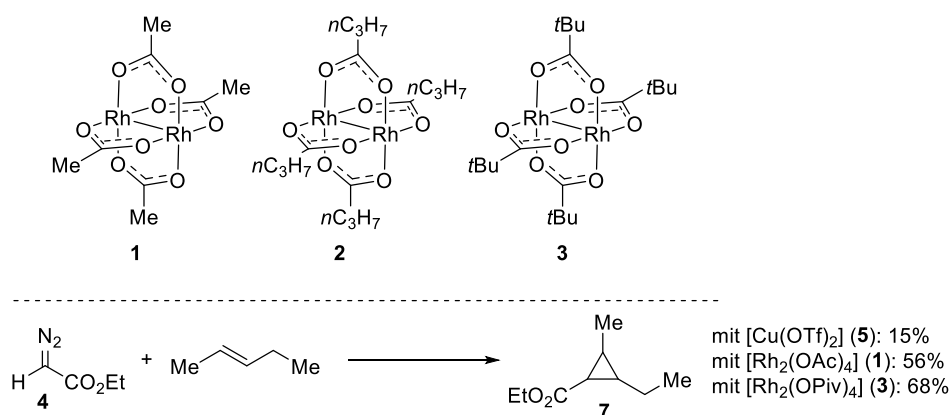


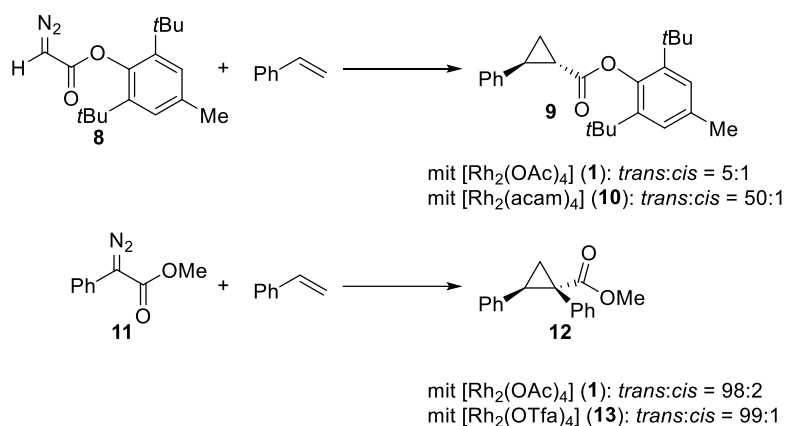
Abbildung 4: Beispiele für μ_2 -äquatoriale Liganden.

Die Entwicklung von Dirhodium(II)-Schaufelradkomplexen als Carben-Transfer-Katalysatoren begann mit der Entdeckung von Teyssié *et al.*, dass $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**)^[39] die Zersetzung von Ethyldiazoacetat (EDA, **4**) katalysiert (Schema 6).^[40] Die dabei generierten Carbene wurden zunächst für O-H Insertionen verwendet.^[40] Später wurden dann $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) und andere Dirhodium(II)-Carboxylate auch in Cyclopropanierungsreaktionen eingesetzt.^[41] Die untersuchten Dirhodium(II)-Carboxylate ermöglichten höhere Ausbeuten als die traditionellen Katalysatoren $[\text{Cu}(\text{OTf})_2]$ (**5**) oder $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (**6**) (Schema 6). Bis heute dominieren $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) und andere Dirhodium(II)-Carboxylate das Feld der Katalysatoren für Cyclopropanierungen mit Diazoverbindungen.^[42] Modifikationen der Katalysatorstruktur wie bei $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_4]$ (**2**) oder $[\text{Rh}_2(\text{OPiv})_4]$ (**3**) zielten dabei zunächst auf eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmittel ab.^[41]



Schema 6: Beispiele für die Cyclopropanierung mit EDA (**4**) mit unterschiedlichen Carben-Transfer-Katalysatoren.^[41]

Im weiteren Verlauf der Forschung rückte die Stereoselektivität der Cyclopropanierungsreaktionen in den Vordergrund. Erste Ansätze zur Verbesserung der Diastereoselektivität basierten auf Modifikationen der Diazoverbindung und der elektronischen Eigenschaften der Dirhodium(II)-Katalysatoren. Während beispielsweise die Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoverbindung **8** mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Diastereomer von **9** im Verhältnis von *trans*:*cis* = 5:1 ergibt, liefert die Reaktion mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ (**10**) jedoch *trans*-**9** mit einem Diastereomerenverhältnis von 50:1 (Schema 7).^[43]

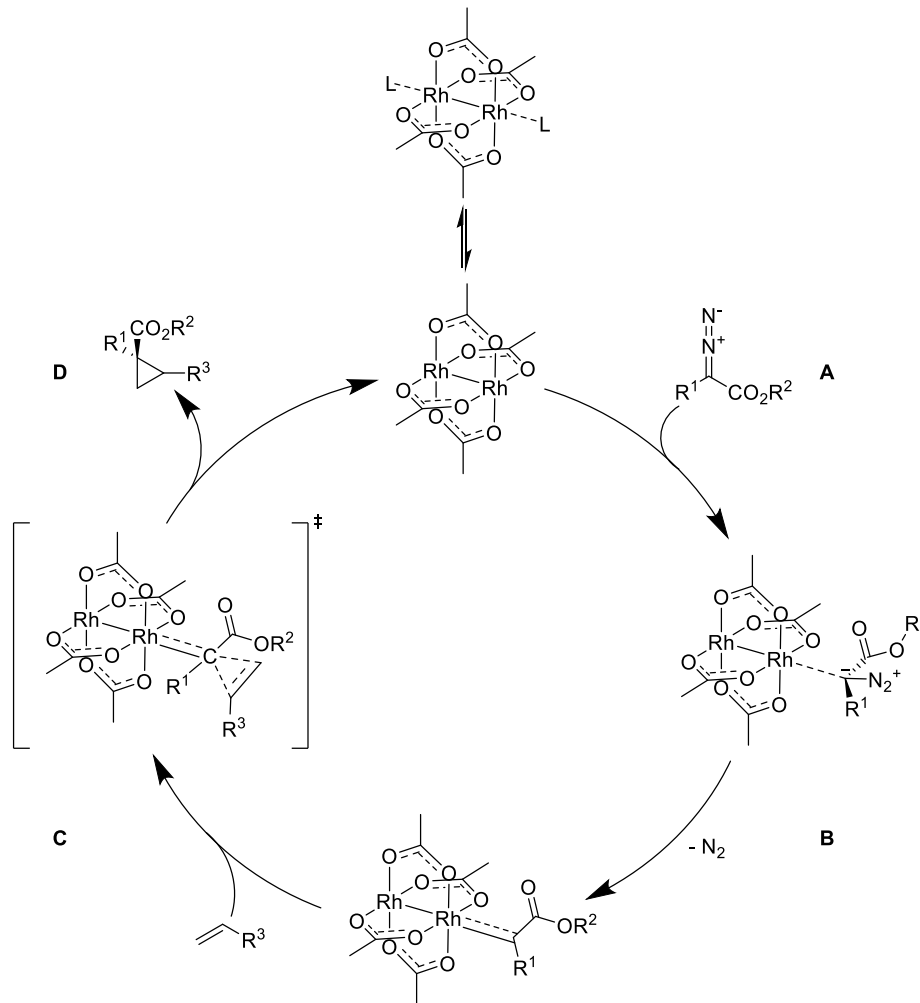


Schema 7: Diastereoselektivität in der Rhodium-katalysierten Cyclopropanierung mit Diazoverbindungen.

Ein weiterer wichtiger Schritt für die Entwicklung von diastereoselektiven Cyclopropanierungsreaktionen war die Entdeckung von Davies *et al.*, dass Diazoverbindungen, die sowohl einen Aromaten als auch eine Ester-Gruppe (oder einen anderen elektronenziehenden Substituenten) am Diazokohlenstoff tragen (wie **11**), in den meisten Fällen selektiv das *trans*-Cyclopropan ergeben.^[44] Da der Aromat vergleichsweise elektronenreich ist und die Ester-Gruppe elektronarm, werden diese Diazoverbindungen auch als Donor-Akzeptor-Diazoverbindung bezeichnet. Sie spielen bis heute eine herausragende Rolle in Rhodium-katalysierten Cyclopropanierungen (*vide infra*).

1.3.1. Mechanismus der Rhodium-katalysierten Cyclopropanierung mit Diazoverbindungen

Der Mechanismus der Rhodium-katalysierten Cyclopropanierung ist nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung.^[45-47] Es herrscht jedoch Einigkeit darüber, dass die Reaktion aus zwei grundlegenden Schritten besteht: Der Zersetzung der Diazoverbindung zu einem Metallcarben und der anschließend erfolgende Angriff eines Nukleophils auf ebendieses reaktive Intermediat.^[48]



Schema 8: Postulierter Mechanismus für die Cyclopropanierung von Olefinen über Dirhodium(II)-Carbene.

Vor dem ersten Reaktionsschritt muss mindestens einer der axialen Liganden des Dirhodium(II)-Katalysators dissoziieren, um eine freie Koordinationsstelle für den Angriff der Diazoverbindung (Schema 8, **A**) zu bilden.^[49] Die Carbenbildung erfolgt anschließend über zwei Teilschritte, von denen laut DFT-Rechnungen, die Stickstoffabspaltung (Schema 8, **B**) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist.^[46] Umfangreiche spektroskopische^[50] und kristallografische^[51-53] Untersuchungen konnten die Existenz des intermediär gebildeten Carbens bestätigen. Das „superelektrophile“ Rhodium-Carben lässt sich am besten durch das Modell der 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung beschreiben.^[48, 51, 54] Die mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelte Rh-C-Bindungslänge beträgt 2,061 Å.^[51] Dieser vergleichsweise lange Bindungsabstand deutet auf eine Bindungsordnung kleiner als zwei hin und dadurch auf eine geringfügige π -Rückbindung vom Dirhodium(II)-Kern zum Carben, was den superelektrophilen Charakter des Carben-Kohlenstoffs erklärt. Das reaktive Carben-Intermediat reagiert im weiteren Verlauf der Reaktion mit Olefinen in einer [2+1]-Cycloaddition zu Cyclopropanen (Schema 8, **C, D**). Der dabei durchlaufene Übergangszustand wird als konzertiert und asynchron beschrieben.^[45-46]

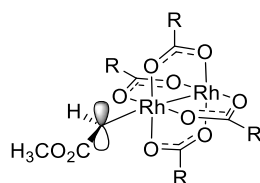


Abbildung 5: (3z/4e)-Bindung eines „superelektrophilen“ Dirhodium(II)-Carbens

Da Dirhodium(II)-Carbene stark elektrophil sind, haben elektronenschiebende Substituenten einen stabilisierenden Einfluss, während elektronenziehende Substituenten das Rhodium-Carben destabilisieren. Dieser Effekt lässt sich entlang der Reihe von Donor-Donor- (Abbildung 6, **A**) bis Akzeptor-Akzeptor-Carbenen (Abbildung 6, **D**) veranschaulichen. Donor-Akzeptor-Carbene (Abbildung 6, **B**) und Akzeptor-Carbene (Abbildung 6, **C**) finden sich in der Mitte dieses Spektrums und stellen einen Kompromiss zwischen Reaktivität und Stabilität dar. Daher gehören diese auch zu den häufigsten in der Literatur beschriebenen Spezies.^[55]

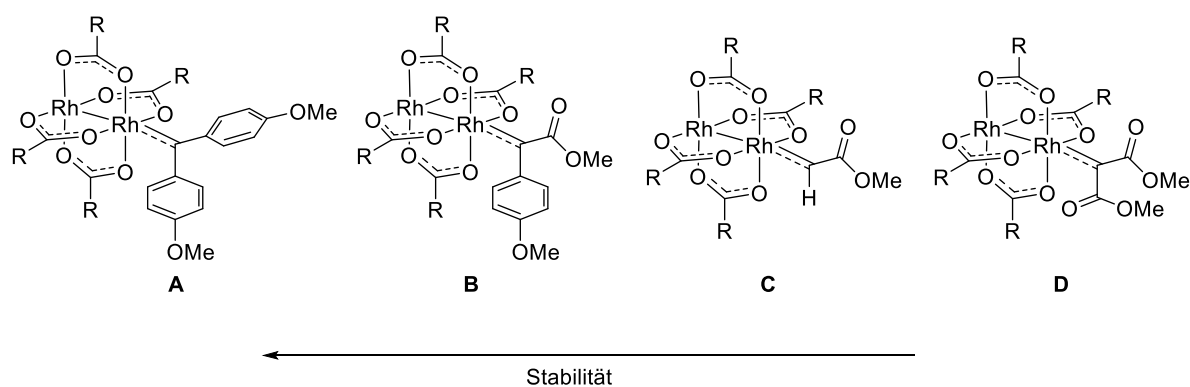


Abbildung 6: Stabilität von Dirhodium(II)-Carbenen mit unterschiedlichen Substituenten.

Bei der Betrachtung der Struktur des Dirhodiumcarbens ist die Orientierung der Carben-Substituenten relativ zu den Liganden des Dirhodium(II)-Komplexes von großem Interesse, weil sie ausschlaggebend für die Angriffsrichtung des Nucleophils in der [2+1]-Cycloaddition ist. Theoretische Studien von Autschbach und Davies ergaben, dass das Carben in einer gestaffelten Konformation vorliegt, da so die sterische Wechselwirkung zwischen Carben und äquatorialen Liganden minimiert wird.^[46] Das Autschbach-Davies Modell wurde später von Fürstner *et al.* durch Kristallstrukturen bestätigt.^[51] In diesen Strukturen ist außerdem eine zweite strukturelle Eigenschaft zu erkennen: Das Carbonyl-Sauerstoff-Atom des Ester-Substituenten eines Donor-Akzeptor-Carbens steht senkrecht zur Carben-Rh-Bindung und schirmt damit die Seite des Esters für den Angriff des Nucleophils ab. Das Nucleophil, im Falle einer Cyclopropanierungsreaktion ein Olefin, muss daher den Carbenkohlenstoff entlang einer Trajektorie über den Aryl-Ring angreifen (Abbildung 7). Nach diesem Mechanismus steht der Substituent des Olefins im Produkt *trans* zur Ester-Gruppe. Dies erklärt die unabhängig vom

Katalysator beobachtete *trans*-Selektivität in der Cyclopropanierung mit Donor-Akzeptor-Diazoverbindungen (Schema 7).

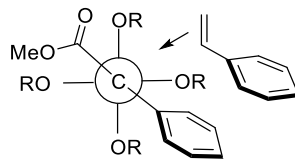


Abbildung 7: Skizze der Trajektorie von Styrol an ein Donor-Akzeptor-Carben nach dem Modell von Autschbach und Davies.^[46]

1.3.2. Enantioselektive Katalyse mit chiralen Dirhodium(II)-Komplexen

Dirhodium(II)-Komplexe mit chiralen äquatorialen Liganden ermöglichen eine chirale Induktion in den von ihnen katalysierten Reaktionen.^[56-58] Dadurch sind chirale Cyclopropane mit hoher Enantioselektivität zugänglich.^[59] Für enantioselektive Cyclopropanierungen steht eine Vielzahl an chiralen Dirhodium(II)-Komplexen zur Verfügung.^[60] Viele Liganden basieren auf natürlichen optisch aktiven Verbindungen aus dem sogenannten „*chiral pool*“. Beispiele dafür sind die DOSP-,^[61] PTTL-,^[62] oder MEPY-Liganden,^[63] deren Struktur sich von Aminosäuren ableitet. Andere Liganden wie TPCP^[64] wiederum werden selbst durch eine asymmetrische Rhodium-katalysierte Cyclopropanierung hergestellt.

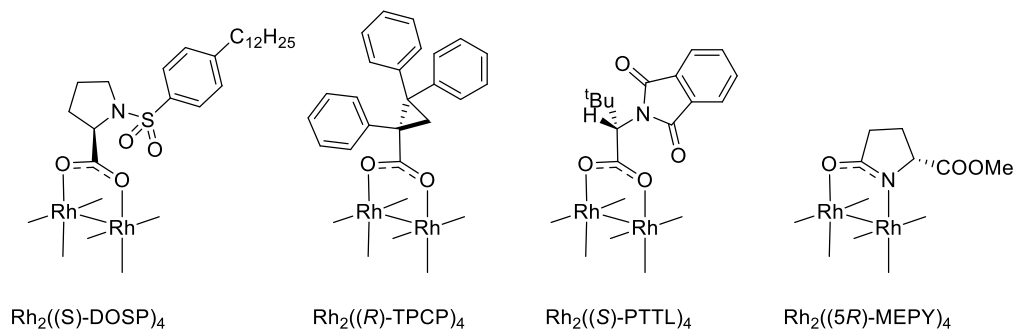


Abbildung 8: Beispiele für Dirhodium(II)-Komplexe mit chiralen Liganden (zur besseren Übersichtlichkeit ist nur einer von vier Liganden gezeigt).

Grundsätzlich gilt, dass für eine enantioselektive Cyclopropanierung Carben und Olefin im enantiobestimmenden Schritt in nur einer von mehreren unterschiedlichen räumlichen Orientierungen miteinander reagieren sollten.^[60] Die Orientierung von Carben und Substrat wird dabei von der Ligandensphäre des Katalysators kontrolliert. Die Form der chiralen Tasche um das Rhodium-Zentrum wird sowohl von der räumlichen Struktur der Liganden als auch von ihrer Konformation bestimmt. Je nachdem, wie die chiralen Liganden um die Rh-Rh-Achse ausgerichtet sind, sind grundsätzlich vier verschiedene Konformationen mit

unterschiedlicher Symmetrie möglich. Das Strukturelement, welches die chirale Tasche bildet, kann dabei entweder nach oben zu einem der beiden Rhodium-Atome ausgerichtet sein (α), oder nach unten zum jeweils anderen Rhodium-Atom (β) (Abbildung 9). Von großer Bedeutung für die Stereochemie der Reaktion kann außerdem sein, an welches der beiden Rhodium-Zentren das Carben gebunden ist. In hoch symmetrischen Katalysatoren mit C_2 - oder D_2 -Symmetrie ist die durch die Liganden gebildete chirale Tasche an beiden Rhodium-Zentren gleich. In Komplexen mit niedrigerer Symmetrie wie C_1 oder C_4 sind die Rhodium-Zentren an den beiden Seiten des Komplexes voneinander unterscheidbar, was zu zwei miteinander in Konkurrenz stehenden Reaktionspfaden führen kann. Pauschal betrachtet ist eine hohe Enantioselektivität bei chiralen Dirhodium(II)-Komplexen nur dann möglich, wenn die Reaktion an beiden Seiten des Komplexes zum gleichen Enantiomer des Produkts führt, oder die Reaktion selektiv an einer der beiden Seiten stattfindet.

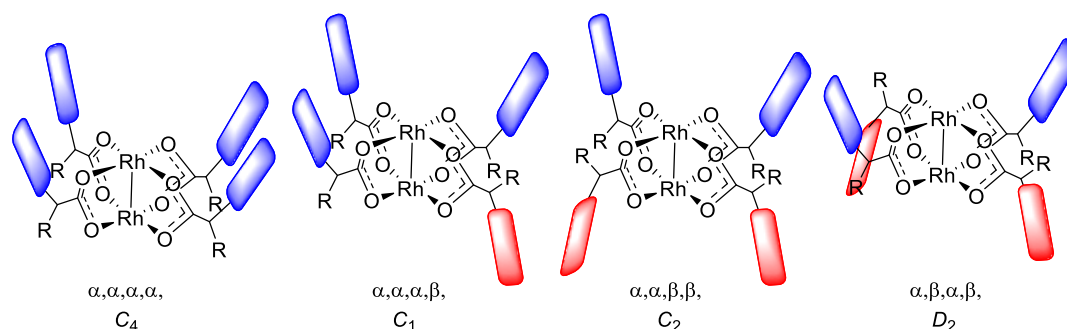


Abbildung 9: Symmetrie der möglichen Konformere von Dirhodium(II)-Carboxylat-Komplexen. Die Flügel repräsentieren den sterisch anspruchsvolleren Teil der Liganden.

Der genaue Mechanismus der chiralen Induktion ist für viele häufig verwendete Katalysatoren nicht bekannt, da die Struktur der entsprechenden Carben-Intermediate nicht bestimmt wurde und die Orientierung der Liganden oftmals in strukturell ähnlichen Komplexen variiert.^[65-67] Dies erschwert die genaue Vorhersage der Stereochemie in Rhodium-katalysierten Reaktionen. Für eine Klasse von Dirhodiumkatalysatoren konnte der Mechanismus der chiralen Induktion basierend auf der Einkristallstruktur des reaktiven Carben-Intermediates **14** aufgeklärt werden (Abbildung 10).^[52-53] Der zur Generierung dieses Carbens verwendete Dirhodium(II)-Komplex $[\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4]$ (**15**) besitzt vier chirale Phthalimid-Liganden, welche in einer $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Konformation, der sogenannten „chiral crown“, orientiert sind.^[66, 68] Der Carben-Kohlenstoff befindet sich im Zentrum dieser chiralen Ligandensphäre und ein angreifendes Nucleophil nähert sich bevorzugt von der Seite des Aryl-Substituenten an (*vide supra*). Durch eine Phthalimid-Gruppe einer der vier Liganden wird die Rückseite (*Re*-Seite) des Aryl-Substituenten abgeschirmt, sodass nur eine Trajektorie an der Vorderseite (*Si*-Seite) des Carbens für den Angriff des Olefins offen steht. Demzufolge verlaufen

Cyclopropanierungen mit Donor-Akzeptor-Carbenen von $[\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4]$ (**15**) mit hoher Enantioselektivität.

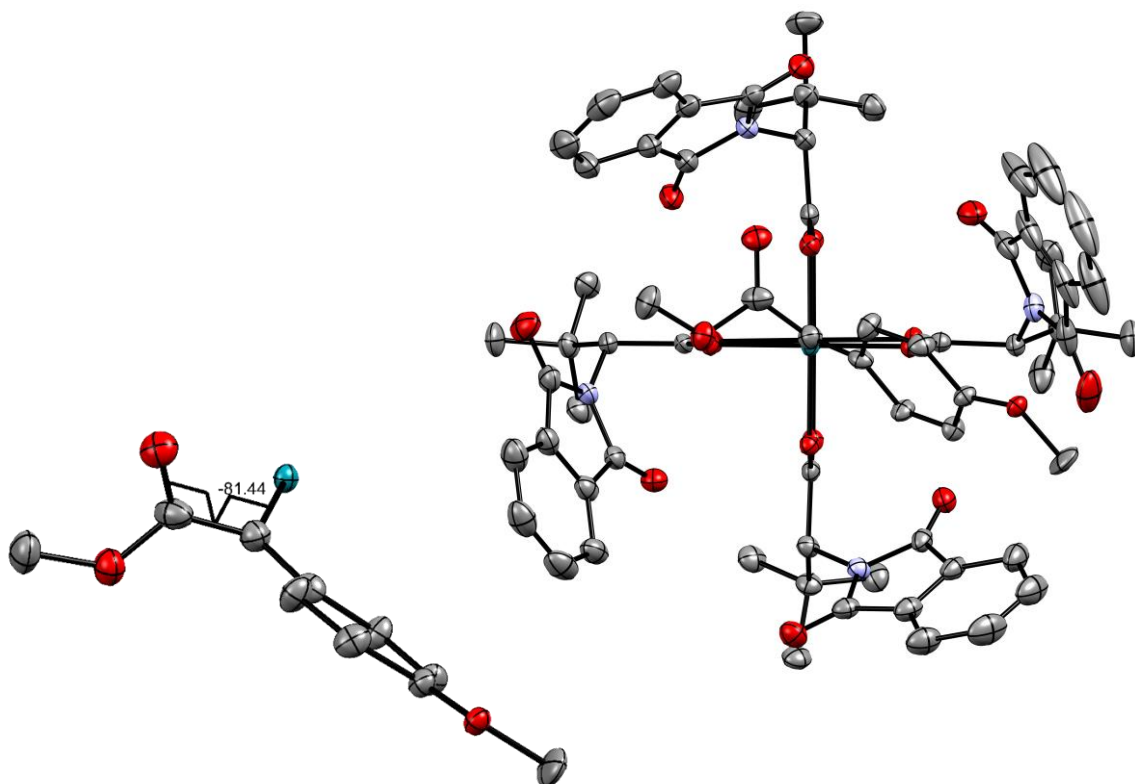


Abbildung 10: Einkristallstruktur des chiralen Dirhodium(II)-Carbens **14**;[52] Vergrößerung des Carbens und Torsionswinkel zwischen Rh-C-Bindung und Carbonyl-Gruppe.

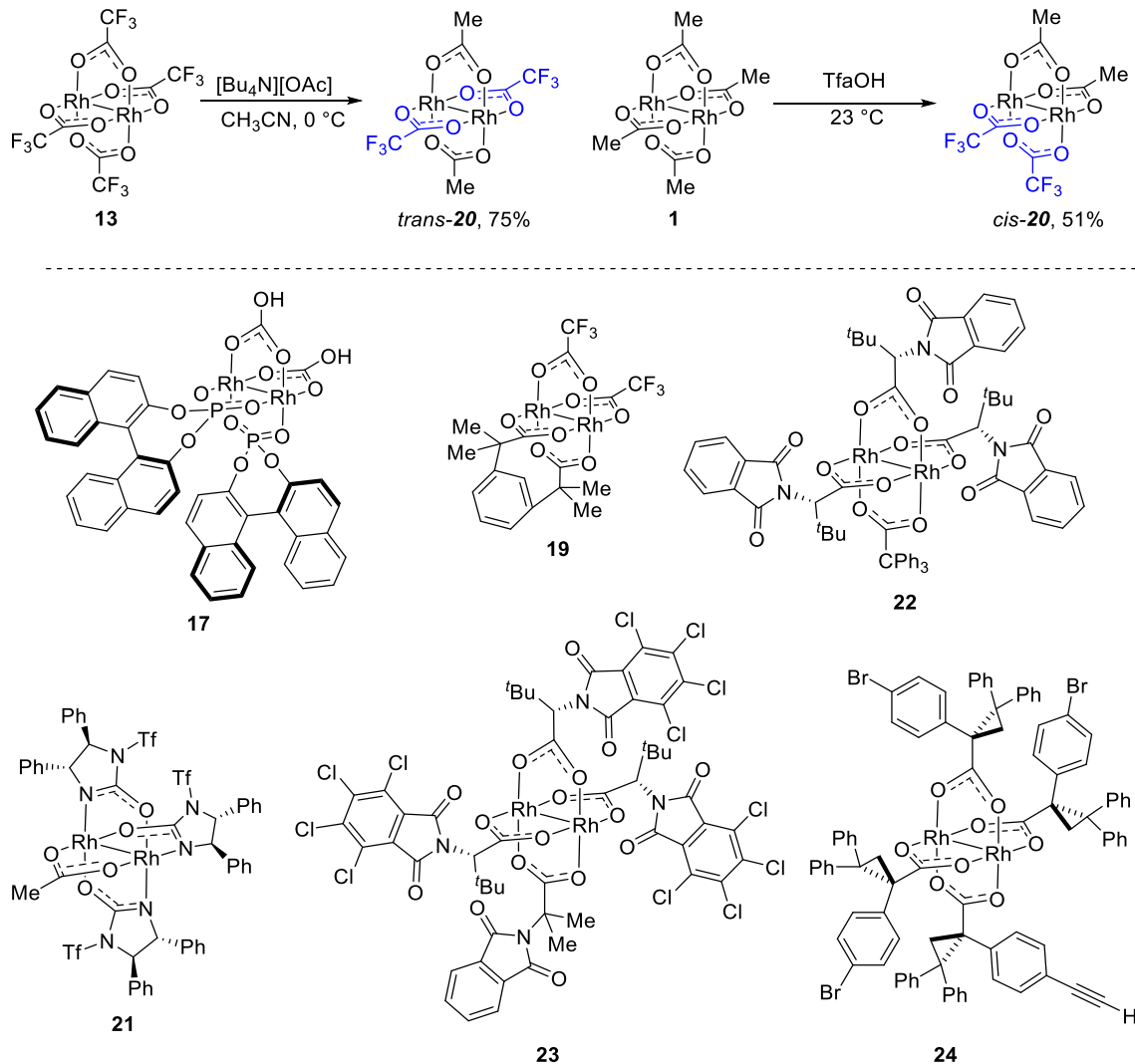
1.4. Heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe

1.4.1. Herstellung heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe

Die meisten Rhodium-Carben-Transfer-Katalysatoren sind homoleptische Dirhodium(II)-Komplexe, die leicht durch vollständigen Ligandenaustausch ausgehend von gängigen Dirhodium(II)-Verbindungen wie dem kommerziell erhältlichen $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) herstellbar sind. Es wird häufig ein Überschuss des gewünschten Liganden (6-8 Äquivalente) eingesetzt, um den vollständigen Austausch aller vier Liganden zu gewährleisten. Im Gegensatz dazu ist die gezielte Darstellung von heteroleptischen Komplexen mit zwei oder mehr unterschiedlichen Liganden herausfordernder, da Anzahl und Position der jeweiligen Liganden kontrolliert werden müssen.

Die am häufigsten verwendete Methode zur Herstellung heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe ist der unvollständige Ligandenaustausch mit geeigneten Rhodium-Ausgangsmaterialien. Die so gebildeten heteroleptischen Komplexe treten als Intermediate bei der Darstellung homoleptischer Komplexe auf. Ein Beispiel dafür ist die Darstellung von $[\text{Rh}_2((\text{S})\text{-MEPY})_4]$ (**16**) ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**). Bei dieser Reaktion konnten verschiedene heteroleptische Intermediate, die sowohl Acetat- als auch MEPY-Liganden enthalten, identifiziert werden.^[69] In einer gezielten Darstellung eines heteroleptischen Komplexes wurde **17** durch den unvollständigen Austausch der Carbonat-Liganden von $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**) mit Phosphat-Liganden erhalten (Schema 9).^[70] Mit chelatbildenden Liganden lässt sich durch unvollständigen Austausch von Trifluoracetat-Liganden der heteroleptische Dirhodium(II)-Komplex **19** bilden.^[71-73] Während hierbei die Anordnung der Liganden durch den Chelateffekt der Dicarbonsäure eindeutig *cis*-ständig ist, können beim heteroleptischen Komplex $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{OTfa})_2]$ (**20**) sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomer gebildet werden (Schema 9, oben). Unter Ausnutzung des *trans*-Effekts des stärker koordinierenden Acetat-Liganden gegenüber dem labileren Trifluoracetat-Liganden gelang Corey *et al.* die gezielte Darstellung beider Isomere von **20**, welche dann durch weiteren Ligandenaustausch diversifiziert wurden.^[74] Ebenfalls von Corey *et al.* wurde der heteroleptische Komplex **21** mit Trifluoracetat- und Imidazolidion-Liganden dargestellt.^[74] *cis*-**20** wurde außerdem als Ausgangsverbindung für die Darstellung von Metallopeptiden verwendet.^[75] Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen ist der Ligandenaustausch mit einer Mischung von unterschiedlichen Liganden. Auf diese Weise konnten jeweils die Komplexe **22**^[76] und **23**^[77] mit 40 %, bzw. 18 % Ausbeute erhalten werden.

Eine weitere Herangehensweise ist der gezielte Austausch von nur einem von vier chiralen Liganden in homoleptischen Dirhodium(II)-Carboxylat-Komplexen. Auf diese Weise gelang Davies *et al.* die Darstellung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexes **24** mit einem Verbindungselement zur Immobilisierung an stationären Phasen.^[78-79]



Schema 9: oben: Darstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Acetat/Trifluoracetat-Komplexen.^[80] unten: Beispiele für heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe.

Heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe können im Gegensatz zu homoleptischen Komplexen durch eine asymmetrische Anordnung der Liganden Chiralität am Metall aufweisen.^[81] Lahuerta *et al.* nutzten achirale Arylphosphin-Liganden um den chiralen Komplex **25** herzustellen (Abbildung 11).^[38] Durch mehrfachen Austausch der Liganden gefolgt von chromatographischer Trennung gelang es die Enantiomere des Komplexes **25** zu trennen. **25** und Derivate davon wurden als Katalysatoren in verschiedenen asymmetrischen Cyclopropanierungen untersucht, konnten jedoch nur vereinzelt hohe Enantioselektivität induzieren.^[82]

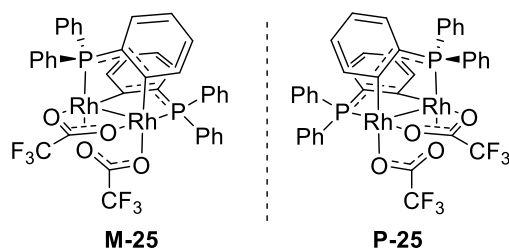
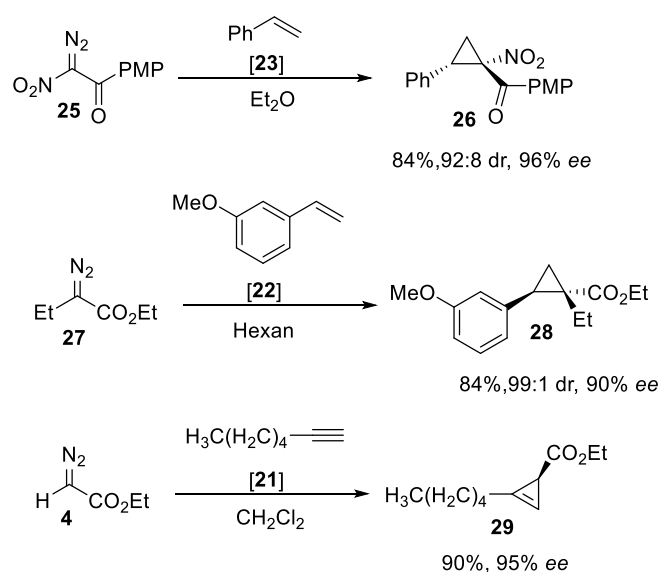


Abbildung 11: Am Metall chirale Dirhodium(II)-Komplexe mit orthometallierten Arylphosphin-Liganden.^[38]

1.4.2. Reaktivität heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe

Auch wenn heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe in der Vergangenheit nur selten verwendet wurden, gibt es einige Beispiele, bei denen sie eine höhere Selektivität und Reaktivität als strukturell verwandte homoleptische Komplexe zeigen. Durch *Finetuning* der chiralen Tasche konnte etwa in den folgenden Beispielen die Enantioselektivität in ausgewählten Reaktionen leicht erhöht werden (Schema 10). Komplex **23** besitzt eine verzernte chirale Tasche und kann in Cyclopropanierungsreaktionen mit der Nitrodiazoverbindung **25** 96 % *ee* erreichen. Im Vergleich dazu werden mit dem homoleptischen Komplex $[\text{Rh}_2((S)\text{-TCPTTL})_4]$ (**30**) 93 % *ee* erreicht.^[77] Durch eine stärker abgeschirmte chirale Tasche und zusätzlichen π -Wechselwirkungen zwischen Liganden und Substrat sind in einigen Reaktionen mit dem heteroleptischen Komplex **22** 90 % *ee* erreichbar; im Vergleich zu 75 % *ee* mit dem homoleptischen Komplex $[\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4]$ (**15**).^[76] Sehr gute Ausbeuten und Enantioselektivitäten konnten auch mit Coreys heteroleptischem Komplex **21** in der Cyclopropanierung von Alkinen erreicht werden.^[74, 80]



Schema 10: Cyclopropanierungen mit heteroleptischen Dirhodium(II)-Katalysatoren.

Alles in allem sind die Anwendungen von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen noch recht selten. Einer der Gründe dafür ist sicherlich ihre herausfordernde Darstellung.^[83]

1.5. Diazoverbindungen

Als Ausgangsverbindungen für Rhodiumcarbene eignen sich verschiedene Substanzen wie Triazole,^[84-85] Hydrazone,^[86-87] oder Iodonium-^[88] und Sulfoxonium-Ylide.^[89] Diazoverbindungen sind jedoch bei weitem die am häufigsten verwendeten Carbovorläufer.^[90] Es existiert eine große strukturelle Vielfalt an Diazoverbindungen mit unterschiedlichen Substituenten und eine Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionen kann zu ihrer Darstellung verwendet werden. Die einfachste Diazoverbindung, Diazomethan CH_2N_2 (**30**), ist ein sehr reaktives, giftiges Gas.^[91] Curtius gelang 1883 die Darstellung von Ethyldiazoacetat (EDA, **4**),^[92] welches stabiler als Diazomethan (**30**) ist und als gelbe Flüssigkeit isoliert werden konnte. Dennoch handelt es sich auch bei EDA (**4**) um eine hochreaktive Verbindung, die sich beispielsweise beim Erhitzen in Gegenwart von Kupferpulver in einer heftigen Explosion zersetzt.^[93]

Die Reaktivität und Stabilität einer Diazoverbindung wird von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Diazokohlenstoff bestimmt. Dies lässt sich durch die Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen der Diazoverbindungen rationalisieren (Abbildung 12). Eine der Grenzstrukturen trägt eine negative Ladung am Diazokohlenstoff. Folglich stabilisieren elektronenziehende Substituenten (Akzeptor-Substituenten) die negative Partialladung des Diazokohlenstoffs. Daher sind Akzeptor-Akzeptor-substituierte Diazoverbindungen zumeist stabil. Elektronenschiebende Substituenten (Donor-Substituenten) destabilisieren die Diazoverbindung, weshalb Donor-Donor-substituierte Diazoverbindungen weniger stabil sind. Diese Stabilitätsunterschiede lassen sich mittels Thermogravimetrie quantifizieren. So zersetzt sich EDA (**4**) bereits ab $T_{\text{init}} = 60\text{ °C}$ und Ethyl 4-Methoxyphenyldiazoacetat (**32**) ab $T_{\text{init}} = 63\text{ °C}$, während die Zersetzung von Ethyl 4-Nitrophenyldiazoacetat (**33**) erst bei $T_{\text{init}} = 113\text{ °C}$ beginnt.^[94]

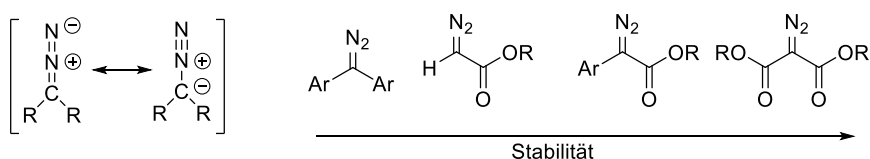


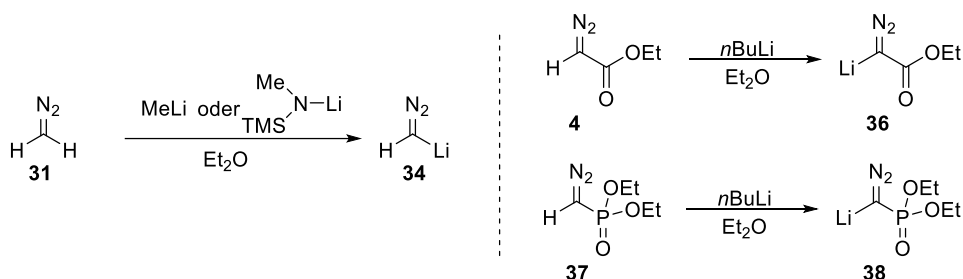
Abbildung 12: Stabilität von Diazoverbindungen.

Donor-Akzeptor-Diazoverbindungen stellen einen Kompromiss aus Reaktivität und Stabilität dar. Es gibt vielfältige Zugänge, von denen der bedeutsamste die Diazotransferreaktion von Regitz ist.^[95-96] Die bei der Umsetzung von Donor-Akzeptor-Diazoverbindungen erhaltenen Carbene sind nicht nur häufig verwendete Intermediate in Cyclopropanierungen,^[55] sondern spielen auch eine große Rolle in C-H-Insertionsreaktionen.^[97-100]

1.6. α -Metallierte Diazoverbindungen

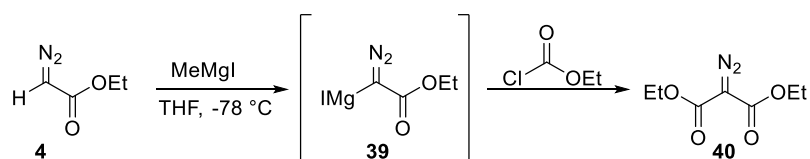
1.6.1. Alkali- und Erdalkalimetall-substituierte Diazoverbindungen

Diazoverbindungen mit einem Proton am Diazokohlenstoff lassen sich durch metallorganische Basen deprotonieren (Schema 11). Auf diese Weise sind Diazomethyl lithium (**34**) und -natrium (**35**) aus Diazomethan (**31**) darstellbar.^[101-103] **34** und **35** sind im isolierten Zustand hochexplosiv und reagieren durch Hydrolyse zu Diazomethan (**31**) zurück.^[103] Neben Diazomethan (**31**) lassen sich auch andere Diazoverbindungen mit einem α -aziden Proton, wie beispielsweise EDA (**4**),^[104-105] oder Diazomethylphosphonsäure-diethylester (**37**)^[106] in α -Position lithieren.



Schema 11: Lithierung von Diazoverbindungen mit einem α -aziden Proton.

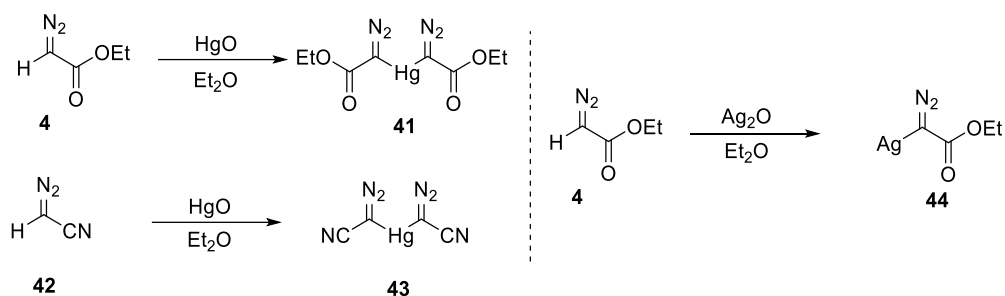
Li-EDA (**36**) zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ und muss daher bei tiefen Temperaturen mit Elektrophilen umgesetzt werden.^[105] EDA (**4**) reagiert auch mit Grignard-Verbindungen wie MeMgI zu Iodmagnesium-EDA (**39**),^[105] welches mit geeigneten Elektrophilen zu entsprechend substituierten Diazoverbindungen reagiert (Schema 12).^[107]



Schema 12: Reaktion von Diazoverbindungen mit Grignard-Reagenzien.

1.6.2. Übergangsmetall-substituierte Diazoverbindungen

Quecksilber-substituierte Diazoverbindungen wie Hg(EDA)_2 (**41**)^[108] oder das metallierte Diazoacetonitril **43**^[109] lassen sich durch Umsetzen der entsprechenden Diazoverbindung mit Quecksilberoxid (HgO) oder Quecksilber-bis(trimethylsilyl)amid erhalten.^[110] Analog lassen sich durch Reaktion mit Ag_2O Silber-substituierte Diazoverbindungen darstellen (Schema 13).^[111-112]



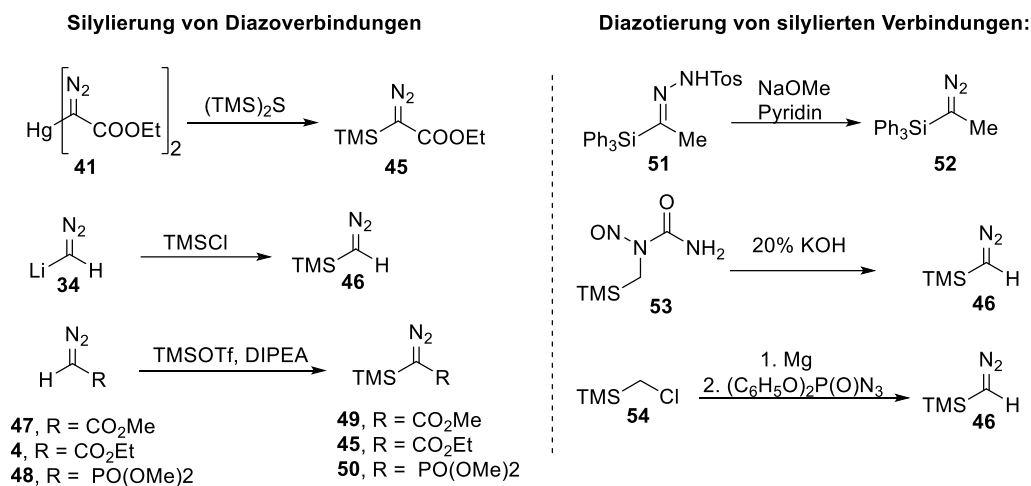
Schema 13: Darstellung von Quecksilber- und Silber-substituierten Diazoverbindungen.

Die synthetischen Anwendungen der Quecksilber- und Silber-Diazoverbindungen konzentrieren sich auf Transmetallierungs- und Substitutionsreaktionen. So lassen sich beispielsweise Halogendiazoverbindungen durch Reaktion von Hg(EDA)_2 (**41**) oder Ag(EDA) (**44**) mit dem entsprechenden Halogen herstellen.^[113-114] Eine Vielzahl von C-Elektrophilen kann ebenfalls mit den metallierten Diazoverbindungen umgesetzt werden, um strukturell vielfältige Diazoverbindungen herzustellen.^[111]

1.6.3. Gruppe-IV-Metall(oid)-substituierte Diazoverbindungen

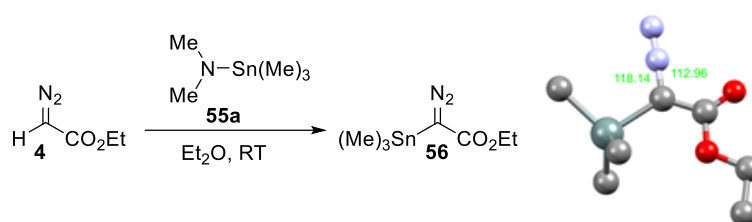
Diazoacetate, welche α -ständig mit einem Gruppe-IV-Metall(oid) substituiert sind, zeichnen sich durch eine für Diazoverbindungen unüblich hohe thermische Stabilität aus. Der Grund für diese Stabilität ist der stabilisierende Effekt des Gruppe-IV-Metall(oid)s auf den benachbarten partiell negativ geladenen Diazokohlenstoff (Abbildung 12). Die Fähigkeit von Gruppe IV Metall(oid)en, negative (Partial)Ladungen an benachbarten Kohlenstoffatomen zu stabilisieren, wurde zunächst für Organosilane beschrieben^[115] und wird daher allgemein als α -Silizium-Effekt bezeichnet.^[116-117] Silylierte Diazoverbindungen sind auf zwei fundamental unterschiedlichen Wegen zugänglich. Ein Weg ist die Silylierung von Diazoverbindungen. Zur Silylierung kann entweder eine Transmetallierung der lithiierten oder mercurierten Diazoverbindung genutzt werden^[118-119] oder die direkte Silylierung der Diazoverbindung erfolgt in Gegenwart einer Base mit dem entsprechenden Silyltriflat.^[120-122] Alternativ kann

eine Diazotierung von Organosilanen durch eine Bamford-Stevens-Reaktion von α -silylierten Hydrazonen,^[123] durch Reduktion von *N*-Nitroso-*N*-silylmethylamiden,^[124] oder durch eine Diazotransferreaktion mit geeigneten nukleophilen Organosilanen erfolgen.^[125]



Schema 14: Darstellung von silylierten Diazoverbindungen.

Stannylierte und germylierte Diazoverbindungen sind in den meisten Fällen durch direkte Metallierung von α -aziden Diazoverbindungen zugänglich. Dafür eignen sich die entsprechenden Metallamide.^[126] Die Umsetzung von Stannyl-, Germyl-, und Blei-Amiden mit Diazoestern verläuft in den meisten Fällen unter milden Bedingungen und liefert die entsprechenden hydrolyseempfindlichen α -metallierten Diazoverbindungen (Schema 15).^[110, 127-128] **56** ist ein bei Raumtemperatur stabiler, kristalliner Feststoff, dessen Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte.^[129]

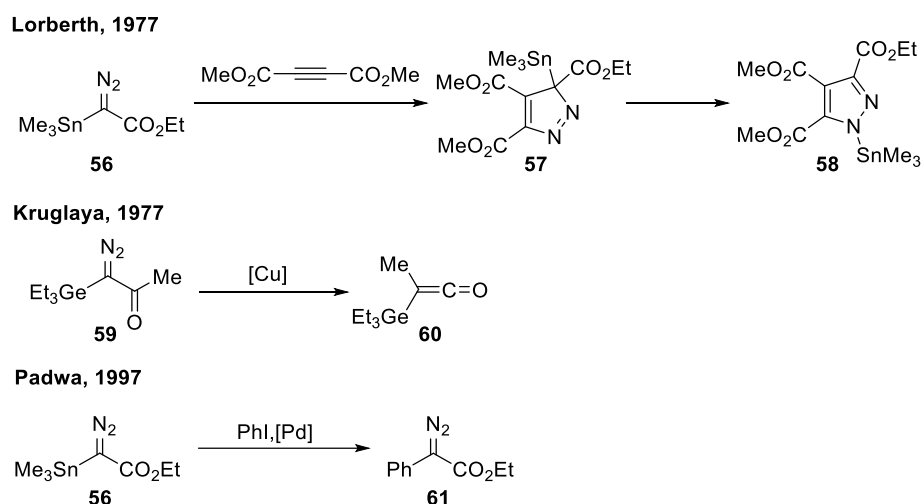


Schema 15: Darstellung von **56** durch Stannylierung von EDA (**4**) nach der Metallamid-Methode; Einkristallstruktur von **56**.^[129]

1.6.4. Anwendungen α -metallierter Diazoverbindungen

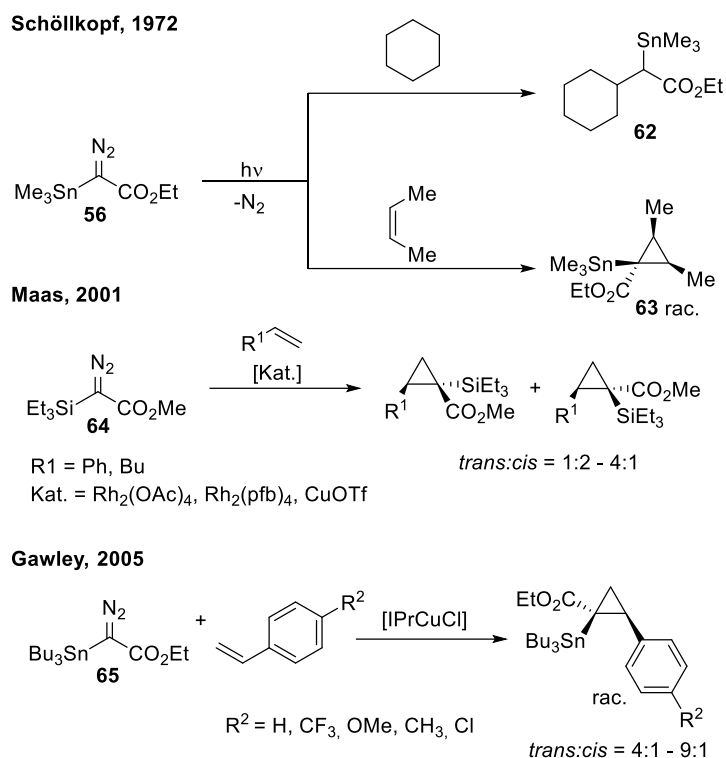
Eine der ersten Anwendungen α -metallierter Diazoverbindungen war die Darstellung von Pyrazolen ausgehend vom stannylierten Diazoester **56** (Schema 16).^[130] In Abwesenheit eines Katalysators reagiert **56** mit Alkinen in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zum C-metallierten Pyrazol **57**, welches zum N-metallierten Pyrazol **58** umlagert. Kruglaya *et al.* verwendeten

germylierte Diazoketone (**59**) zur Darstellung von Germylketenen (**60**) über eine kupferkatalysierte Wolff-Umlagerung.^[131] Stannylierte Diazoester wie **56** können durch Kreuzkupplung mit Aryliodiden in die entsprechenden Aryldiazoverbindungen (**61**) überführt werden.^[132] Diese Kreuzkupplung ermöglicht eine alternative Darstellung von Donor-Akzeptor-Diazoverbindungen, die klassischerweise durch Diazotransferreaktionen zugänglich sind.^[96]



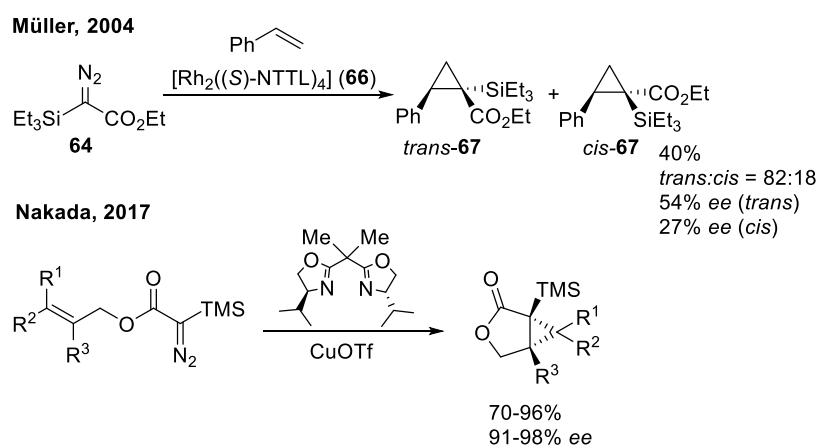
Schema 16: Reaktionen von α -metallierten Diazoverbindungen

α -Metallierte Diazoverbindungen bilden durch Bestrahlung mit UV-Licht oder in Gegenwart von geeigneten Übergangsmetall-Katalysatoren α -metallierte Carbene, die für Cyclopropanierungen oder C-H-Insertionsreaktionen genutzt werden können.^[133] Stabile α -metallierte Carbene werden vor allem mit Metall(oid)en der Gruppe IV erhalten. Maas *et al.* konnten zeigen, dass die Silyl-Gruppe in α -silylierten Diazoestern die Diastereoselektivität in Rhodium- und Kupfer-katalysierten Cyclopropanierungen von Styrol beeinflussen kann.^[134] Der Grund dafür liegt bei diesem Beispiel sicherlich an dem vergleichsweise großen sterischen Anspruch der entsprechenden Silyl-Gruppen. α -silylierte Diazoverbindungen wurden auch in Rhodium-katalysierten C-H-Insertionsreaktionen eingesetzt.^[135] Marsden *et al.* zeigten, dass das Si-Atom als Verbindungselement in intramolekularen Varianten dieser Reaktion dienen kann.^[136] Eine Kupfer-katalysierte diastereoselektive Cyclopropanierung von Olefinen wurde 2005 von Gawley *et al.* entwickelt (Schema 17).^[137]



Schema 17: Cyclopropanierung von α -metallierten Diazoverbindungen.

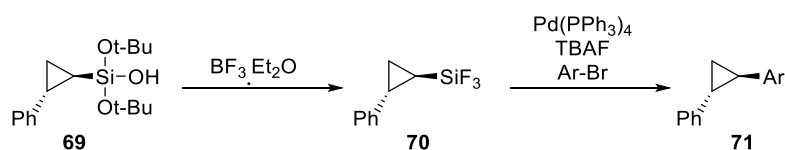
Müller *et al.* nutzten den α -silylierten Diazoester **64** in der asymmetrischen Cyclopropanierung von Styrol.^[63] Trotz Untersuchung einer Vielzahl von chiralen Dirhodium(II)-Katalysatoren gelang es jedoch nicht, die Enantioselektivität auf über 54 % *ee* zu steigern. Die bis jetzt beste Enantioselektivität in einer Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen wurde in der intramolekularen Reaktion von Nakada *et al.* erreicht.^[138] Mit chiralen Kupfer-BOX-Komplexen konnte in der intramolekularen Cyclopropanierung ein *ee* von bis zu 98 % erreicht werden.



Schema 18: Asymmetrische Cyclopropanierungen von α -silylierten Diazoverbindungen.

1.7. α -Metallierte Cyclopropane

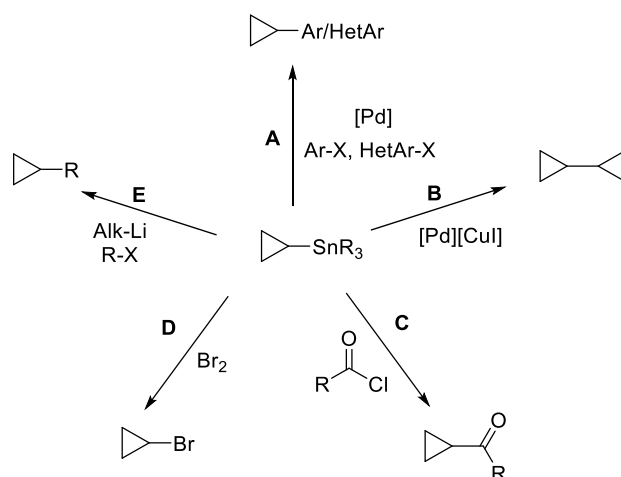
Die durch die Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen gebildeten metallierten Cyclopropane sind potentiell wertvolle Bausteine für die Darstellung von Cyclopropanen, die auf anderem Wege nicht oder nur schwierig zugänglich sind. Metallierte Cyclopropane unterscheiden sich aufgrund ihrer enormen Ringspannung und der damit einhergehenden Struktur ihrer chemischen Bindungen (Walsh-Orbitale^[139]) deutlich von klassischen Alkylmetallspezies.ⁱ Die Reaktivität von metallierten Cyclopropanen als Nucleophile in Kreuzkupplungsreaktionen ähnelt daher eher Vinyl-Metallspezies, die ausgezeichnete Nucleophile in diesen Reaktionen sind.^[143] Organosilane werden beispielsweise seit den ersten Arbeiten von Hiyama immer häufiger in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen eingesetzt, da sie sich durch Stabilität, Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen, sowie geringe Toxizität auszeichnen.^[144-147] So reagieren auch Cyclopropylsilane (**69**) in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen mit Arylbromiden zu den entsprechenden Arylcyclopropanen (**71**) (Schema 19).^[148]



Schema 19: Kreuzkupplung von silylierten Cyclopropanen von Charette *et al.*⁵⁸

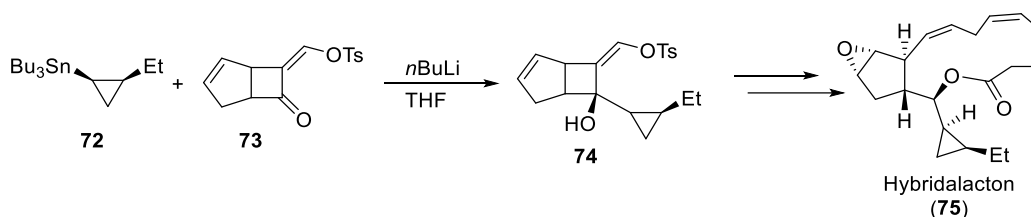
Cyclopropylstannane sind, aufgrund der Vielzahl möglicher Transformationen von Organozinn-Spezies, wertvolle Bausteine in der synthetischen organischen Chemie (Schema 20).^[149] Generell gehören Organozinnverbindungen zu den am weitesten verbreiteten Nucleophilen in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.^[150] Die Arbeiten von Stille und Migita zeigten, dass sich Zinn-basierte Kreuzkupplungen durch milde Reaktionsbedingungen, vielseitige Anwendbarkeit und Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen auszeichnen.^[151]

ⁱ Die komplexe Bindungssituation in unterschiedlichen Cyclopropylspezies wurde von Walsh sowie von Coulson und Moffitt^[140] mit dem intuitiven Modell der „Bananen-Bindung“ beschrieben. Neuere Studien unter Berücksichtigung der Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie) zeichnen ein detailliertes Bild der Bindungssituation.^[141-142]



Schema 20: Typische Reaktionen von Cyclopropylstannanen.

Tributylcyclopropylstannan reagiert in palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen mit Aryl- und Heteroarylhalogeniden zu den entsprechenden Cyclopropylspezies (Schema 20, **A**).^[152-153] Auch oxidative Homokupplung zu den entsprechenden Bis-Cyclopropanen ist möglich (Schema 20, **B**).^[154] Stannylcyclopropane können direkt mit Acylhalogeniden acyldestannyliert werden (Schema 20, **C**).^[155] Durch Zinn-Halogen Austausch sind die entsprechenden Halogencyclopropane zugänglich (Schema 20, **D**).^[156] Zinn-Lithium Austausch ergibt die entsprechenden Cyclopropyl-Lithium Verbindungen, welche mit unterschiedlichen Elektrophilen reagieren können (Schema 20, **E**).^[157] Cyclopropylstannane spielen auch eine wichtige Rolle in der Totalsynthese von Naturstoffen, wie am Beispiel der Totalsynthese von Hybridalacton (**75**) von Corey *et al.* zu erkennen ist (Schema 21).^[158]



Schema 21: Verwendung von Cyclopropylstannanen in der Totalsynthese von Hybridalacton.^[158]

2. Zielsetzung

Das Ziel dieser Doktorarbeit war es, die asymmetrische, intermolekulare Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen zu entwickeln. Die Entwicklung heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe als Carben-Transfer-Katalysatoren für diese Reaktion stand dabei im Vordergrund. Insbesondere sollte untersucht werden, wie die Enantio- und Diastereoselektivität der Cyclopropanierung durch die Struktur der verwendeten Dirhodium(II)-Katalysatoren beeinflusst wird, um mit diesen Erkenntnissen hochselektive Katalysatoren zu entwickeln. Um ein besseres Verständnis der Reaktivität von Dirhodium(II)-Komplexen als Carben-Transfer-Katalysatoren zu erhalten, sollten detaillierte mechanistische und spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Die durch die Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen erhaltenen Cyclopropane sollten anschließend in einer stereoretentiven Kreuzkupplung weiter diversifiziert werden, um eine Bibliothek von chiralen Cyclopropanen mit definierter Stereochemie zu erhalten.

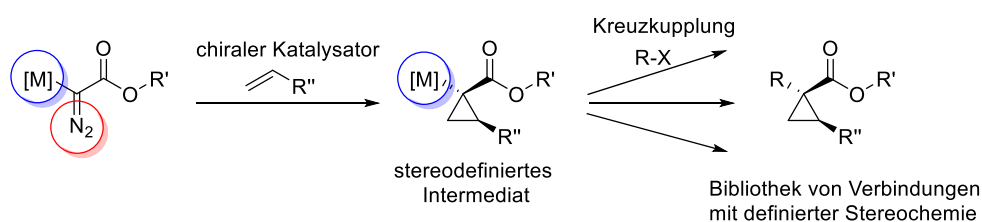
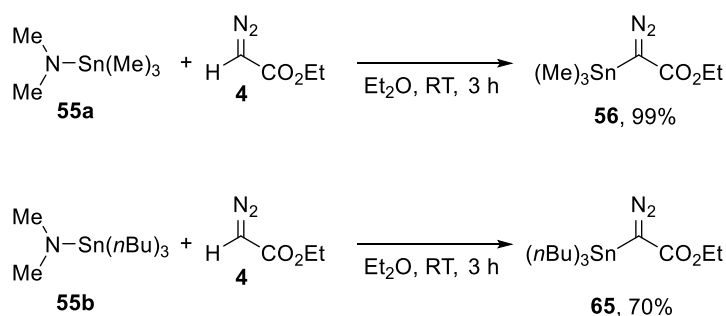


Abbildung 13: Konzeptuelle Projektübersicht.

3. Rhodium-katalysierte Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen

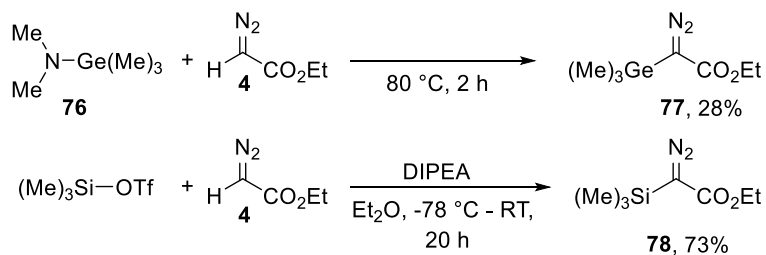
3.1. Darstellung von α -metallierten α -Diazoessigsäureestern

Wie bereits in Kapitel 1.6.3 beschrieben, zeichnen sich Diazoacetate, welche α -ständig mit einem Gruppe IV-Metall(oid) substituiert sind, durch eine für Diazoverbindungen unüblich hohe thermische Stabilität aus und sind mit geeigneten Metallierungsreagenzien in einer Stufe aus dem entsprechenden Diazoacetat darstellbar. Als Ausgangspunkt dieser Arbeit wurden daher die Ethyl α -stannyl α -diazoacetate **56** und **65** gewählt, welche durch die Umsetzung von kommerziellem Trimethylzinndimethylamid (**55a**) oder Tributylzinndimethylamid (**55b**)^[126] mit EDA (**4**) zugänglich sind (**Schema 22**).^[127]



Schema 22: Darstellung der stannylierten Diazoverbindungen

Analog zu den stannylierten Diazoacetaten ist auch das germylierte Derivat **77** durch Umsetzung von EDA (**4**) mit einem Germaniumamid (**76**) zugänglich.^[110] Für die Darstellung der silylierten Diazoverbindung (**78**) wurde EDA (**4**) mit Trimethylsilyltriflat in Gegenwart von DIPEA umgesetzt (**Schema 23**).^[120, 159]

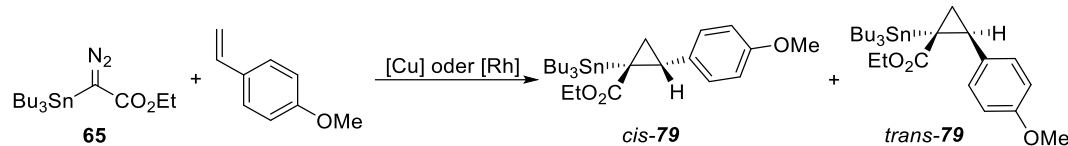


Schema 23: Darstellung der germylierten und silylierten Diazoverbindungen.

3.2. Dirhodium(II)-Katalysatoren für die Cyclopropanierung mit α -Stannyl α -Diazoacetaten

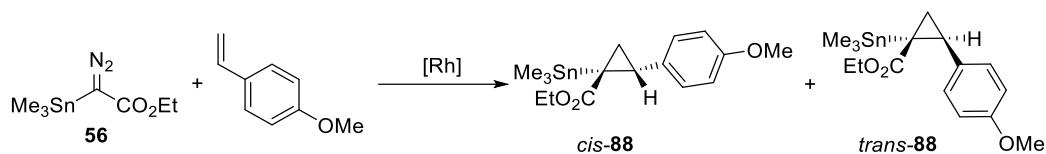
Gawley *et al.* zeigten, dass Ethyl α -tributylzinn α -diazoacetat (**65**) ein geeignetes Substrat für die kupferkatalysierte Cyclopropanierung von Olefinen ist.^[137] Aufbauend auf dieser Pionierarbeit wurde zunächst untersucht, ob chirale Dirhodium(II)-Komplexe anstatt der von Gawley *et al.* verwendeten Kupferkomplexe als Katalysatoren für diese Reaktion geeignet sind und ob mit diesen eine nennenswerte chirale Induktion möglich ist.

Zu Beginn dieser Untersuchung wurde die Cyclopropanierung mit Ethyl- α -tributylzinn- α -diazoacetat (**65**) mit *p*-Methoxystyrol als Modellreaktion gewählt und verschiedene gängige Dirhodium(II)-Komplexe auf ihre Eignung als Katalysator dieser Reaktion untersucht. Dabei zeigte sich, dass nur wenige der untersuchten Dirhodium(II)-Komplexe die Bildung des gewünschten Cyclopropanes **79** ermöglichten. Die besten Ergebnisse (Tabelle 1, Eintrag 4-6) wurden mit Hashimotos Komplex $[\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4]$ (**15**) erzielt.^[160-161] Auffällig ist dabei, dass in den Rhodium-katalysierten Reaktionen das *trans*-Diastereomer bevorzugt gebildet wird, während in Gawleys kupferkatalysierter Reaktion das *cis*-Cyclopropan bevorzugt entsteht. In den Reaktionen, in denen nur Spuren des Produkts oder gar kein Produkt erhalten wurde (Tabelle 1, Einträge 7-13), lag dies am mangelnden Umsatz der Diazoverbindung. Eine mögliche Ursache dafür ist die sterische Abstoßung zwischen den Liganden der Dirhodium(II)-Komplexe und der sterisch anspruchsvollen Tributylzinn-Gruppe der Diazoverbindung **65**, was die Bildung eines Carben-Intermediates deutlich erschweren könnte. Um die Möglichkeit einer sterischen Abstoßung zwischen der Trialkylstannyl-Gruppe und den Liganden der Katalysatoren zu verringern, wurde im Folgenden statt der tributylzinn-substituierten Diazoverbindung **65** das entsprechende Trimethylzinn-Derivat **56** verwendet (Tabelle 2). Die sterisch weniger anspruchsvolle Diazoverbindung **56** reagiert im Gegensatz zu **65** mit mehreren der untersuchten Dirhodium(II)-Komplexe zum entsprechenden Cyclopropan (**88**).

Tabelle 1: Untersuchung von Katalysatoren in der Cyclopropanierung mit Ethyl- α -tributylzinn- α -diazooacetat (**65**) und *p*-Methoxystyrol.^[a] Die Strukturen der jeweiligen Katalysatoren befinden sich in Figure S52 und Figure S53.

#	Katalysator	Lösungsmittel	T [°C]	Ausbeute (79)[%] ^[b]	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^[c]	<i>ee</i> (<i>trans</i>) [%]	<i>ee</i> (<i>cis</i>) [%]
1	[IPrCuCl] (80)	DCE	80	14	18:82	-	-
2	81	Toluol	RT→80	<5	39:61	-7	17
3	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-PTTL) ₄] (15)	Toluol	RT	17	86:14	28	37
4	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-PTTL) ₄] (15)	Toluol	0	44	85:15	33	32
5	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-PTTL) ₄] (15)	Pentan	0	58	92:8	25	57
6	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-PTTL) ₄] (15)	Pentan	RT	63	91:9	37	43
7	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-NTTL) ₄] (82)	Pentan	RT	<5	n.b.	n.b.	n.b.
8	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-PTAD) ₄] (83)	Pentan	RT	<5	n.b.	n.b.	n.b.
9	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-5 <i>t</i> Bu-PTTL) ₄] (84)	Pentan	RT	<5	n.b.	n.b.	n.b.
10	[Rh ₂ ((<i>R</i>)-mepy) ₄] (16)	Toluol	RT→80	0	-	-	-
11	[Rh ₂ ((<i>R</i>)-DOSP) ₄] (85)	Toluol	RT→80	<5	68:32	7	-6
12	[Rh ₂ ((<i>R</i>)-TPCP) ₄] (86)	Toluol	RT→80	<5	58:42	85	-72
13	[BiRh((<i>S</i>)-PTTL) ₄] (87)	Pentan	RT	0	-	-	-

[a]Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5 Äquiv.), entsprechender Katalysator (1 mol%), tropfenweise Zugabe der Diazoverbindung **65** über 1 h, RT, 11 h. [b] Isolierte Ausbeute. [c] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts.

Tabelle 2: Untersuchung von Katalysatoren in der Cyclopropanierung mit Ethyl- α -trimethylzinn- α -diazoacetat (**56**) und *p*-Methoxystyrol.^[a] Die Strukturen der jeweiligen Katalysatoren befinden sich in Figure S52.


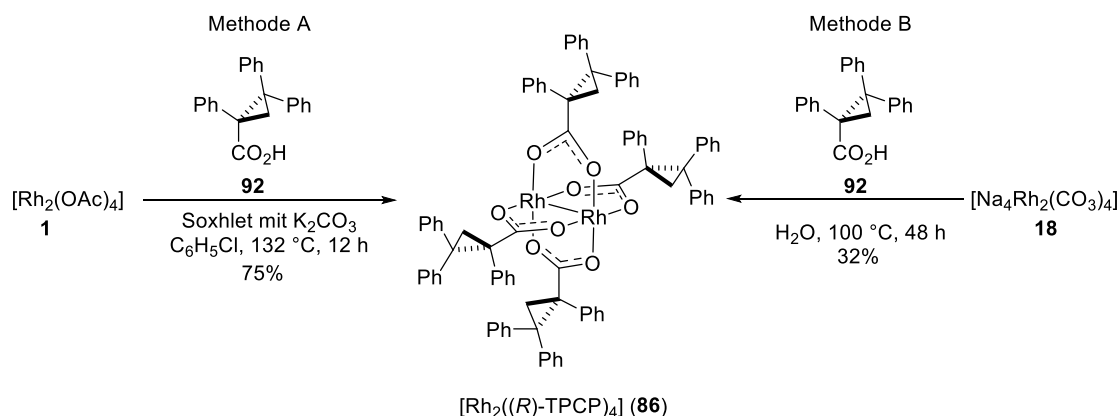
#	Katalysator	Lösungsmittel	T [°C]	Ausbeute (88) [%] ^[b]	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^[c]	<i>ee</i> (<i>trans</i>) [%]	<i>ee</i> (<i>cis</i>) [%]
1	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-PTTL) ₄] (15)	Pentan	RT	>99	85:15	49	n.d.
2	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-5 <i>t</i> Bu- PTTL) ₄] (84)	Pentan	RT	72	86:14	57	-19
3	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-NTTL) ₄] (82)	Pentan	RT	45	80:20	37	0
4	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-PTAD) ₄] (83)	Pentan	RT	>99	85:15	35	9
5	89	Pentan	RT	>99	85:15	50	30
6	[BiRh((<i>S</i>)-NTTL) ₄] (82)	Pentan	RT	0	-	-	-
7	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-5 <i>t</i> Bu- PTTL) ₄] (84)	Pentan	0	70	84:16	45	-9
8	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-5 <i>t</i> Bu- PTTL) ₄] (84)	Pentan	-20	n.b.	86:14	49	-10
9	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-BTPCP) ₄] (90)	Pentan	RT	69	45:55	-50	-58
10	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-BTPCP) ₄] (90)	CH ₂ Cl ₂	RT	11	51:49	-64	-50
11	[Rh ₂ ((<i>S</i>)-BTPCP) ₄] (90)	CH ₂ Cl ₂	40	82	49:51	-62	-48
12	[Rh ₂ ((<i>R</i>)-TPCP) ₄] (86)	CH ₂ Cl ₂	RT	96 ^[d]	50:50	92	96
13	91	CH ₂ Cl ₂	RT	<5	47:53	-51	-38

[a] Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5 Äquiv.), entsprechender Katalysator (1 mol%), tropfenweise Zugabe der Diazoverbindung **56** über 12 h, RT. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts unter Verwendung von Mesitylen als internem Standard [c] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [d] 92 % isolierte Ausbeute.

Potentiell geeignete Katalysatoren sind für dieses Substrat einerseits Hashimotos Komplex **15** und seine Derivate,^[62, 67, 160, 162-164] welche das gewünschte Cyclopropan mit guter Ausbeute und Diastereoselektivität, jedoch geringer Enantioselektivität ergeben (Tabelle 2, Einträge 1-8). Auch der von Davies *et al.* beschriebene Komplex $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) (Tabelle 2, Eintrag 12) erwies sich als reaktiv.^[64, 99] Dieser Katalysator ergibt in dieser Testreaktion eine isolierte Ausbeute des Cyclopropan **88** von 92 % und eine Enantioselektivität von bis zu 94 % *ee*, jedoch keine Diastereoselektivität. Da die diastereomeren Cyclopropane *cis*-**88** und *trans*-**88** jedoch durch Säulenchromatographie getrennt werden konnten, stellte die mangelnde Diastereoselektivität an dieser Stelle kein großes Hindernis dar. Daher wurde der Katalysator $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) als Ausgangspunkt für eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen gewählt.

3.3. Darstellung von $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**)

Bei Wiederholung der Modellreaktion (Tabelle 2) mit unterschiedlichen Chargen des Katalysators wurden jedoch sehr starke Abweichungen in Bezug auf Ausbeute und Stereoselektivität beobachtet. Mit einigen Chargen des Komplexes **86** konnte gar kein Umsatz der Diazoverbindung erreicht werden. Dies veranlasste eine genauere Untersuchung des verwendeten Katalysators $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**).



Schema 24: Herstellungsmethoden für $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**).

Die in der Literatur beschriebene Methode (Schema 24, Methode B) zur Herstellung von $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) basiert auf $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**)^[165] als Ausgangsmaterial.^[166] Der Vorteil dieser Methode ist, dass der Ligandenaustausch in Wasser bei 100°C stattfindet, wodurch diese Reaktion leicht durchzuführen und vergleichsweise umweltfreundlich ist.^[167] Das auf diese Weise erhaltene **86** zeigte in einigen Fällen die anfangs (Tabelle 2) beobachtete hohe

Reaktivität und Selektivität. Jedoch schwankten die Ergebnisse stark zwischen den verschiedenen Chargen, wobei die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der einzelnen Chargen alle miteinander und mit den in der Literatur angegebenen Daten übereinstimmten. Dies ließ die Schlussfolgerung zu, dass die Hauptkomponente in allen Chargen das gewünschte $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) ist und wahrscheinlich geringe Mengen einer Verunreinigung die Ergebnisse der katalysierten Reaktionen stark beeinflussen. Sehr geringe Mengen einer Verunreinigung wären jedoch im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nicht zu erkennen. Daher wurden alternative Herstellungsmethoden für **86** untersucht, um ein besseres Verständnis des Verunreinigungsprofils zu erhalten. Eine Ligandenaustausch-Reaktion zur Darstellung von **86** ist auch ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) nach der sogenannten *Soxhlet*-Methode (Schema 24, Methode A) möglich, bei der die durch den Ligandenaustausch freigesetzte Essigsäure in einer *Soxhlet*-Apparatur (oder einer Seitenarmfritte) gefüllt mit einem Sand/Kaliumcarbonat-Gemisch gebunden wird und so das chemische Gleichgewicht auf die Seite des Dirhodium(II)-Komplexes mit vier der gewünschten chiralen Carboxylat-Liganden verschoben wird.^[168] Das auf diese Weise hergestellte $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) wurde mittels HPLC und NMR untersucht, wobei keine Verunreinigungen gefunden wurden. Anschließend wurde das durch die *Soxhlet*-Methode hergestellte **86** auf seine Eignung als Katalysator in der Testreaktion (Tabelle 2) untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass der analytisch reine Komplex die Diazoverbindung **56** nicht zersetzt und somit auch keine Cyclopropanierung stattfindet. Aus gesättigten Acetonitril-Lösungen von $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) wurden Einkristalle gezüchtet, welche mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden konnten. Interessanterweise wurden in zwei unterschiedlichen Kristallisationsansätzen zwei voneinander verschiedene Kristalle von **86** erhalten (Abbildung 14). Die Kristalle unterscheiden sich in ihrer jeweiligen Raumgruppe und weisen unterschiedliche Konformationen der Liganden auf, die aus der Rotation um die C-C Bindung zwischen dem Cyclopropanring und dem Carboxylat-Kohlenstoff der Liganden resultieren. Die Gemeinsamkeit beider Strukturen ist, dass die α -Phenylreste der TPCP-Liganden so orientiert sind, dass eine quasi C_2 -symmetrische $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -Struktur entsteht. Im Kristall mit der Raumgruppe $P 2_12_12_1$ (Abbildung 14, rechts) sind jedoch die Cyclopropanringe der jeweils gegenüberliegenden Liganden um ca. 180° gedreht.

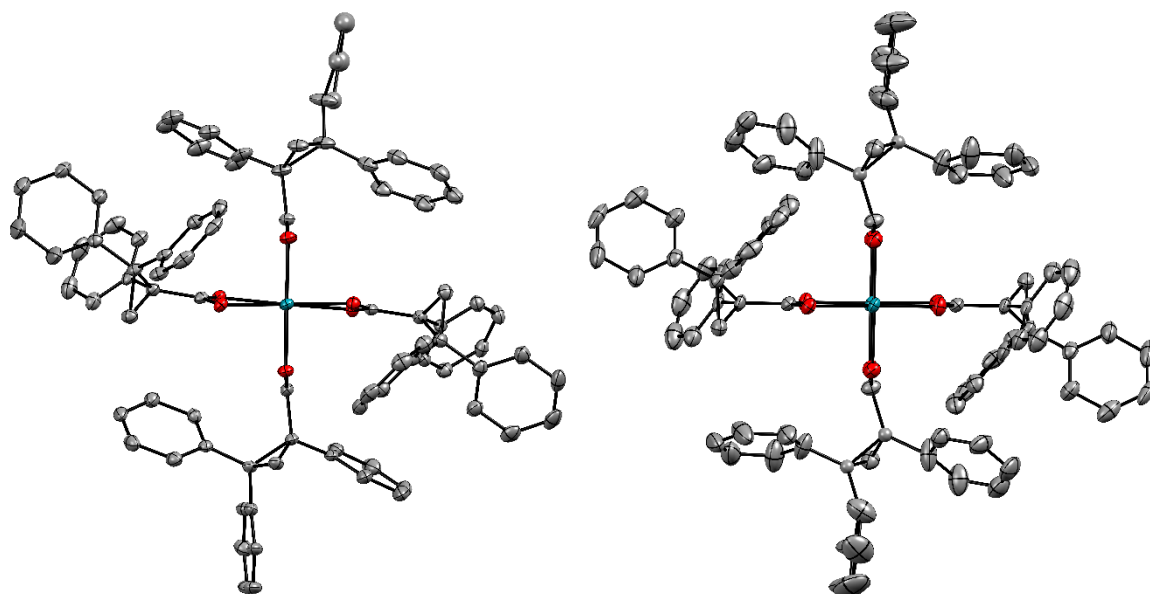


Abbildung 14: Links: Einkristallstruktur von $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) in der Raumgruppe $P\bar{1}$. H-Atome, Lösungsmittel sowie axial koordiniertes Acetonitril wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen. Rechts: Kristallstruktur von $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. H-Atome, Lösungsmittel sowie axial koordiniertes Acetonitril wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Da sich in den beiden untersuchten Kristallen die Konformation der Liganden unterscheidet, ist davon auszugehen, dass sich die beiden Konformere in Lösung ineinander umwandeln können. Daher lässt sich aus den Einkristallstrukturen nur bedingt auf die Reaktivität dieses Komplexes in Lösung schließen. In mehreren Experimenten mit $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) und Diazoester **56** wurde jedoch beobachtet, dass **56** nicht zersetzt wurde. Eine mögliche Erklärung für die mangelnde Reaktivität von **86** in der untersuchten Cyclopropanierung ist, dass die von den vier TPCP-Liganden gebildete Ligandensphäre die Rhodium-Atome so stark abschirmt, dass sich das entsprechende Carben-Intermediat nicht bilden kann.

Die experimentelle Beobachtung, dass reines $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) die Diazoverbindung **56** nicht zersetzen kann, einige Chargen dieser Verbindung jedoch hervorragende Katalysatoren zu sein scheinen, ließ die Schlussfolgerung zu, dass in diesen Chargen andere Spezies enthalten sind, bei denen es sich um die eigentlich katalytisch aktive Spezies handelt. Diese muss in Spuren in den reaktiven Chargen des ausgehend von $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**) hergestellten $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) enthalten sein.

3.3.1. Analyse der Nebenprodukte

Um diese Hypothese zu untersuchen, wurden im Folgenden die reaktiven, ausgehend von $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**) hergestellten Chargen mittels HPLC detailliert untersucht.

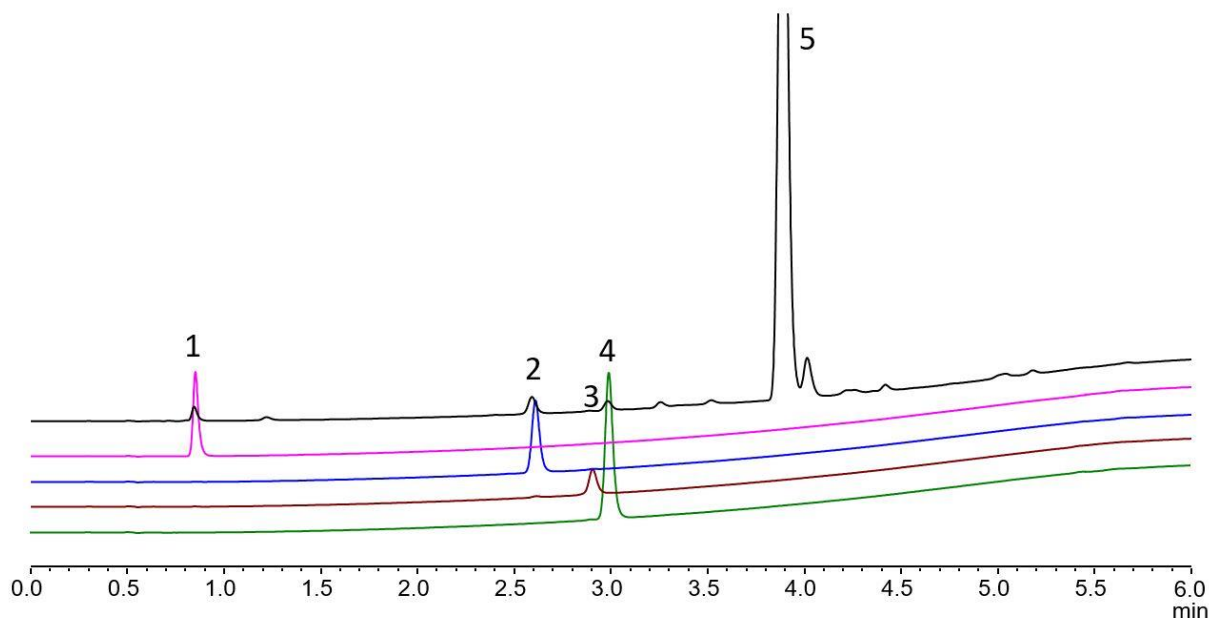


Abbildung 15: HPLC-Chromatogramme des nach Methode B erhaltenen Rohprodukts (schwarz), sowie der einzelnen durch präparative HPLC des Rohprodukts erhaltenen Fraktionen 1-4 (farbig).

In dem HPLC Chromatogramm (Abbildung 15) ist zu erkennen, dass es sich bei der Hauptkomponente mit 82 % um $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) (Fraktion 5, $t_R = 3.88$ min) handelt. Es sind jedoch vier Nebenkomponenten (Fraktion 1-4) zu erkennen.

Die massenspektrometrische Analyse der in Fraktion 1 ($t_R = 0.84$ min) enthaltenen Spezies deutet darauf hin, dass es sich dabei um unkoordinierten TPCP-Liganden (**92**) handelt (ESI- $m/z = 313$ (M-H)). Ein Vergleich der Retentionszeiten mit einer Originalprobe sowie ein Vergleich der NMR Spektren nach präparativer Isolation von Fraktion 1 bestätigten dies.

Eine Zuordnung über die massenspektrometrische Analyse ist für die anderen drei Spezies aufgrund der Vielzahl von Signalen in ihren jeweiligen Massenspektren nicht möglich. Es ist jedoch zu erkennen, dass alle drei Spezies 2-4 ein geringeres Molekulargewicht als die Hauptkomponente besitzen und eine kürzere Retentionszeit aufweisen. Daher kann vermutet werden, dass es sich um heteroleptische Derivate mit weniger als vier TPCP-Liganden handelt. Um diese Hypothese weiter zu untersuchen, wurden die Nebenkomponenten per präparativer HPLC isoliert und mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht (Abbildung 16).

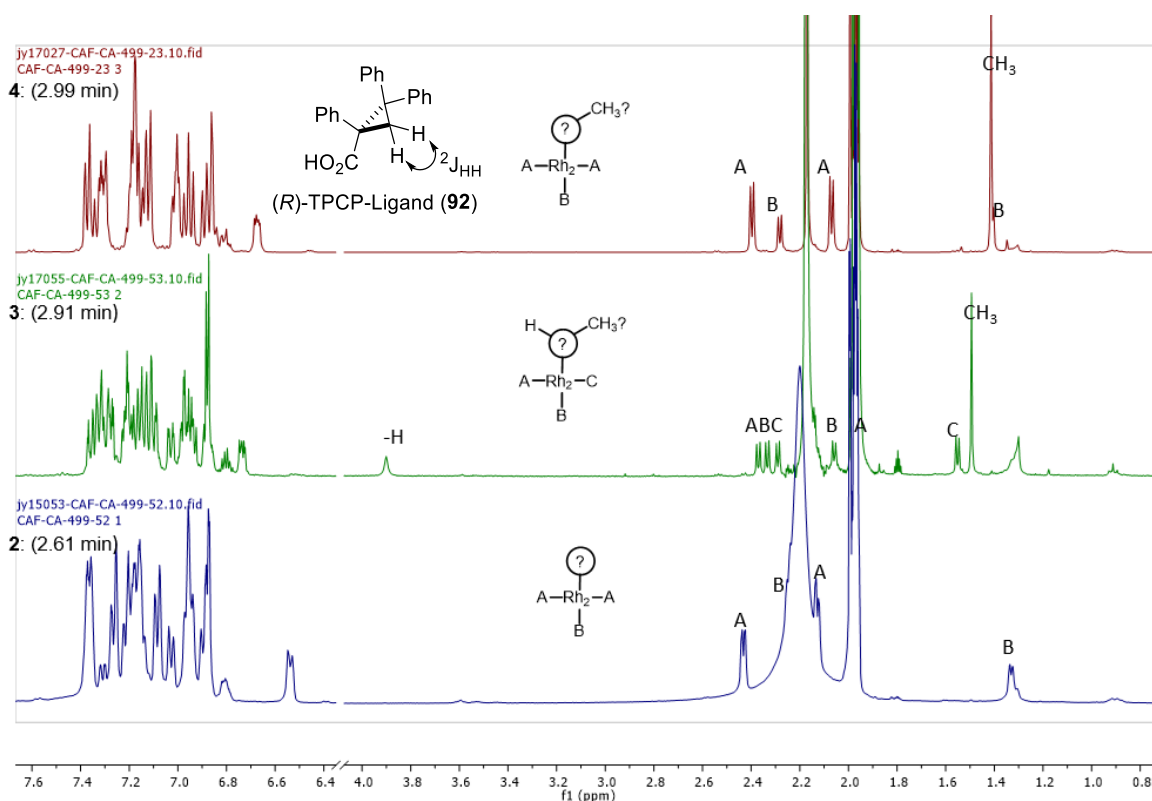


Abbildung 16: ^1H -NMR Spektren der Fraktionen 2-4.

Die charakteristischen Dublett-Signale der Cyclopropyl-Liganden zwischen 1,40 ppm und 1,60 ppm dienen zur Interpretation. Bei Fraktion 2 und 4 liegen insgesamt vier Signale im Verhältnis 1:1:2:2 vor, was auf eine A_2B Anordnung der Liganden hindeutet. Zwei Liganden geben ein identisches Signal (A) und ein Ligand (B) ist davon verschieden. Dieses Signalmuster könnte etwa auf chemisch inäquivalente *cis*- bzw. *trans*-ständige Liganden in der Schaufelrad-Struktur hinweisen (Abbildung 17). In Fraktion 3 liegen die Dublett-Signale im Verhältnis 1:1:1:1:1 vor. Dies bedeutet, dass drei unterschiedliche Liganden (ABC) vorliegen. Das Singulett bei 1,40 bzw. 1,45 ppm in Fraktion 3 und 4 zeigt ein Integralverhältnis von 3:1 zu den Cyclopropylsignalen und deutet auf das Vorhandensein einer CH_3 -Gruppe in diesen beiden Fraktionen hin. In Fraktion 3 ist zusätzlich ein breites Singulett bei 3,91 ppm zu erkennen, welches ein Integral von 1 hat und ein N-H bzw. O-H Proton sein könnte (Abbildung 16).

Auf Basis dieser Interpretation der HPLC- und NMR-Analyse der einzelnen Fraktionen konnte folgende Hypothese aufgestellt werden: Bei den drei isolierten Spezies handelt es sich um heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe mit jeweils drei TPCP-Liganden und einem oder mehreren zusätzlichen unbekanntem Liganden. Unter der Annahme, dass die Schaufelrad-Struktur der Komplexe nicht stark verändert ist, lassen sich die für Fraktion 2 und 4 beobachteten NMR Signalverhältnisse durch unterschiedliche chemische Verschiebungen der *cis*- bzw. *trans*-ständigen Liganden erklären. Da in Fraktion 3 alle drei Liganden jedoch eine

unterschiedliche chemische Verschiebung haben, deutet dies auf eine stark veränderte Komplexsymmetrie hin.

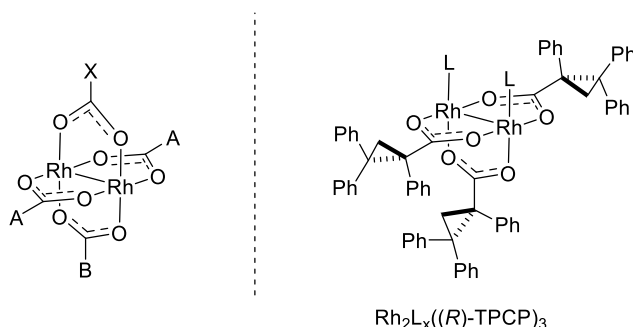
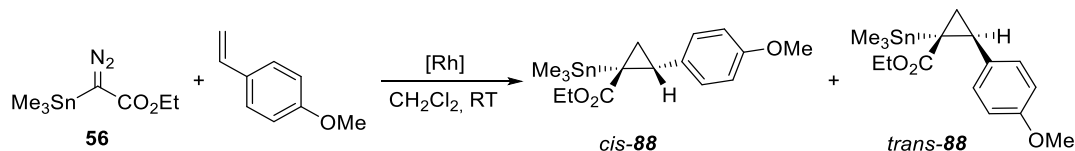


Abbildung 17: Links: Allgemeine A₂B-Ligandenstruktur durch chemisch inäquivalente *cis*- und *trans*-ständige Liganden. Rechts: Postulierte Struktur der heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe in den Fraktionen 2-4. L bezeichnet die jeweils unidentifizierten Liganden an den möglichen äquatorialen Koordinationsstellen.

Da sich Fraktion 2 während der NMR-Messung zersetzte, konnte nur im Folgenden die katalytische Reaktivität von Fraktion 3 und 4 getestet werden (Tabelle 3). Dabei zeigte sich, dass beide isolierte Fraktionen die Testreaktion erfolgreich katalysieren, Fraktion 3 jedoch eine deutlich höhere Selektivität zeigte und daher wahrscheinlich die Spezies enthielt, die für die ursprünglich beobachtete katalytische Aktivität und Selektivität verantwortlich war.

Tabelle 3: Untersuchung der HPLC Fraktionen 3 und 4 in der Cyclopropanierung mit Ethyl- α -trimethylzinn- α -diazooacetat (**56**) und *p*-Methoxystyrol.^[a]



#	Katalysator	Ausbeute [%] ^[b]	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^[c]	<i>ee</i> (<i>trans</i>) [%]	<i>ee</i> (<i>cis</i>) [%]
1	Fraktion 3	59	1: 1	96	97
2	Fraktion 4	56	1:1	76	54

[a] Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5 Äquiv.), entsprechender Katalysator (1 mol%), CH₂Cl₂, tropfenweise Zugabe der Diazoverbindung **56** über 6 h, RT, 6 h. [b] Isolierte Ausbeute [c] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts.

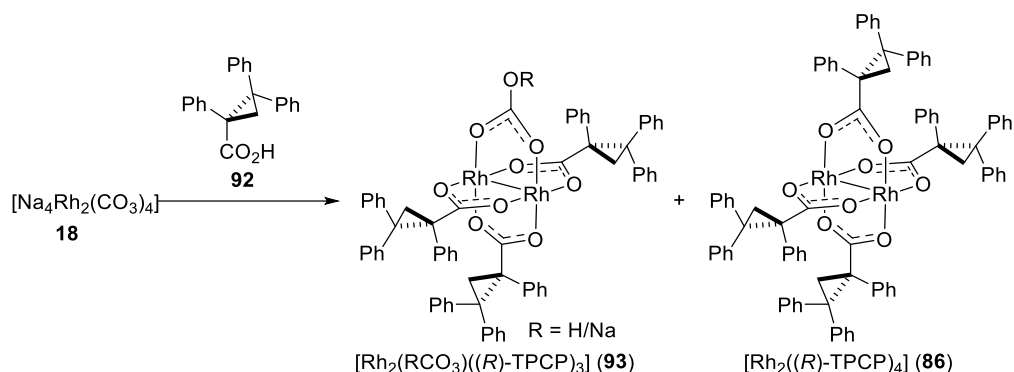
Da sich aus den bisherigen Beobachtungen schließen ließ, dass ein unvollständiger Ligandenaustausch bei der Herstellung von [Rh₂((R)-TPCP)₄] (**86**) zu den katalytisch aktiven Verunreinigungen geführt hatte, wurde im Folgenden gezielt nach synthetische Zugängen zu heteroleptischen Analoga von **86** gesucht. Dabei stand im Fokus der nun folgenden Untersuchung die Identität der enigmatischen Fraktion 3 aufzuklären, sowie eine

ausreichende Menge dieses katalytisch aktiven Dirhodium(II)-Komplexes für weitere Untersuchungen bereit zu stellen.

3.4. Synthetische Zugänge zu heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen

Wie in Kapitel 1.4 gezeigt wurde, sind vor dieser Arbeit nur wenige Studien zu heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen durchgeführt worden. Darüber hinaus war keine Methode bekannt, um selektiv einen Liganden in einen Dirhodium(II)-Komplex einzuführen. Doyle *et al.* gelang die Darstellung eines heteroleptischen Rhodium-Phosphat/Carbonat-Komplexes durch unvollständigen Ligandenaustausch ausgehend von $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**).^[70] In diesem Beispiel wurde jedoch nicht bestimmt, ob die neu eingeführten Phosphat-Liganden *cis* oder *trans* zu den Hydrogencarbonat Liganden stehen (Kapitel 1.4.1). Die einzige andere Erwähnung eines heteroleptischen Rhodiumcarbonat-Komplexes in der Literatur ist ein Dirhodium(II)-Komplex mit Formiat- und Carbonat-Liganden, für den jedoch keine weiteren analytischen Daten angegeben wurden.^[169] Daher wurde im Folgenden der unvollständige Ligandenaustausch an $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**) näher untersucht.

Erste Versuche zur Darstellung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexes **93** ausgehend von $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**) und dem TPCP-Liganden (**92**) waren jedoch nicht erfolgreich, da unabhängig vom eingesetzten Rhodium/Ligand Verhältnis stets der homoleptische Komplex $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) als einziges Produkt isoliert werden konnte (Tabelle 4). Versuche, den Ligandenaustausch zu erleichtern, indem $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**) vor dem Ligandenaustausch durch Zugabe von Säuren in das entsprechende Hydrogencarbonat überführt wurde, scheiterten ebenfalls (Tabelle 4, Einträge 5-6).^[165, 170-171]

Tabelle 4: Versuche zum unvollständigen Ligandenaustausch mit $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**) und TPCP-H (**92**)


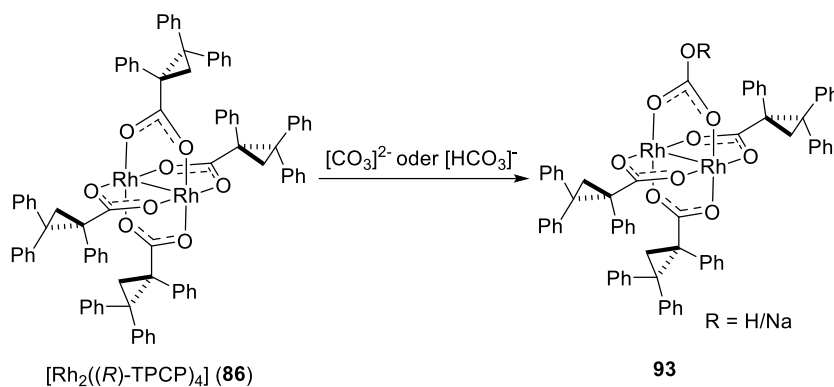
#	Äquiv. 92	Temperatur [°C]	Lösungsmittel	Additiv	Ausbeute 93 [%] ^[a]	Ausbeute 86 [%] ^[a]
1	8	100	H ₂ O	-	0	32
2	4	100	H ₂ O	-	0	49
3	3	100	H ₂ O	-	0	24
4	3	78	EtOH	-	0	0
5	3	66	THF/H ₂ O ^[b]	HClO ₄ ^[c]	0	0
6	3	66	THF/H ₂ O ^[b]	TfOH ^[c]	0	0

[a] Isolierte Ausbeute. [b] v/v = 1:1. [c] 4.0 Äquiv.

Auch umgekehrt lässt sich ein Carbonat- oder Hydrogencarbonat-Ligand nicht selektiv durch Ligandenaustausch eines TPCP-Liganden (**92**) in den homoleptischen Komplex (**86**) einfügen. Sowohl mit Alkalicarbonaten in siedendem Wasser oder THF, als auch mit $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$ in siedendem THF, Benzol oder 1,4-Dioxan konnte kein Umsatz der homoleptischen Ausgangsverbindung **86** beobachtet werden (Tabelle 5, Einträge 1,2 und 4-6). **86** ließ sich jedoch in einem Gemisch aus 1,4-Dioxan und Wasser mit Cs_2CO_3 umsetzen (Tabelle 5, Eintrag 3). Das dabei gebildete Produkt enthält der NMR Analyse nach keine TPCP-Liganden mehr, was darauf hindeutet, dass es sich dabei um $[\text{Cs}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ handelt, welches durch vollständigen Austausch aller TPCP-Liganden gebildet wurde. Bei der Reaktion von **86** mit $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$ in siedendem Acetonitril konnte die Bildung unterschiedlicher neuer Spezies beobachtet werden (Tabelle 5, Einträge 7-10). Da die Reaktion insgesamt jedoch sehr unsauber verlief und Versuche einer chromatographischen Trennung der nur in geringen Mengen gebildeten Produkte nicht erfolgreich waren, wurde dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt. Zusammengefasst lassen sich die Ergebnisse so interpretieren, dass bei Vorliegen der Ausgangsverbindung als auch des Carbonat-Salzes in Lösung, ein Ligandenaustausch stattfinden kann. Dieser findet jedoch hauptsächlich mit größeren Mengen Carbonat-Salz statt

und führt dann wie auch die Reaktion von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) in Natriumcarbonat-Lösung^[167] zu einer Rhodium-Carbonat-Spezies.

Tabelle 5: Versuche zum Ligandenaustausch mit $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) und Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen.

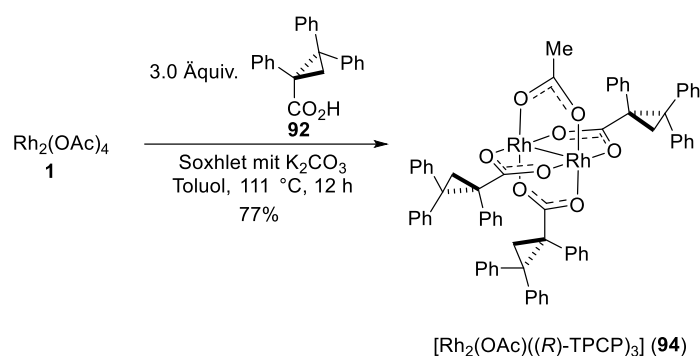


#	Carbonat-Salz	Äquiv. Carbonat	Temperatur [°C]	Lösungsmittel	Ergebnis
1	Na_2CO_3	200	100	H_2O	Kein Umsatz
2	Cs_2CO_3	80	66	THF	Kein Umsatz
3	Cs_2CO_3	80	100	$\text{H}_2\text{O}/1,4\text{-Dioxan}^{\text{[a]}}$	Quantitativer Umsatz. Produkt enthält keinen TPCP-Liganden
4	$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$	1,5	66	THF	Kein Umsatz
5	$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$	1,5	80	Benzol	Kein Umsatz
6	$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$	1,5	101	1,4-Dioxan	Kein Umsatz
7	$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$	1,5	82	CH_3CN	42 % 86 reisoliert; mehrere Nebenprodukte ^[b]
8	$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$	25,5	82	CH_3CN	Quantitativer Umsatz. Produkt enthält keinen TPCP-Liganden
9	$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$	0,33	82	CH_3CN	45 % 86 reisoliert; mehrere Nebenprodukte ^[b]
10	$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$	0,25	82	CH_3CN	75 % 86 reisoliert; mehrere Nebenprodukte ^[b]

[a] v/v = 1:1. [b] Die erhaltene Menge der Nebenprodukte war für weitere Untersuchungen zu gering.

Im Unterschied zu $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**) eignet sich $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) als Ausgangsverbindung für den unvollständigen Ligandenaustausch mit TPCP-Liganden (**92**). So können selektiv drei von vier Acetat-Liganden durch **92** in siedendem Toluol ersetzt werden (Schema 25). Wenn die Reaktion stattdessen in siedendem Chlorbenzol durchgeführt wird, erhält man eine nicht

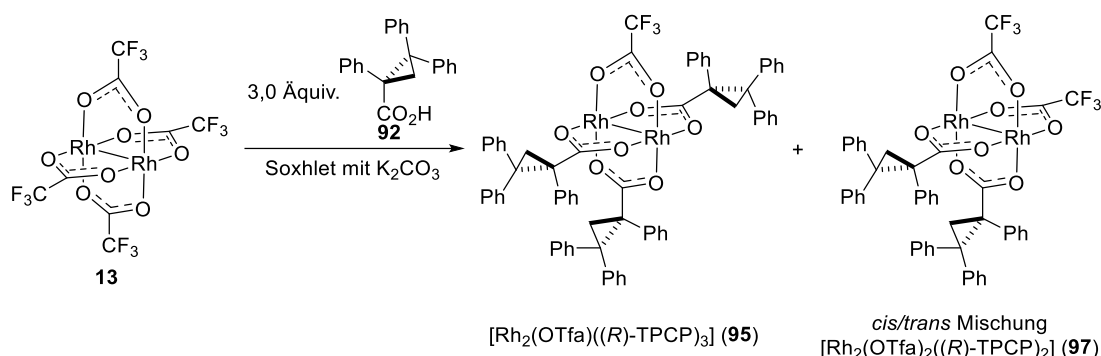
näher identifizierte Mischung aus verschiedenen Isomeren mit unterschiedlicher Anzahl an Acetat- und TPCP-Liganden. Die hohe Ausbeute der Reaktion in Toluol resultiert wahrscheinlich daher, dass die Ligandenaustauschreaktion mit jedem ausgetauschten Acetat-Liganden langsamer verläuft, da die Ligandensphäre sterisch immer anspruchsvoller wird. Eine geringere Reaktionstemperatur ermöglicht dabei eine bessere kinetische Kontrolle. Nach diesem Rational wäre der Austausch des vierten Acetat-Liganden am langsamsten, wodurch die Reaktion mit drei Äquivalenten TPCP-Liganden (**92**) hauptsächlich zum heteroleptischen Komplex $[\text{Rh}_2(\text{OAc})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**94**) führt.



Schema 25: Darstellung von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**94**).

Bei der Charakterisierung des so erhaltenen Komplexes $[\text{Rh}_2(\text{OAc})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**94**) konnte festgestellt werden, dass es sich bei dieser Verbindung um Fraktion 4 der ursprünglich untersuchten reaktiven Chargen von **86** handelt. Dies bedeutet, dass geringe Mengen an Essigsäure oder Acetat in der Reaktionsmischung der ursprünglichen Komplexsynthese vorhanden gewesen sein müssen. Eine mögliche Quelle von Essigsäure oder Acetat wäre $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**), welches aus $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) durch Erhitzen in Natriumcarbonatlösung hergestellt wird.^[167] Spuren der dabei freiwerdenden Essigsäure oder teilweise nicht ausgetauschte Acetat-Liganden könnten dann die Ursache für die Bildung des heteroleptischen Acetat-Komplexes **94** gewesen sein.

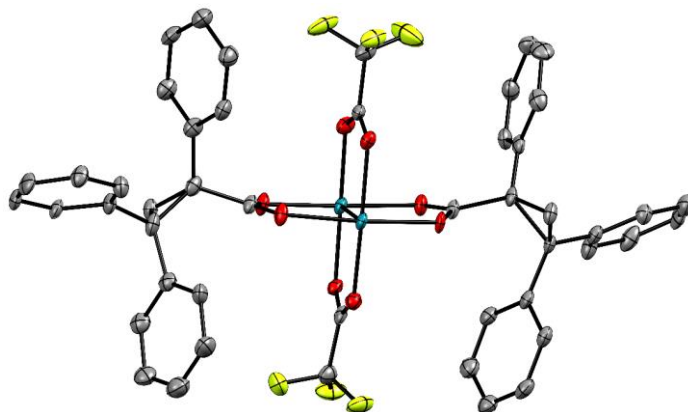
Analog zu $[\text{Rh}_2(\text{OAc})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**94**) lässt sich auch $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**95**) durch den selektiven Austausch von drei Trifluoracetat-Liganden durch TPCP-Liganden (**92**) darstellen. Die Reaktionsbedingungen in siedendem Toluol sind jedoch zu harsch und ergeben eine Mischung aus verschiedenen nicht näher untersuchten Produkten. Daher wurden mildere Bedingungen gesucht und das polarere Ethylacetat als Lösungsmittel für den Ligandenaustausch gewählt (Tabelle 6, Einträge 2,3).^[172] Eine noch höhere Ausbeute bei geringerer Reaktionszeit konnte erzielt werden, wenn statt Ethylacetat das höher siedende *tert*-Butylacetat verwendet und die Reaktion bei 97 °C statt bei 77 °C durchgeführt wurde.

Tabelle 6: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**95**).

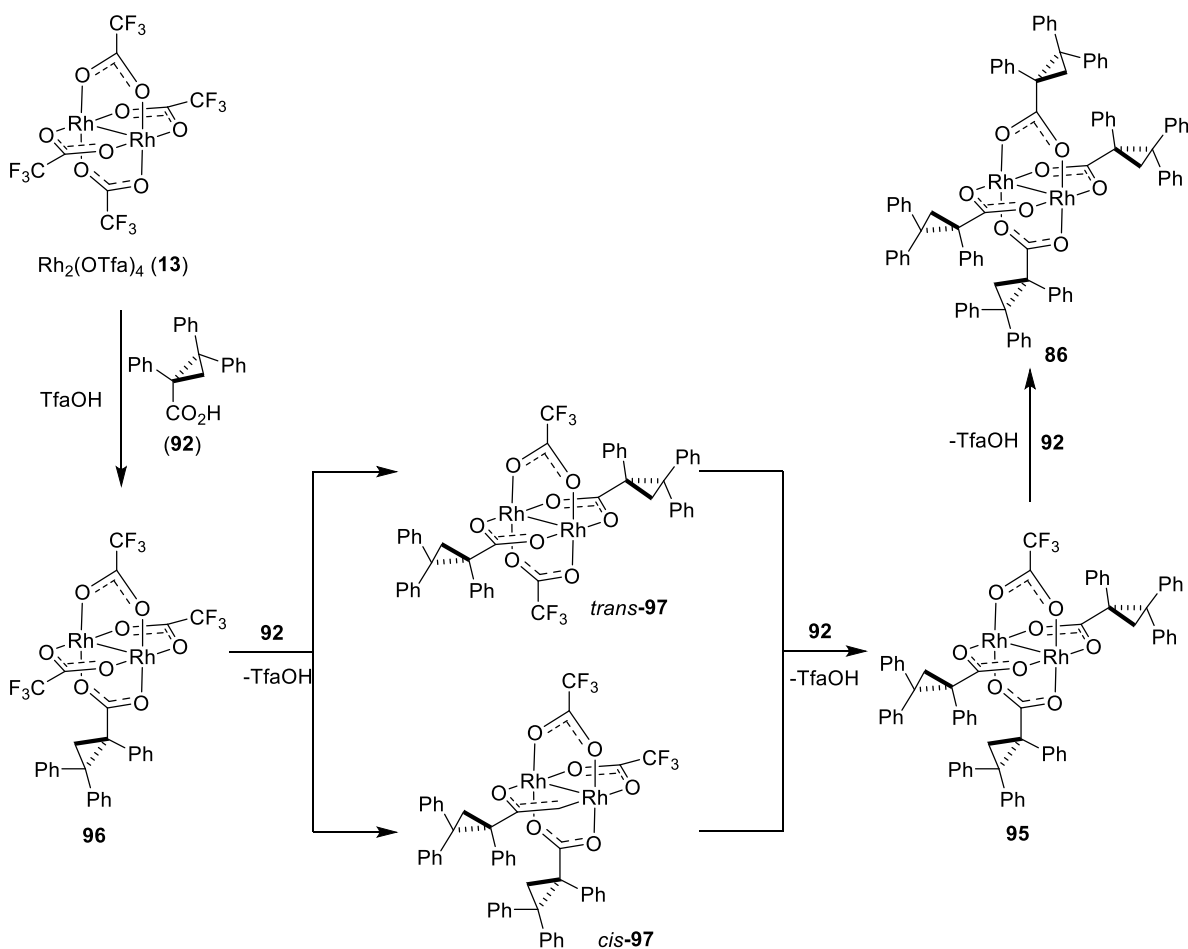
#	T [°C]	Lösungsmittel	T [h]	Ausbeute (95) [%] ^[a]	Ausbeute (97) [%] ^[a]
1	111	Toluol	24	Unsaubere Reaktion; kein Produkt isolierbar	
2	77	Ethylacetat	48	24	42
3	77	Ethylacetat	84	47	n.b.
4	97	<i>tert</i> -Butylacetat	44	65	35

[a] Isolierte Ausbeute.

Durch die, bei der Verwendung von Ethylacetat als Lösungsmittel, vergleichsweise langsame Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich der schrittweise Ligandenaustausch durch HPLC Analysen von zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Proben des Reaktionsgemisches nachvollziehen (Abbildung 19). Die Zuordnung zwischen *cis*- und *trans*- $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((R)\text{-TPCP})_2]$ (**97**) konnte in diesem Fall getroffen werden, indem die Retentionszeiten mit einer Probe aus wieder gelösten Einkristallen von *trans*- $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((R)\text{-TPCP})_2]$ (*trans*-**97**) verglichen wurden (Abbildung 18). Aus dem Reaktionsverlauf ergibt sich, dass *trans*-**97** schneller gebildet wird als das *cis*-Isomer und schneller einen dritten Ligandenaustausch eingeht als *cis*-**97**.

**Abbildung 18:** Einkristallstruktur von *trans*- $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((R)\text{-TPCP})_2]$ (**97**). H-Atome, Lösungsmittel sowie axial koordiniertes Acetonitril wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Der schrittweise Ligandenaustausch von Dirhodium(II)-Schaufelradkomplexen wurde bereits in zwei ähnlichen Studien detailliert untersucht: Bei der Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) mit einem Überschuss von Trifluoressigsäure^[173] und bei der Darstellung von $[\text{Rh}_2(\text{MEPY})_4]$ (**16**) ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) und Methylpyroglutamat.^[69] In beiden Literaturbeispielen wie auch in diesem Experiment konnte beobachtet werden, dass jeweils ein Ligand nach dem anderen ausgetauscht wird, wobei bei der Bildung von $[\text{Rh}_2(\text{MEPY})_4]$ (**16**) Unterschiede in der N,O-Orientierung der Liganden zu einer Vielzahl von Isomeren führen. Eine Besonderheit des TPCP-Liganden ist, dass dieser vergleichsweise groß und sterisch anspruchsvoll ist, was die Ursache der beobachteten Unterschiede bei der Bildung und weiteren Reaktionen der *cis*- und *trans*-Isomere von $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((R)\text{-TPCP})_2]$ (**97**) sein könnte. Die Bildung des *trans*-Isomers wäre demnach schneller als die Bildung des *cis*-Isomers, weil mehr Platz für den Ligandenaustausch an der gegenüberliegenden Seite als neben dem schon vorhandenen Liganden wäre. Zusätzlich zu den sterischen Eigenschaften der Liganden kann ein kinetischer *trans*-Effekt des Carboxylat-Liganden, welcher die Metall-Sauerstoff-Bindung des gegenüberliegenden Trifluoracetat-Liganden destabilisiert, der Grund für die schnellere Bildung von *trans*-**97** im Vergleich zu *cis*-**97** sein.



Schema 26: Postulierter Mechanismus des schrittweisen Ligandenaustausch bei der Bildung von **95**.

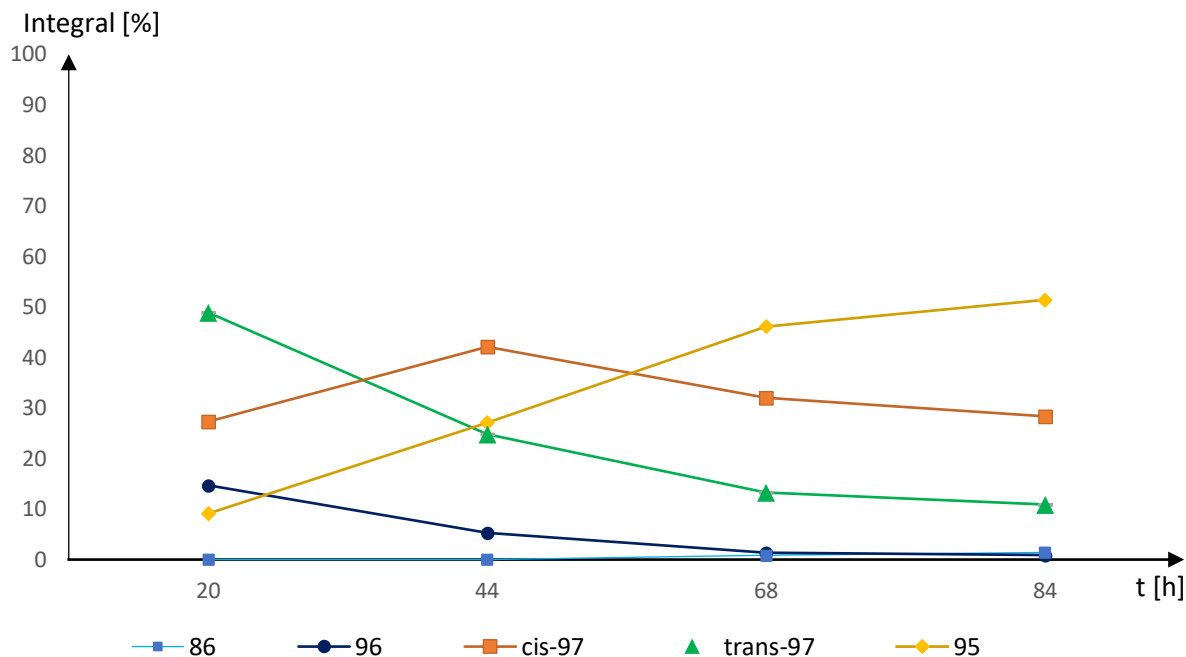
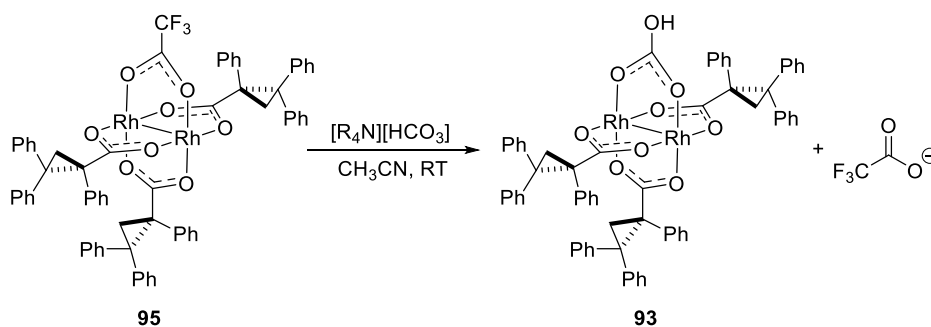


Abbildung 19: Integrale der HPLC-Signale der entsprechenden Dirhodiumspezies in Proben, die zu den angegebenen Zeiten aus der Reaktionsmischung von $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) mit TPCP-H (**92**) in Ethylacetat entnommen wurden. Detaillierte HPLC Chromatogramme befinden sich in Figure S5.

Nachdem der heteroleptische Komplex $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**97**) in ausreichenden Mengen dargestellt werden konnte, wurde im Folgenden untersucht, ob sich der Trifluoracetat-Ligand durch einen Hydrogencarbonat-Liganden ersetzen lässt und somit $[\text{Rh}_2(\text{HCO}_3)((R)\text{-TPCP})_3]$ (**95**) erhalten werden kann. Da gängige Alkalimetallhydrogencarbonate nur unzureichend in organischen Lösungsmitteln löslich sind, wurden für diese Reaktion Tetraalkylammoniumhydrogencarbonate des Types $[\text{R}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$ gewählt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril, da es sowohl den Dirhodium(II)-Komplex als auch das Hydrogencarbonat löst und zusätzlich die axialen Koordinationstellen des Dirhodium(II)-Komplexes besetzen kann.

Tabelle 7: Reaktionen von $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**95**) mit Hydrogencarbonaten.^[a]

#	R	Äquiv. $[\text{R}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$	t[h]	HPLC-Analyse und Resultat ^[b]
1	C_4H_9	1.7	12	Zwei Produkte (<5 %)
2	C_4H_9	3.0	2	Ein Produkt (<5 %)
3	C_2H_5	0.99	12	Zwei Produkte; insgesamt 10 % isolierte Ausbeute
4	C_2H_5	2.0	12	Zwei Produkte; insgesamt 33 % isolierte Ausbeute

[a]Reaktionsbedingungen: CH_3CN , RT, 12 h. [b] Nach der angegebenen Zeit wurde eine Probe aus der Reaktionsmischung mittels HPLC untersucht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung konzentriert und das Rohprodukt chromatographisch aufgereinigt.

Interessanterweise sind in den HPLC-Chromatogrammen des Reaktionsgemisches zwei Produkte zu erkennen (Figure S54), von denen A bei der Zugabe von mehr Hydrogencarbonat weiter reagiert und somit das entsprechende HPLC Signal (A) nicht mehr erkennbar ist, während das zweite gebildete Produkt B bei der Zugabe eines Überschusses Hydrogencarbonat nicht reagiert. Nach chromatographischer Trennung ließ sich aus diesen Reaktionen genug Material von beiden Verbindungen für eine detaillierte Strukturanalyse gewinnen. Ein Vergleich der HPLC-Retentionszeiten und NMR Spektren zeigt, dass die erhaltenen Verbindungen A und B identisch mit den gesuchten Fraktionen 2 und 3 sind. Die Instabilität von Fraktion 2 erlaubte keine vollständige Charakterisierung. Jedoch konnte die Verbindung mittels ^1H - und ^{13}C -NMR sowie HPLC-MS analysiert werden. Das beobachtete Ligandenverhältnis von 1:2 im ^1H -NMR (Abbildung 16), ein ^{13}C -NMR Signal bei 165.2 ppm, charakteristische Signale im Massenspektrum (Figure S55), sowie die Tatsache, dass die Verbindung bei Zugabe von Base reagiert, deuten darauf hin, dass es sich bei Fraktion 2 um den heteroleptischen Hydrogencarbonat-Komplex $[\text{Rh}_2(\text{HCO}_3)((R)\text{-TPCP})_3]$ (**93**) handelt.

Zur Charakterisierung von Fraktion 3 war das hochaufgelöste Massenspektrum der Verbindung ausschlaggebend. Das beobachtete Signal $m/z = 1203.2089$ deutet auf ein Fragment mit der chemischen Zusammensetzung $[C_{88}H_{55}O_7NRh_2]$ hin, was als $[Rh_2((R)\text{-TPCP})_3]$ -Fragment + CH_3CN + OH interpretiert werden kann. Unter Berücksichtigung der für Dirhodium(II)-Komplexe typischen Koordinationssphäre lässt sich die Hypothese aufstellen, dass $[CH_3CN + OH]$ auch als Acetamid (CH_3CONH) interpretiert werden kann, welches die beiden Rhodium-Atome verbrückend koordiniert. Damit entspräche Fraktion 3, welche in der Testreaktion die beste katalytische Leistungsfähigkeit gezeigt hatte, dem Komplex $[Rh_2(acam)((R)\text{-TPCP})_3]$ (**98**) (Abbildung 20). Basierend auf der postulierten Struktur von **98** lassen sich nun auch die beobachteten zusätzlichen Signale im 1H -NMR-Spektrum erklären (Kapitel 3.3.1), die sowohl durch die CH_3 -Gruppe als auch das N-H-Proton des Amidat-Liganden verursacht werden. Dass sich die chemische Verschiebung aller drei TPCP-Liganden unterscheidet und damit Signale im Verhältnis 1:1:1:1:1 erhalten werden, lässt sich dadurch erklären, dass die Symmetrie des Schaufelrad-Komplexes durch den überbrückenden Amidat-Liganden gebrochen wird (*vide infra*).

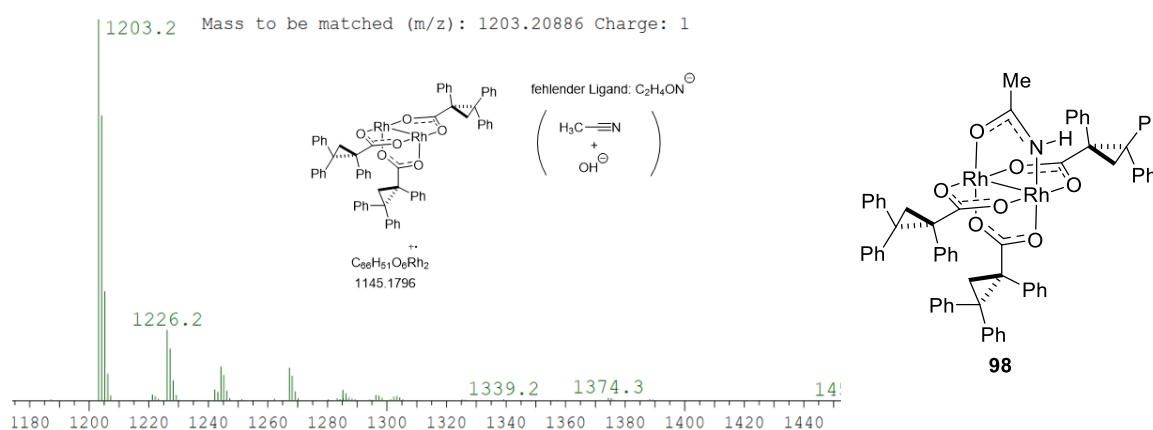


Abbildung 20: Links: HRMS-Spektrum der „unbekannten Fraktion 3“ und postulierte Struktur der Fragmente. Rechts: $[Rh_2(acam)((R)\text{-TPCP})_3]$ (**98**).

Zusätzlich zur vollständigen Charakterisierung von **98** mittels NMR-Spektroskopie und hochaufgelöster Massenspektrometrie konnte die postulierte Struktur des Komplexes durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Eine genaue Betrachtung der Kristallstruktur von Komplex **98** (Abbildung 21) zeigt, dass die zwei zentralen Rhodium-Atome von drei chiralen, überbrückenden Carboxylat-Liganden und einem überbrückenden Acetamidat-Liganden umgeben sind. Dadurch wird ein Rhodium-Atom von vier Sauerstoff-Atomen und das andere von drei Sauerstoff- und einem Stickstoff-Atom koordiniert, wodurch die beiden Rhodium-Atome inäquivalent werden. Die Symmetrie des Komplexes ist daher geringer als in homoleptischen Dirhodium(II)-Komplexen. Die Rh-Rh-Achse ist lediglich eine C_1 -Drehachse.

Während die Struktur der homoleptischen Dirhodium(II)-Komplexe oft mit einem Schaufelrad verglichen wird, kann in diesem Zusammenhang die Struktur von **98** als gebrochenes Schaufelrad bezeichnet werden. Daraus folgt auch, dass im ^1H NMR-Spektrum von Komplex **98** ein separater Signalsatz für jeden Liganden erhalten wird (Abbildung 16). In Relation zum Acetamidat-Liganden steht ein chiraler TPCP-Ligand in *trans*-Stellung und die anderen beiden Liganden in *cis*-Stellung. Die beiden *cis*-ständigen Liganden stehen jedoch auf unterschiedlichen Seiten der Rh-N-Bindung und lassen sich aufgrund ihrer Chiralität nicht aufeinander spiegeln. Aufgrund dieser speziellen Symmetrie sind alle drei TPCP-Liganden zueinander diastereotop. Durch VT-NMR Experimente konnte gezeigt werden, dass die Liganden-Geometrie auch bei höherer Temperatur stabil bleibt und kein Austausch der Liganden untereinander stattfindet (VT-NMR siehe Anhang). In der Kristallstruktur von **98** ist zu erkennen, dass die Orientierung der Liganden gemäß der für Dirhodium(II)-Komplexe üblichen Notation als α,α,β -Orientierung beschrieben werden kann, da einer der *cis*-ständigen chiralen Liganden nach hinten verdreht ist. Für die Reaktivität des Komplexes bedeutet dies, dass sich die beiden Seiten des Komplexes nicht nur durch die Koordination von unterschiedlichen Atomen unterscheiden, sondern auch in der Form und Geometrie der chiralen Tasche, welche das jeweilige Rhodium-Zentrum umgibt.

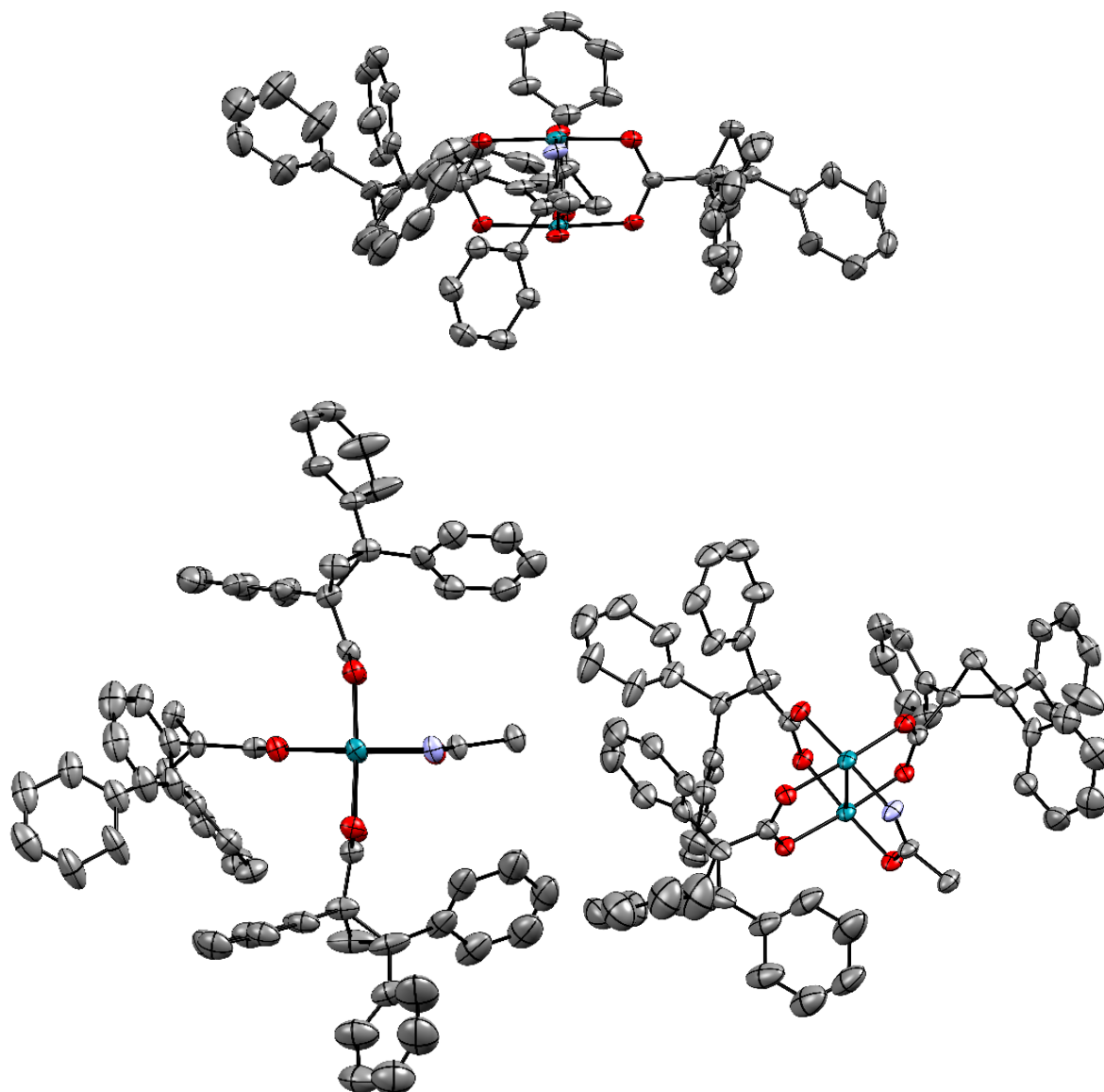
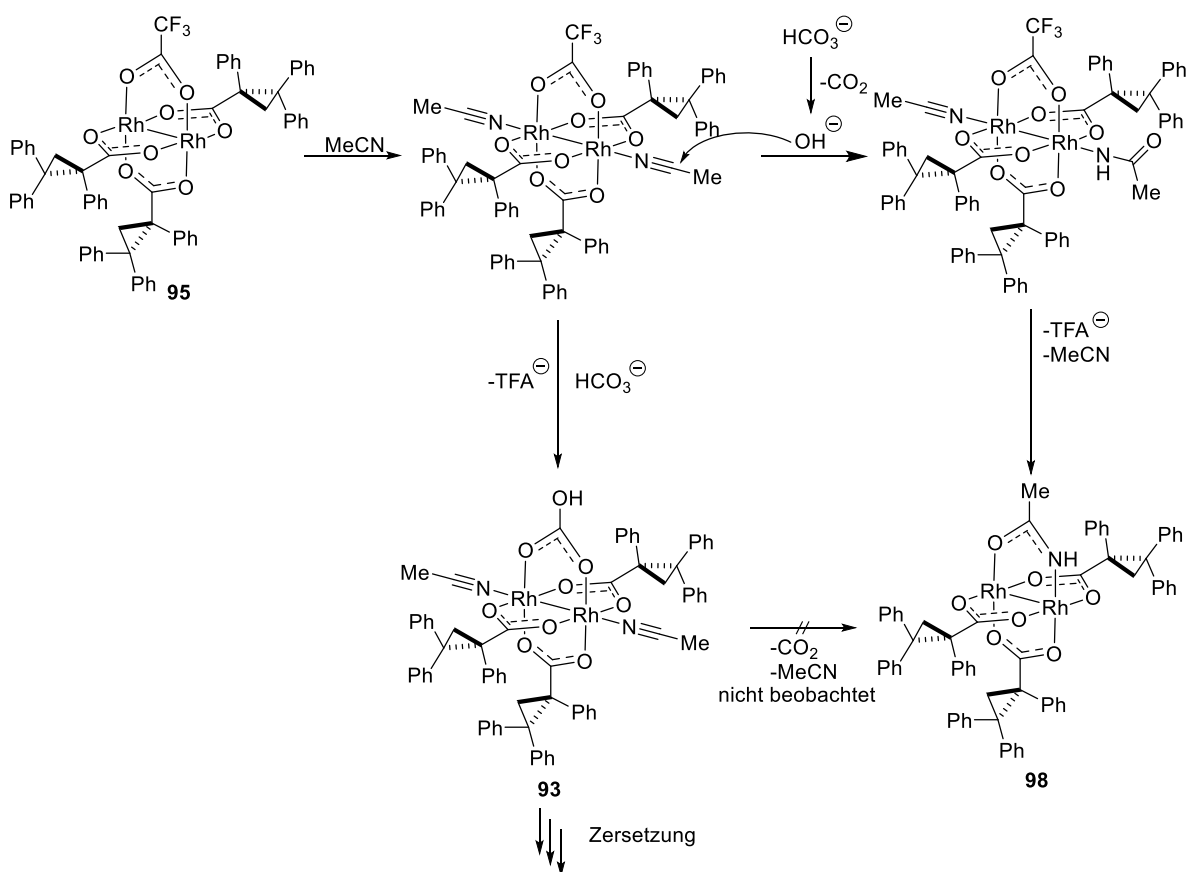


Abbildung 21: Kristallstruktur von $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**98**) in drei verschiedenen Orientierungen. H-Atome, Lösungsmittel sowie axial koordiniertes DMF wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

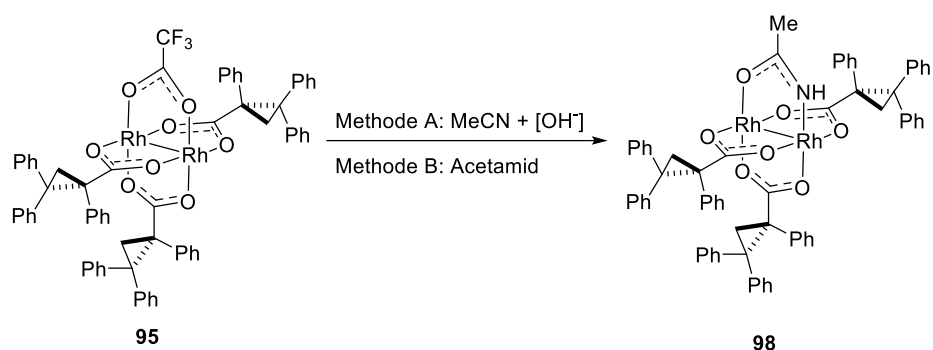
3.4.1. Darstellung von $\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3$ (**98**)

Mit der Identifizierung der enigmatischen Fraktion 3 als $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**98**) galt es zunächst die Frage zu beantworten, wie eine derartige Verbindung ausgehend von $[\text{Na}_4\text{Rh}_2(\text{CO}_3)_4]$ (**18**) oder $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**95**) gebildet werden konnte, ohne dass Acetamid in der Reaktionsmischung vorhanden war. Ein auf den ersten Blick nicht intuitiver potentieller Ursprung für die Bildung von Acetamid bzw. dem deprotonierten Acetamidat-Liganden könnten Spuren von Acetonitril im Ausgangsmaterial sein. Acetonitril wird zur chromatographischen Reinigung der Dirhodium(II)-Komplexe verwendet, welches dann die axialen Koordinationstellen des Dirhodium(II)-Schaufelrads besetzen könnte. Durch die Koordination an das Lewis-saure Metallzentrum würde der Nitril-Kohlenstoff aktiviert und

könnte dann von Hydroxid-Ionen angegriffen werden. Auf diese Weise *in situ* gebildete Acetamidat-Anionen könnten dann die Position eines äquatorialen Liganden einnehmen. Das Hydroxid-Ion könnten unter den Reaktionsbedingungen durch die Zersetzung bzw. Decarboxylierung von Hydrogencarbonat gebildet werden (Schema 27). Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde statt $[\text{Et}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$ $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{OH}]$ mit Komplex **95** in Acetonitril umgesetzt. Bei dieser Reaktion wurde der heteroleptische Amidat-Komplex **98** gebildet, wodurch gezeigt werden konnte, dass Acetamidat in der Koordinationssphäre von Dirhodium(II)-Komplexen tatsächlich aus Acetonitril und Hydroxid-Ionen gebildet werden kann (Tabelle 8, Eintrag 1). Der Acetamidat-Ligand lässt sich auch durch die direkte Reaktion von **95** mit Acetamid in siedendem Chlorbenzol einführen (Tabelle 8, Einträge 4,5). Dabei wird die freiwerdende Trifluoressigsäure mittels der *Soxhlet*-Methode mit K_2CO_3 aus der Reaktionsmischung entfernt und der heteroleptische Dirhodium(II)-Amidat-Komplex **98** in 31 % Ausbeute erhalten. Alternativ lässt sich **98** auch durch die Reaktion von vorher hergestelltem Natriumacetamidat mit **95** in Acetonitril darstellen (Tabelle 8, Einträge 2,3). Insgesamt konnten mit allen drei Methoden jedoch nur Ausbeuten von maximal 31 % erreicht werden.



Schema 27: Mechanistische Überlegungen zur Bildung von $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**98**) aus $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**95**) bei Zugabe von Hydrogencarbonat- oder Hydroxid-Basen.

Tabelle 8: Herstellung von $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**98**).

#	Reagenz	Äquiv.	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute 98 [%]
1	$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{OH}]^{\text{[a]}}$	1,03	CH_3CN	0 \rightarrow RT	12	22
2	Na-Acetamidat	1,50	CH_3CN	0	1	26 ^[b]
3	Na-Acetamidat	0,90	CH_3CN	RT	1	23
4	Acetamid	1,00	Chlorobenzol	132	3	28
5	Acetamid	1,00	Chlorobenzol	132	12	31

[a] 1 mol·L⁻¹ Lösung in Methanol. [b] Zusätzlich konnten 42 % **95** reisoliert werden.

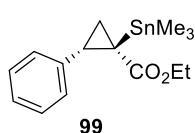
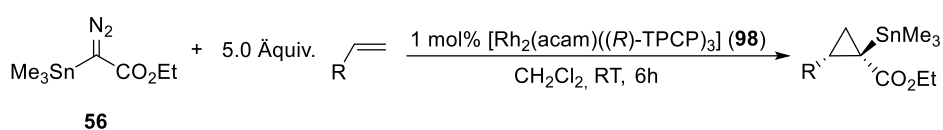
3.5. Substratumfang

Mit den in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Synthesemethoden für den heteroleptischen Komplex **98** standen nun ausreichende Mengen dieses Katalysators für weitere Untersuchungen der Cyclopropanierungsreaktion mit Ethyl- α -trimethylstannyl- α -diazoacetat (**56**) zur Verfügung.

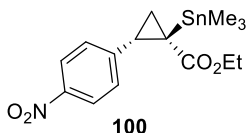
3.5.1. Variation der Olefine

Neben dem bereits in der Modellreaktion eingesetzten elektronenreichen *p*-Methoxystyrol reagieren auch Styrol selbst sowie das elektronenarme *p*-Nitrostyrol in guter Ausbeute und Selektivität zu den gewünschten Cyclopropanen (**99** und **100**). Vinylester, Vinylether und Enamine sind ebenfalls geeignete Substrate (**102-104**). Monosubstituierte Olefine reagieren demnach nahezu unabhängig von elektronischen Einflüssen zu den entsprechenden Cyclopropanen (Schema 28). Inden reagierte als einziges der untersuchten 1,2-disubstituierten Olefine (**101**), was auf seine starre und flache Ringstruktur zurückzuführen ist. Andere 1,2-disubstituierte Olefine wie Cyclohexen oder Dihydrofuran sowie sterisch anspruchsvolle 1,1-disubstituierte Olefine wie 1,1-Diphenylethen ergeben nicht die gewünschten Cyclopropane, da sie wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht mit dem

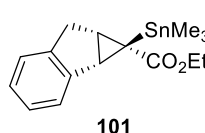
intermediären Rhodium-Carben in einer [2+1]-Cycloaddition reagieren können. Die absolute Konfiguration der erhaltenen Cyclopropane konnte durch Einkristallstrukturanalyse für die Verbindungen **100** und **104** eindeutig bestimmt werden (Abbildung 22). In beiden Produkten haben die Substituenten am Cyclopropanring die gleiche räumliche Orientierung (Die unterschiedliche Benennung ((1*R*,2*S*)-**100** aber (1*R*,2*R*)-**104**) nach der CIP-Nomenklatur erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Priorisierung der jeweiligen Substituenten). Da sowohl ein elektronenreiches als auch ein elektronenarmes Olefin das jeweilige Produkt in der gleichen räumlichen Orientierung ergeben, wird im Folgenden für die anderen Produkte die jeweils analoge Stereochemie angenommen. In allen Fällen wurde die relative Stereochemie mittels NOESY-NMR Messungen bestimmt.



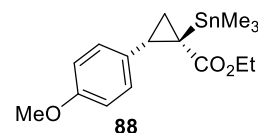
78%
cis/trans = 59:41
 97% ee (*cis*)
 93% ee (*trans*)



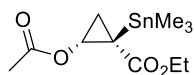
61%
cis/trans = 51:49
 82% ee (*cis*)
 91% ee (*trans*)



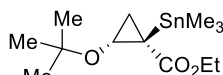
75%
cis/trans = 53:47
 93% ee (*cis*)
 84% ee (*trans*)



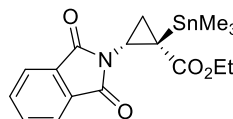
76%
cis/trans = 50:50
 97% ee (*cis*)
 95% ee (*trans*)



59%
cis/trans = 74:26
 84% ee (*cis*)
 80% ee (*trans*)



61%
cis/trans = 64:36
 96% ee (*cis*)
 98% ee (*trans*)



54%
cis/trans = 16:84
 96% ee (*trans*)

Schema 28: Substratumfang der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**98**) katalysierten Cyclopropanierung von verschiedenen Olefinen mit Ethyl- α -trimethylzinn- α -diazoacetat (**56**).

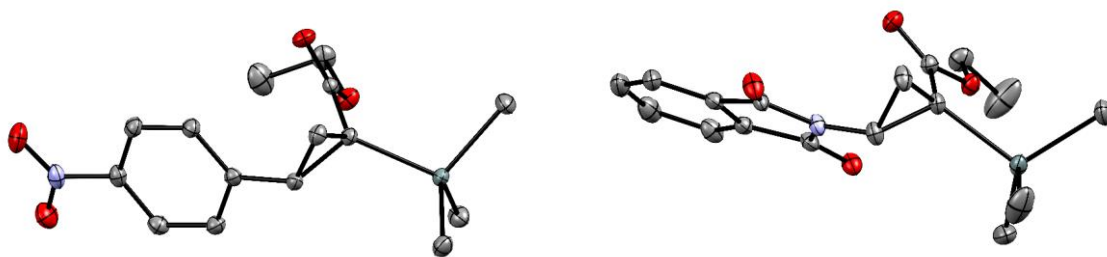
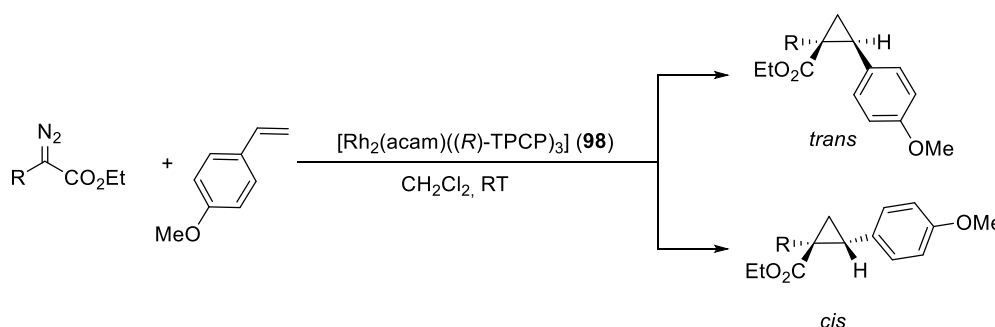


Abbildung 22: Links: Einkristallstruktur von (1*R*, 2*S*)-**100**. Rechts: Einkristallstruktur von (1*R*, 2*R*)-**104**. H-Atome und Lösungsmittel wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

3.5.2. Variation der Diazoverbindungen

Neben Ethyl- α -trimethylstannyl- α -diazooacetat (**56**) eignen sich auch die silylierten- (**78**) und germylierten-Derivate (**77**) für die asymmetrische, intermolekulare Cyclopropanierung (Tabelle 9, Eintrag 2). Überraschenderweise wird die Diazoverbindung **64** mit einem größeren Triethylsilyl-Substituenten selbst bei 80 °C nicht zersetzt, was darauf hindeutet, dass bereits geringfügig größere Diazoverbindungen nicht mehr von Katalysator **98** zersetzt werden können. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass dieser Katalysator eine sehr enge Bindungstasche besitzt und dadurch eine hohe Substratspezifität aufweist. Die Reaktion mit der unsubstituierten Stammverbindung EDA (**4**) ergibt zwar eine hohe Ausbeute des gewünschten Cyclopropan, jedoch lässt sich nur eine geringe Selektivität beobachten. Dieses Ergebnis lässt sich in den Zusammenhang einordnen, dass Dirhodium(II)-Komplexe im Vergleich zu Kupfer- oder Ruthenium-Komplexen grundsätzlich wenig geeignet sind, hohe Stereoselektivität in der Cyclopropanierung mit EDA (**4**) zu erreichen.^[174]

Tabelle 9: Substratumfang der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**98**) katalysierten Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol mit verschiedenen Diazo-Verbindungen.^[a]



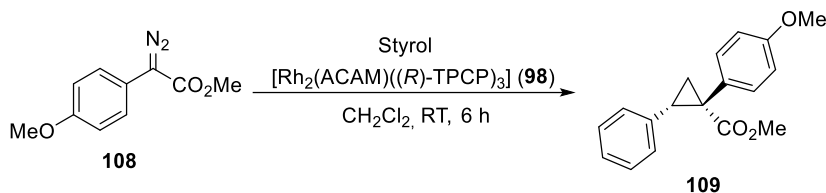
#	R	Produkt	Ausbeute [%]	<i>cis:trans</i> ^[b]	<i>ee</i> [%]	
					<i>cis</i>	<i>trans</i>
1	H	105	84	1:1	19	15
2	Me ₃ Si	106	46	1:1	94	86
3	Et ₃ Si	Kein Umsatz bei bis zu 80 °C				
4	Me ₃ Ge	107	30	1:1	97	92
5	Me ₃ Sn	88	76	1:1	97	95

[a] Reaktionsbedingungen *p*-Methoxystyrol (5 Äquiv.), $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**98**, 1 mol%), CH₂Cl₂, 6 h. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts.

Die klassische Donor-Akzeptor-substituierte Diazoverbindung **108** lässt sich ebenfalls mit guten Ausbeuten in der Cyclopropanierungsreaktion mit Styrol umsetzen. Bei Raumtemperatur ist die Reaktion jedoch nur mäßig enantioselektiv. Die Enantioselektivität ist

jedoch stark temperaturabhängig und kann durch Verringern der Reaktionstemperatur auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf 84 % *ee* gesteigert werden. Die Ausbeute verändert sich dabei kaum (Tabelle 10). Die absolute Konfiguration des Produkts **109** konnte durch Vergleich mit einer Referenzprobe ermittelt werden und ist analog zu derjenigen der metallierten Cyclopropane.^[175]

Tabelle 10: Asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol mit Donor-Akzeptor-Diazoverbindung **108**.^[a]

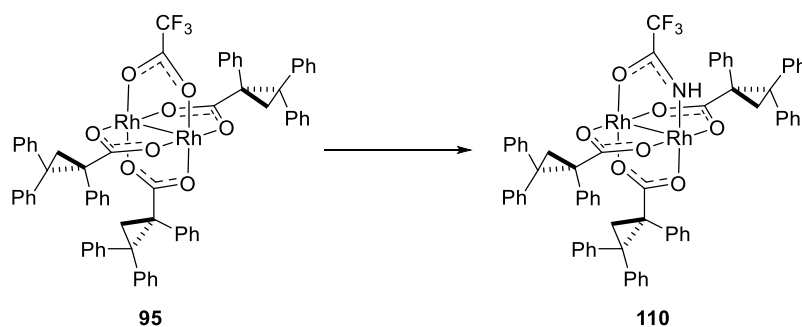


#	T [$^{\circ}\text{C}$]	Ausbeute [%]	<i>trans:cis</i> ^[b]	<i>ee</i> (<i>trans</i>) [%]
1	RT	62	88:12	57
2	-40	62	89:11	77
3	-78	60	81:19	84

[a] Reaktionsbedingungen: Styrol (5 Äquiv.), $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3](\mathbf{98}, 1 \text{ mol}\%)$, CH_2Cl_2 , 6 h. [b] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts.

3.6. Der Acetamidat Effekt: Mechanistische Untersuchungen

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, zeichnet sich der heteroleptische Dirhodium(II)-Acetamidat-Komplex **98** durch seine hervorragende Reaktivität und Enantioselektivität als Katalysator in der Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen aus. Da bereits bei den ersten Katalyse-Experimenten mit heteroleptischen Komplexen beobachtet werden konnte, dass **98** eine deutlich höhere Selektivität aufwies als das Acetat-Derivat **94** (Tabelle 3), sollte zunächst genauer untersucht werden, welchen Einfluss der Acetamidat-Ligand auf die katalytische Aktivität und Selektivität hat. Um mögliche elektronische Einflüsse des achiralen Liganden in den heteroleptischen Komplexen zu untersuchen, bot es sich an, den heteroleptischen Acetat-Komplex **94** mit seinem Trifluoressigsäure-Derivat **95** und den Acetamidat-Komplex **98** mit dem entsprechenden Trifluoressigsäureamidat **110** zu vergleichen. Daher wurde zunächst der Trifluoressigsäureamidat-Komplex **110** hergestellt und anschließend die Selektivität der Katalysatoren in einer Modellreaktion untersucht.

Tabelle 11: Herstellung von $[\text{Rh}_2(\text{tfacam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**110**).

#	Reagenz	Lösungsmittel	T [°C]	T [h]	Ausbeute[%]
1	CF_3CONH_2 ^[a]	Chlorbenzol	132	36	0
2	CF_3CONH_2 ^[b] (49 Äquiv.)	-	75	8	3
3	$[\text{Bu}_4\text{N}][\text{CF}_3\text{CONH}]$ ^[c]	CH_3CN	RT	2	10

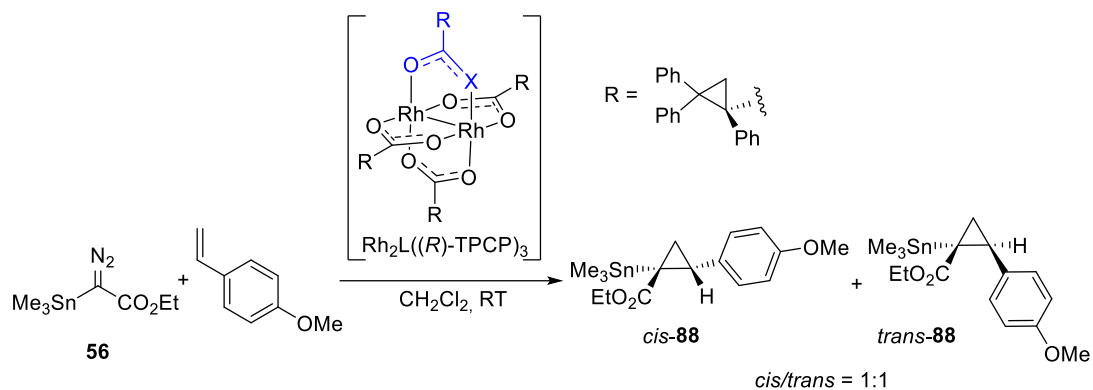
[a] Reaktionsbedingungen: CF_3CONH_2 (1.0 Äquiv.), Soxhlet mit K_2CO_3 , Chlorbenzol, 132 °C, 36 h. [b] Reaktionsbedingungen: CF_3CONH_2 -Schmelze (49 Äquiv.), 75 °C, 8 h. [c] Reaktionsbedingungen: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{CF}_3\text{CONH}]$ (1.0 Äquiv.), CH_3CN , RT, 2 h.

Überraschenderweise lässt sich der Trifluoroacetamidat Komplex **110** nicht analog zum Acetamidat-Komplex **98** durch Reaktion von **95** mit Trifluoroacetamid in siedendem Chlorbenzol herstellen. Spuren der Verbindung konnten durch die Reaktion von Komplex **95** in einer Schmelze von CF_3CONH_2 erhalten werden. Eine mögliche Erklärung ist die geringere Nucleophilie des Trifluoroacetamids im Vergleich zum Acetamid. Um dennoch ausreichende Mengen des Trifluoroacetamidat-Komplexes **110** zu erhalten, wurde dieser durch Ligandenaustausch von **95** mit $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{CF}_3\text{CONH}]$ in Acetonitril in 10 % Ausbeute hergestellt. Auch hierbei scheint die unzureichende Nucleophilie des Trifluoroacetamidats der Grund für die niedrige Ausbeute zu sein. Da jedoch auf diesem Weg ausreichende Mengen von **110** für eine Testreaktion erhalten werden konnten, wurde dessen Darstellung nicht weiter optimiert.

Für eine genaue Untersuchung der Rolle der achiralen Liganden L in Komplexen des Typs $[\text{Rh}_2(\text{L})((R)\text{-TPCP})_3]$ wurden die Komplexe **94**, **95**, **98** und **110** miteinander verglichen, um den elektronischen Einfluss des Liganden (CF_3 -Gruppe vs. CH_3 -Gruppe) sowie den Einfluss der Amid-Gruppe (N-H vs. O) zu ermitteln. Der Vergleich der Komplexe in der Cyclopropanierung der α -metallierten Diazoverbindung **56** zeigt, dass die Komplexe **98** und **110** mit einer N-H-Gruppe jeweils eine deutlich höhere Enantioselektivität ermöglichen (Tabelle 12). Die Elektronik des Liganden scheint dabei jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion zu haben. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die N-H-Gruppe des Amidat-Liganden ausschlaggebend für die Selektivität der Katalysatoren ist. Da das Rhodium-Atom, welches vier Sauerstoffe koordiniert in allen untersuchten Komplexen eine nahezu identische

Ligandenumgebung hat, die Selektivität jedoch stark variiert, lässt sich vermuten, dass das Rhodium-Atom, an welches das Stickstoff-Atom des Acetamidat-Liganden koordiniert ist, das reaktive Zentrum darstellt.

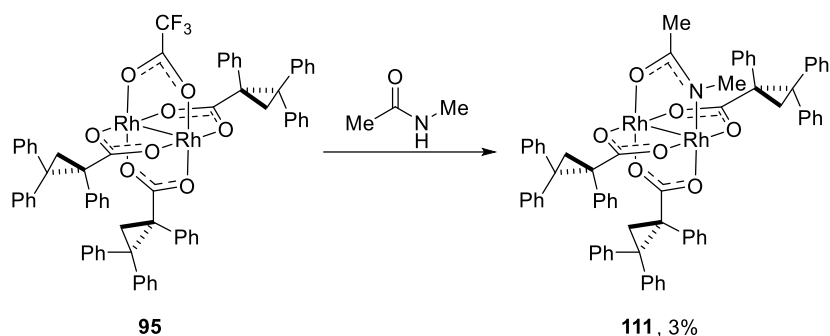
Tabelle 12: Vergleich von unterschiedlichen heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen in der Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol mit Diazoverbindung **56**.^[a]



#	Katalysator R	X	Ausbeute 88 [%] ^[b]	<i>ee</i> [%]	
				<i>cis</i>	<i>trans</i>
1	94	CH ₃	56	76	53
2	95	CF ₃	19	53	30
3	98	CH ₃	76	97	95
4	110	CF ₃	44	95	93

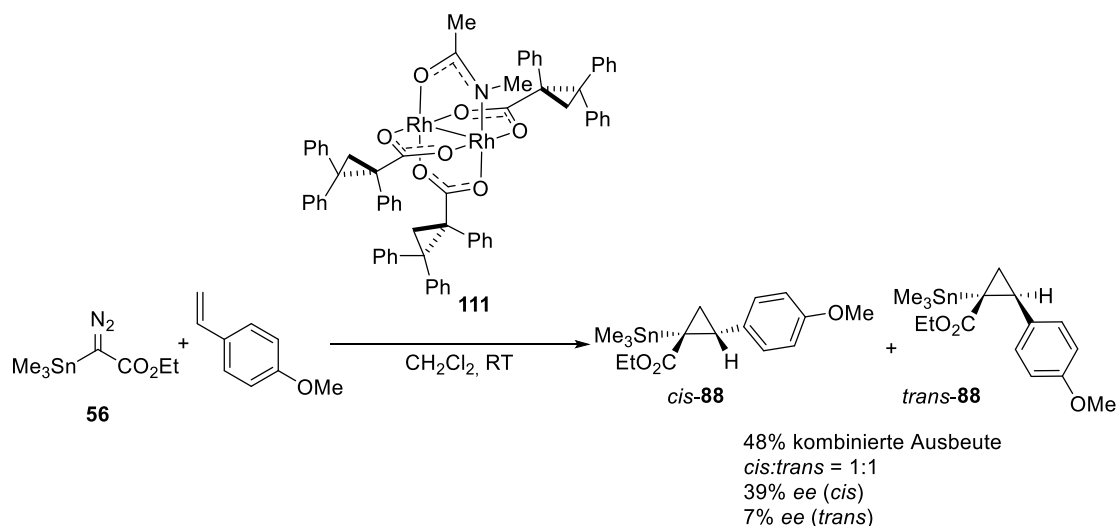
[a] Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5 Äquiv.), entsprechender Katalysator (1 mol%), CH₂Cl₂, RT, 6 h. [b] Isolierte Ausbeute.

Im Folgenden wurde die Schlüsselrolle der N-H-Gruppe weiter untersucht. Durch einen formalen Austausch von N-H gegen N-CH₃ sollte es möglich sein, eine Aussage darüber zu treffen, ob die Koordination des Stickstoffs an das reaktive Zentrum ausschlaggebend für die hohe Enantioselektivität ist, oder ob diese auf den Einfluss des N-H-Protons und damit zusammenhängenden Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Zunächst wurde dafür der Komplex **111** hergestellt, bei dem das N-H-Proton formal durch eine Methyl-Gruppe ersetzt ist.



Schema 29: Darstellung von **111**. Reaktionsbedingungen: 160 Äquiv. *N*-Methylacetamid, 100 °C, 9 h.

Die Synthese des *N*-Methylacetamid Komplexes **111** gestaltete sich besonders herausfordernd da *N*-substituierte Amide sowohl in der *cis*- als auch der thermodynamisch bevorzugten *trans*-Konformation vorliegen,^[176] jedoch nur die *cis*-Konformation die äquatorialen Koordinationsstellen von Dirhodium(II)-Komplexen einnehmen kann. Schon Doyle *et al.* beschrieben, dass die Synthese von Dirhodium(II)-Komplexen mit *N*-alkylierten, acyclischen Carboxamidaten sehr schwierig sei.^[177] Aus diesem Grund haben die am häufigsten verwendeten *N*-alkylierten Dirhodiumamidate cyclische Liganden wie Caprolactam.^[178] Aus der Reaktion von **95** in geschmolzenem *N*-Methylacetamid konnten jedoch geringe Mengen des gewünschten *N*-Methylacetamid Komplexes **111** gewonnen werden, welche für eine Untersuchung der katalytischen Aktivität ausreichten (Schema 29).



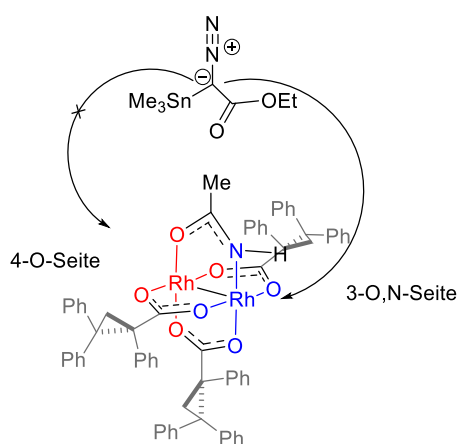
Schema 30: Cyclopropanierung mit **56** unter Verwendung von Katalysator **111**. Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5 Äquiv.), **111** (1 mol%), CH₂Cl₂, RT, 6 h.

In der Cyclopropanierung mit **56** zeigt der *N*-Methylacetamidat-Komplex **111** eine signifikant verringerte Enantioselektivität (Schema 30). Am deutlichsten ist dieser Effekt bei *trans*-**88** zu erkennen, welches mit dem *N*-methylierten Katalysator **111** mit 7 % *ee* erhalten wird und mit dem nicht methylierten Katalysator **98** mit 95 % *ee*. Da in **98** und **111** die 4-O-Seite der

Komplexe nahezu identisch ist, deutet der beobachtete Unterschied ebenfalls darauf hin, dass das Rhodium-Atom der 3-O,N Seite der heteroleptischen Amidat-Komplexe das reaktive Zentrum ist. Dieses Ergebnis zeigt darüber hinaus auch, dass das N-H-Proton ausschlaggebend für die beobachtete exzellente Enantioselektivität in Cyclopropanierungen mit **98** ist und eine essentielle Rolle im enantiobestimmenden Schritt der Reaktion spielen muss.

3.6.1. Die Rolle der inter-Ligand Wasserstoffbrückenbindung

Die im vorherigen Kapitel gezeigten experimentellen Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Diazoverbindung an der 3-O,N Seite der untersuchten Dirhodium(II)-Komplexe reagiert. Diese Hypothese erscheint auf den ersten Blick paradox, da das Rhodium-Zentrum durch die Koordination von Stickstoff statt Sauerstoff elektronenreicher sein sollte. Der nukleophile Angriff der Diazoverbindung an das Rhodium-Zentrum im ersten Schritt der Reaktion wäre jedoch am elektronärmeren Rhodium-Atom bevorzugt. Außerdem würde das anschließend gebildete Carben-Intermediat am elektronreicheren Rhodium-Atom durch stärkere π -Rückbindung stabilisiert, was eine weiter verringerte Reaktivität zur Folge hätte. Dieser Effekt lässt sich bei Dirhodiumamidaten wie $[\text{Rh}_2(\text{MEPY})_4]$ (**16**) beobachten, welche eine deutlich verringerte Reaktivität im Vergleich zu Dirhodium(II)-Carboxylat-Komplexen aufweisen.^[177-178] In den untersuchten Reaktionen mit heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexen muss es folglich einen Effekt geben, der eine angreifende Diazoverbindung an die 3-O,N Seite des Dirhodium(II)-Komplexes dirigiert und etwaige elektronische Nachteile ausgleicht, oder sogar überkompensiert (Schema 31).



Schema 31: Mögliche Interaktionen zwischen Diazoverbindung **56** und Dirhodium(II)-Amidat-Katalysator **98**.

Eine mögliche Erklärung, warum die Reaktion nur am Rhodium-Atom mit der 3-O,N Koordinationsphäre stattfindet und weshalb das Proton der N-H-Gruppe essentiell für die beobachtete hohe Enantioselektivität ist, könnte die Bildung einer inter-Liganden

Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoff-Atom des Estersubstituenten des Carbens und des N-H-Protons sein (Abbildung 23). Eine Wasserstoffbrücke könnte schon die Diazoverbindung vor der Carbenbildung zur 3-O,N Seite des Dirhodium(II)-Komplexes dirigieren und die Barrieren der weiteren Reaktionsschritte energetisch absenken.

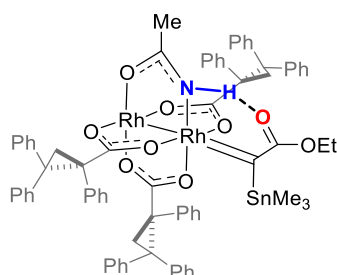


Abbildung 23: Inter-Ligand Wasserstoffbrückenbindung im Dirhodium(II)-Amidat-Carben-Komplex **112**.

Ebenfalls wäre durch die Wasserstoffbrückenbindung die Rotation des Carbens um die Rh-C-Bindung gehemmt, sodass seine Orientierung in der chiralen Tasche des Katalysators fixiert ist. Dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Katalysator und Substrat die Selektivität katalytischer Reaktionen beeinflussen oder sogar kontrollieren können, ist häufig in der Enzymkatalyse zu beobachten.^[179] Darüber hinaus gibt es mehrere Beispiele, bei denen Wasserstoffbrückenbindungen als Schlüsselemente die Selektivität in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen beeinflussen. Ein Beispiel dafür ist die Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrostannylierung. Dabei ist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem propargylischen Alkohol und einem Cl-Atom des Rutheniumchlorid-Katalysators ausschlaggebend für die Regioselektivität der Reaktion.^[180]

Aus diesen Daten ergibt sich die Vermutung, dass in der Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen mit heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Katalysatoren die inter-Ligand Wasserstoffbrücke sogar zwei Konsequenzen haben könnte. Erstens bestimmt sie, an welches der beiden inäquivalenten Rhodium-Atome die Diazoverbindung im ersten Schritt der Reaktion koordiniert. Zweitens kann die Wasserstoffbrückenbindung die Konformation des Carbens fixieren und so die Stereochemie vorbestimmen. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde als nächstes versucht, das Carben-Intermediat **112** (Abbildung 23) zu isolieren und spektroskopisch zu untersuchen

3.6.2. Versuche zur Charakterisierung des reaktiven Dirhodium(II)-Carben-Intermediats **112**

Wie bereits in Beispielen von Davies *et al.* und Fürstner *et al.* gezeigt werden konnte, lassen sich einige der aus einer stöchiometrischen Reaktion zwischen einer Diazoverbindung und einem Dirhodium(II)-Komplex erhaltene Carbene spektroskopisch untersuchen und in einigen Fällen sogar kristallisieren. [50-53] Diese Beispiele basieren jedoch ausnahmslos auf homoleptischen Dirhodium(II)-Carboxylat-Komplexen mit Donor-Donor- oder Donor-Akzeptor-Carbene. Inwiefern ein Amidat-Ligand oder ein Metall(oid)-Substituent die Stabilität und Struktur des Carbens beeinflusst, wurde bisher nicht untersucht.

Zunächst wurde versucht Verbindung **112** mittels NMR-Spektroskopie zu identifizieren und anschließend zu charakterisieren. Dazu wurden Dirhodium(II)-Komplex **98** und Diazoverbindung **56** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in CD_2Cl_2 zusammengegeben und die erhaltene Lösung anschließend bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ NMR-spektroskopisch untersucht. Während bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausschließlich die Ausgangsverbindungen vorlagen, konnte beim Aufwärmen der Probe auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine vollständige Zersetzung der Diazoverbindung innerhalb einer Stunde beobachtet werden (Abbildung 24).

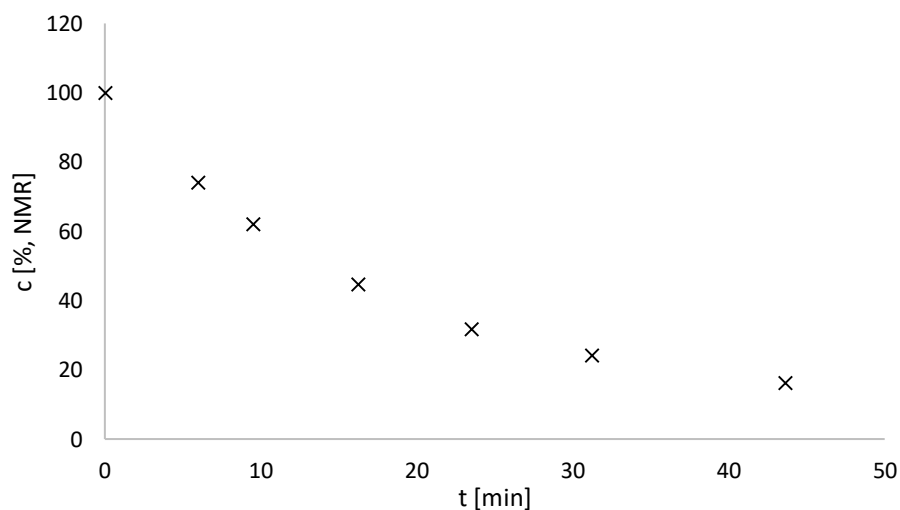
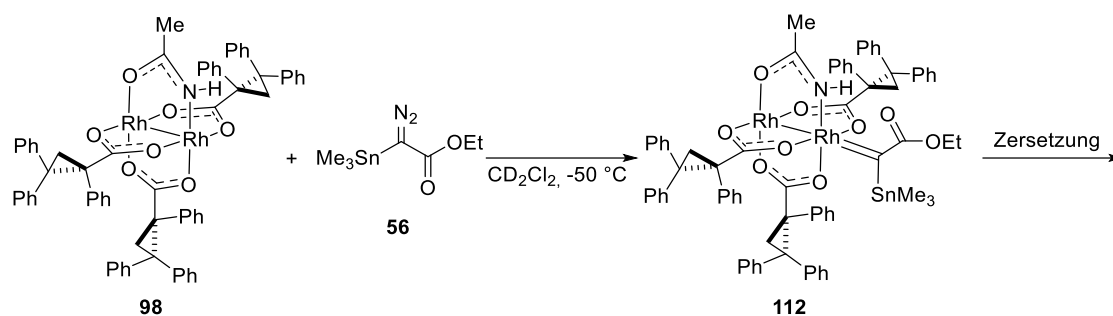


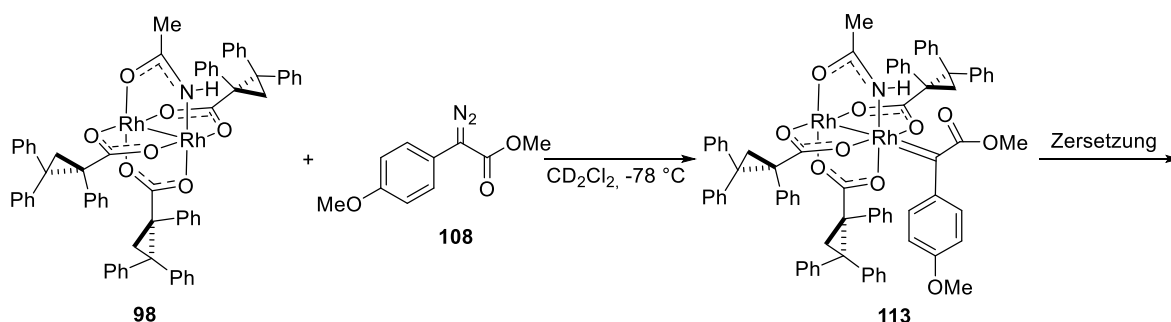
Abbildung 24: ^1H -NMR-Konzentrationsverlauf der Diazoverbindung **56** in einem 1:1 Gemisch mit Katalysator **98** in CD_2Cl_2 bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dabei wurden mehrere Produkte gebildet, jedoch wurde keines von diesen als das gesuchte Carben identifiziert. Daraus folgt, dass sich das Carben wahrscheinlich als Intermediat der Zersetzung von **56** bildet, jedoch so instabil und reaktiv ist, dass es schnell weiterreagiert, ohne zu irgendeinem Zeitpunkt in signifikanter Konzentration vorzuliegen (Schema 32).



Schema 32: Ansatz zur NMR-spektroskopischen Untersuchung des transienten Carben-Intermediats **112**.

Um zu untersuchen, ob die hohe Reaktivität des Dirhodium(II)-Carbens aus dem Dirhodium(II)-Komplex resultiert oder aus der α -Metallierung des Carbens, wurde im folgenden Experiment statt der Diazoverbindung **56** die klassische Donor-Akzeptor Diazoverbindung **108** verwendet, welche schon zur erfolgreichen Darstellung und Charakterisierung von Dirhodium(II)-Carboxylat-Carbenen verwendet worden war.^[53] In diesem Experiment mit Dirhodium(II)-Komplex **98** reagierte die Diazoverbindung **108** jedoch so schnell ab, dass auch bei -78°C nur noch Zersetzungsprodukte der Diazoverbindung im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen waren (Schema 33). Die hohe Reaktivität des Carbens **113** zeigt sich ebenfalls in der Cyclopropanierung mit **108**, welche ebenfalls schon bei -78°C stattfindet. Da sowohl mit **56** als auch mit **109** keine reaktiven Carben-Intermediate charakterisiert werden konnten, deutet dies darauf hin, dass die hohe Reaktivität der Carben-Intermediate durch den Dirhodium(II)-Amidat-Komplex **98** verursacht wird.



Schema 33: Ansatz zur NMR-spektroskopischen Untersuchung des transienten Carben-Intermediats **113**.

3.7. DFT-Rechnungen

Bemerkung: Die Berechnungen und Teile der Interpretation in diesem Kapitel wurden von Dr. Giovanni Bistoni durchgeführt.

Da die spektroskopische Charakterisierung des Carben-Intermediats **112** nicht erfolgreich war, wurden im Folgenden DFT-Rechnungen durchgeführt, um ein Modell zu erstellen. Dazu wurde die Struktur des Dirhodium(II)-Carben-Intermediates **112** mittels DFT-Rechnungen auf dem B3LYP-D3/def2-svp Level optimiert (Abbildung 25).

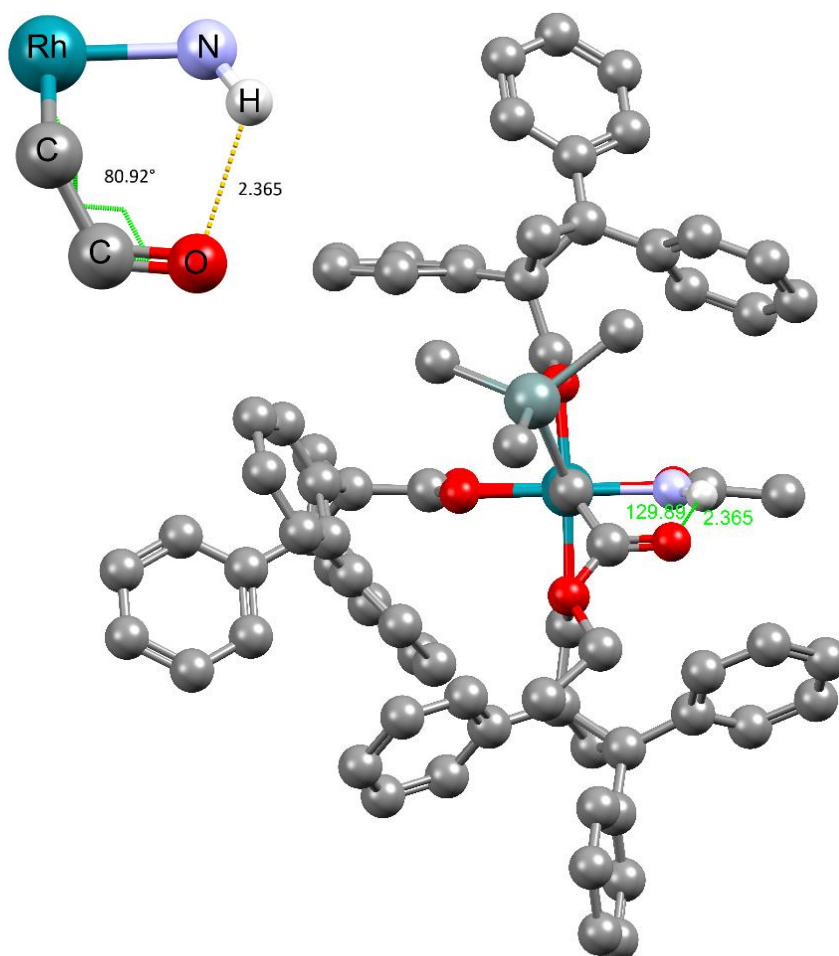


Abbildung 25: Optimierte Struktur des Carben-Intermediats **112** auf dem B3LYP-D3/def2-svp Level; Vergrößerte Darstellung der Umgebung des Carben-Kohlenstoffs und Torsionswinkel zwischen Rh-C-Bindung und Carbonyl-Gruppe.

In der energieoptimierten Struktur ist eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Carboxylat-Substituenten des Carbens und dem N-H-Proton des Amidat-Liganden mit einer Länge von 2,37 Å zu erkennen. Das Carben liegt dabei wie klassische Donor-Akzeptor-Carbene^[53] in gestaffelter Konformation relativ zu den Rh-O-Bindungen vor. Mit einer

Bindungslänge von 2,37 Å lässt sich die Wasserstoffbrückenbindung als relativ schwache, hauptsächlich elektrostatische Wechselwirkung mit einer Bindungsenergie von <4 kcal/mol einordnen.^[181] Der NHO-Bindungswinkel von 130° wird in dieser Struktur wesentlich durch die räumliche Anordnung der Liganden bestimmt. Der Torsionswinkel zwischen Rh-C-Bindung und Carbonyl-Gruppe am Carben-Kohlenstoff beträgt 81° und hat damit den gleichen Wert wie der Torsionswinkel in Dirhodium(II)-Donor-Akzeptor-Carbenen (Abbildung 10). Dies bedeutet, dass auch in α -metallierten Carbenen mit Ester-Substituenten die Carbonyl-Gruppe nahezu senkrecht zur Rh-Carben-Bindung steht, um eine Destabilisierung des elektronenarmen Carbens durch Wechselwirkungen mit der elektronenziehenden Carbonyl-Gruppe zu minimieren.

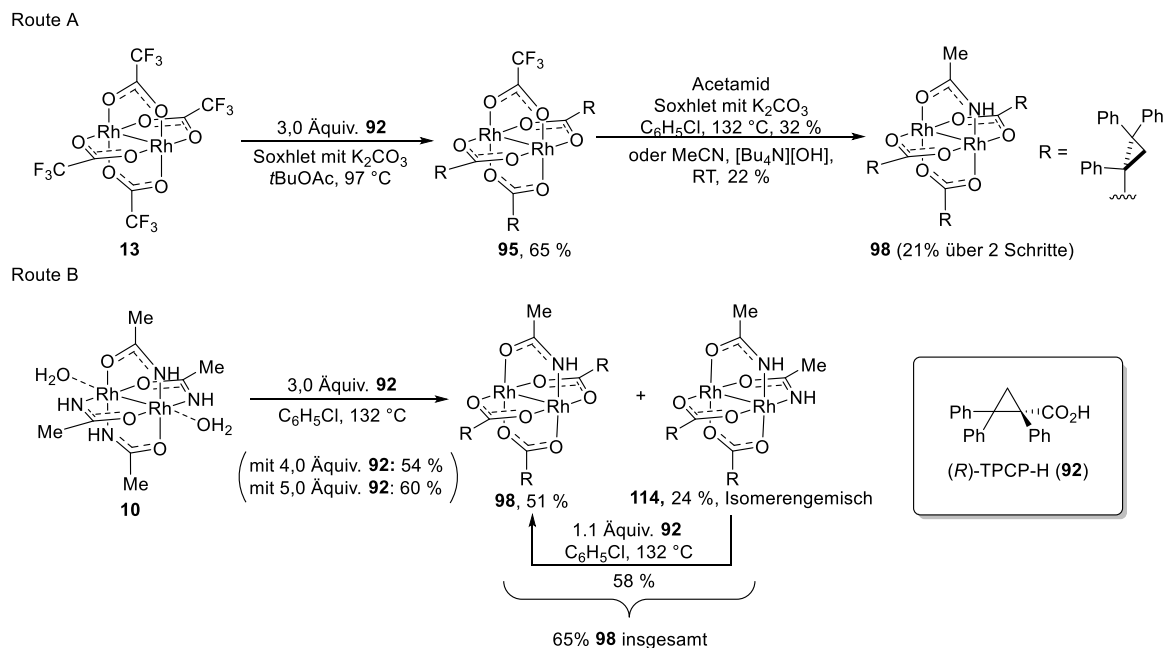
3.8. Fazit

In diesem Kapitel wurde zum ersten Mal eine hoch enantioselektive intermolekulare Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen beschrieben. Die Cyclopropanierung mit silylierten-(**78**), germylierten-(**77**) und stannylierten Diazoverbindungen (**56**) wird durch einen neuen, chiralen, heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplex (**98**) katalysiert. Die Besonderheit liegt im Acetamidat-Liganden, welcher essentiell für eine hohe Enantioinduktion ist. Der Komplex **98** wurde zunächst in Spuren in Chargen des homoleptischen Komplexes **86** gefunden und anschließend gezielt hergestellt. Erste mechanistische Untersuchungen konnten zeigen, dass die protische N-H-Funktionalität des Acetamids ausschlaggebend für die hohe Enantioinduktion ist, was sich durch eine inter-Liganden Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Carboxylat-Substituenten des Carbens und des Acetamidat-Liganden erklären lässt. Mithilfe von Kontrollexperimenten und DFT-Rechnungen wurde die Rolle der inter-Ligand Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Carben und dem Amidat-Liganden des Katalysators für die erzielte Enantioselektivität bei der Cyclopropanierung bestätigt.

4. Enantio- und diastereoselektive Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen

4.1. Optimierung der Katalysatorsynthese

Für eine detaillierte Untersuchung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen war es notwendig, ausreichende Mengen der heteroleptischen Komplexe effizient herstellen zu können. Die Synthese des heteroleptischen Komplexes **98** durch unvollständigen Ligandenaustausch ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) und anschließender Koordination von Acetamid (Kapitel 3.4.1) ist jedoch mit einer Gesamtausbeute von 21 % über zwei Schritte ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) wenig ergiebig. Vor allem die Koordination des Acetamids ist mit einer Ausbeute von 32 % vergleichsweise ineffizient. Um die Darstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexen zu verbessern, wurde eine Synthese intendiert, in der die Koordination von Acetamid an den Dirhodium(II)-Komplex möglichst früh durchgeführt wird. Dazu wird Acetamid direkt im ersten Schritt an den Dirhodium(II)-Komplex koordiniert und $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) in 87 % Ausbeute erhalten (Schema 34).^[43] Ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) wird anschließend ein unvollständiger Ligandenaustausch durchgeführt, bei dem drei der vier Acetamidat-Liganden durch die chiralen Carbonsäure-Liganden **92** ersetzt werden. Dabei wird der gewünschte heteroleptische Komplex **98** in 51 % erhalten. Als Nebenprodukte (24 %) werden die Isomere *2,2-cis-114* und *2,2-trans-114* erhalten, in denen nur zwei der vier Acetamidat-Liganden durch Carboxylate ausgetauscht sind. Die Isomerenmischung von **114** kann mit Carboxylat-Ligand **92** weiter zum Produkt **98** umgesetzt werden, sodass die Gesamtausbeute der Reaktion ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) 65 % beträgt (57 % ausgehend von kommerziellem $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**)). Mittels der neuen Synthesemethode kann die Ausbeute von **98** ausgehend von kommerziellem Startmaterial demnach ungefähr verdoppelt werden. Durch die Verwendung eines größeren Überschusses des (*R*)-TPCP-Liganden (**92**) kann die Ausbeute der Ligandenaustauschreaktion mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) von 51 % mit 3,0 Äquivalenten **92** auf 60 % mit 5,0 Äquivalenten **92** gesteigert werden. Dies ist auch ein Hinweis drauf, dass die Art des Liganden, genauer sein sterischer Anspruch, und nicht die Anzahl der zugegebene Äquivalente bestimmt, dass der heteroleptische 3,1-Komplex **98** das Hauptprodukt der Reaktion ist. Neben der höheren Ausbeute hat der Ligandenaustausch ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) den Vorteil, dass eine aufwendige Reaktionsführung, bei der die ursprünglichen Liganden mit einem Soxhlet-Extraktor aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden müssen, nicht notwendig ist.



Schema 34: **Route A:** Darstellung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidats **98** ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{OTf})_4]$ (**13**) (Kapitel 3.4.1). **Route B:** Darstellung von **98** ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**).

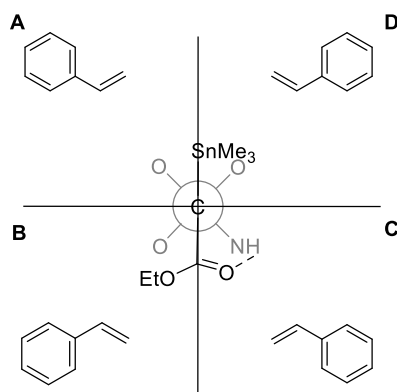
4.2. Weiterentwicklung der heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Katalysatoren

Die Verwendung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexes **98** als Katalysator in der in Kapitel 3.5 vorgestellten asymmetrischen Cyclopropanierung ermöglicht die Darstellung von Cyclopropylstannanen mit besonders hoher Enantioselektivität, jedoch mit nur geringer bis nicht vorhandener Diastereoselektivität. Unabhängig vom verwendeten Olefin wurde stets sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Diastereomer des Cyclopropans erhalten. Für die gezielte Synthese eines spezifischen Isomers ist dies von Nachteil. Daher wäre es wünschenswert, gezielt ein Diastereomer in möglichst enantiomerenreiner Form selektiv darstellen zu können.

4.2.1. Übergangszustände der asymmetrischen Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen

Bemerkung: Die Berechnungen und Teile der Interpretation in diesem Kapitel wurden von Dr. Giovanni Bistoni durchgeführt.

Für die Weiterentwicklung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Katalysators **98** hin zu einem sowohl enantio- als auch diastereoselektiven Katalysator, war zunächst ein besseres Verständnis der Reaktionspfade notwendig, welche zu den jeweiligen Isomeren führen. Mittels DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass bei der Zersetzung von Diazoverbindung **56** mit Katalysator **98** ein Carben-Intermediat (**112**) gebildet wird, dessen Konformation durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung bestimmt wird (Kapitel 3.6.1). Alle vier möglichen isomeren Cyclopropane werden ausgehend von diesem Carben-Intermediat (**112**) (Abbildung 25) gebildet. Die Bevorzugung einer Trajektorie des Olefins in der [2+1]-Cycloaddition bestimmt daher die Diastereo- und Enantioselektivität. Die Carben-Substituenten nehmen im Grundzustand des Carbens eine gestaffelte Konformation in Relation zu den Rh-O-Bindungen ein. Wird nun ein Koordinaten-System mit seinem Ursprung auf den Carben-Kohlenstoff in die Newman-Projektion des Carben-Intermediates **112** gelegt (Schema 35), liegen die vier möglichen Trajektorien des Olefin-Angriffes in den vier Sektoren des Koordinatensystems (Schema 35, **A-D**).



Schema 35: Skizze der Newman-Projektion des reaktiven Carben-Intermediats **112** mit den vier möglichen Sektoren **A-D** für die Annäherungstrajektorien von Styrol an den Carben-Kohlenstoff.

Für das Verständnis der Stereochemie dieser Cyclopropanierung sind folglich die vier Übergangszustände ausschlaggebend, welche bei einer Reaktion über eine der vier Trajektorien A-D durchlaufen werden. Mittels DFT-Rechnungen konnten die Übergangszustände für die mit **98** katalysierte Modellreaktion zwischen **56** und *p*-Methoxystyrol ermittelt und grafisch dargestellt werden (Abbildung 26).

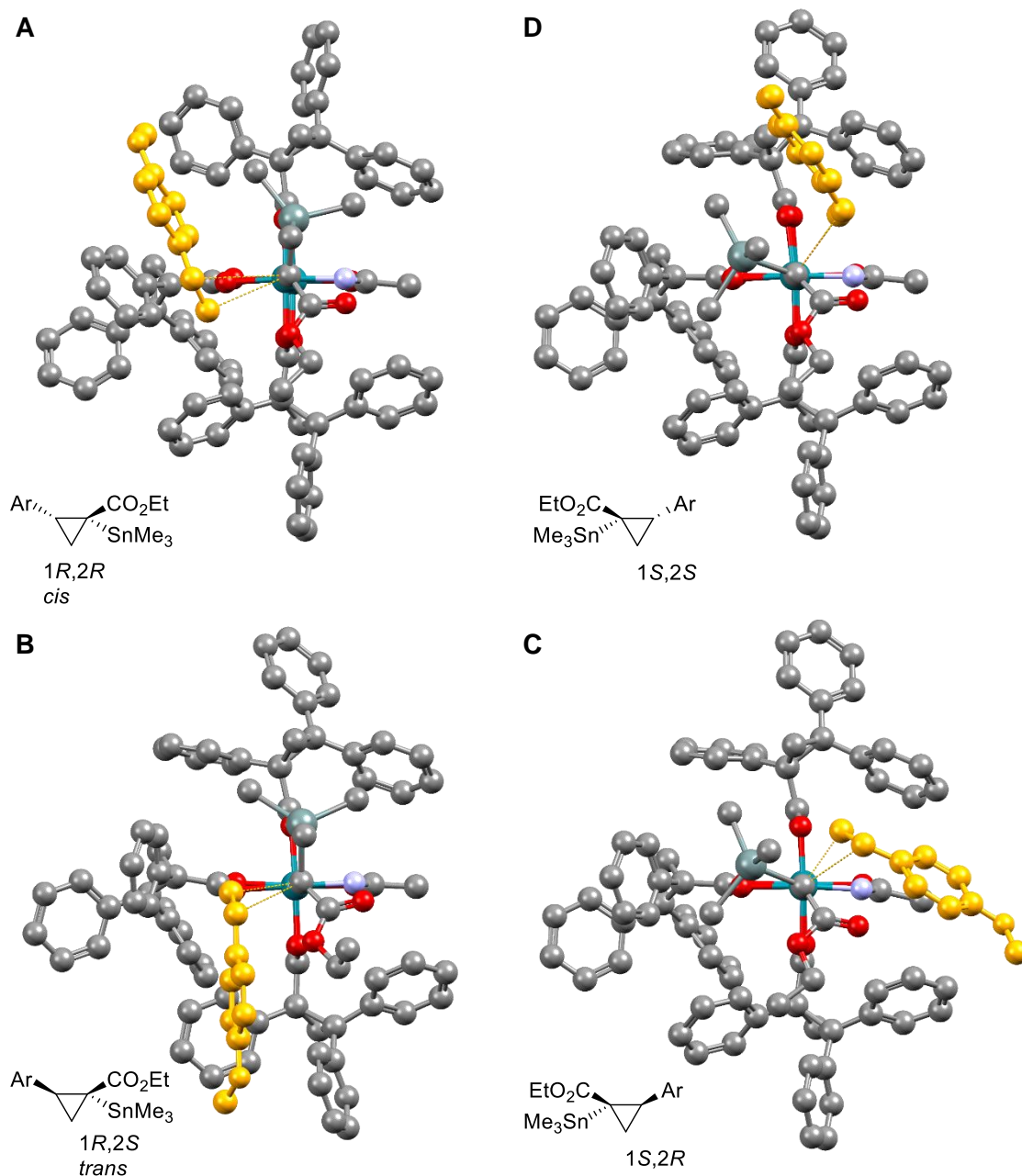


Abbildung 26: Mittels DFT berechnete Übergangszustände der [2+1] Cycloaddition zwischen Carben **112** und *p*-Methoxystyrol, welche zu den vier möglichen isomeren Produkten (**88**) führen (B3LYP-D3/def2-svp). Ar = C₆H₄OCH₃.

Die vier Übergangszustände in Abbildung 26 führen zu den jeweils angegebenen Isomeren. Für die Produktbildung relevant sind lediglich die Übergangszustände TS_{1*R*,2*R*} und TS_{1*R*,2*S*} mit einer Übergangszustandsenergie von $\Delta E_{1*R*,2*R*} = 10,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta E_{1*R*,2*S*} = 10,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Übergangszustände TS_{1*S*,2*R*} und TS_{1*S*,2*S*} haben eine ca. 2 kcal·mol⁻¹ höhere Übergangszustandsenergie ($\Delta E_{1*S*,2*R*} = 12,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta E_{1*S*,2*S*} = 12,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und führen zu den nur unwesentlich gebildeten Nebenantisomeren (Abbildung 27). Diese Berechnungen decken sich mit den experimentellen Beobachtungen, bei denen mittels Einkristallstrukturanalyse die absoluten Konfigurationen von **100** und **104** bestimmt werden

konnte (Abbildung 22). Die absoluten Konfigurationen von **100** und **104** entsprechen dabei dem aus Übergangszustand $TS_{1R,2S}$ gebildeten Enantiomer.

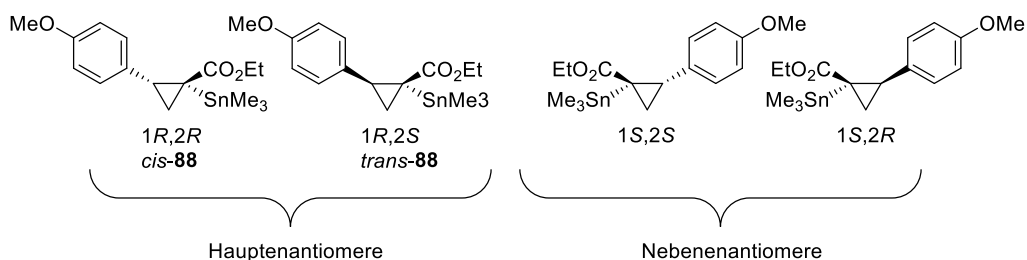


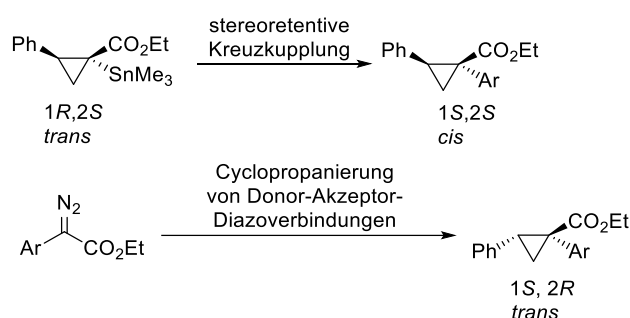
Abbildung 27: Mögliche Isomere des Produkts (**88**) der Cyclopropanierung mit **56** und Katalysator **98**.

Eine Erklärung für die errechneten Unterschiede in den Übergangszustandsenergien zwischen $TS_{1R,2R}$ und $TS_{1R,2S}$ einerseits und $TS_{1S,2R}$ und $TS_{1S,2S}$ andererseits, liefert eine genaue Betrachtung der inter-Liganden Wasserstoffbrücke zwischen Acetamidat-Ligand und Carben. Diese Wasserstoffbrückenbindung wurde bereits als Schlüsselement in der asymmetrischen Katalyse mit dem heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplex **98** identifiziert (Kapitel 3.6). Aus der Analyse der Übergangszustände folgt, dass das Zusammenspiel von zwei Faktoren ausschlaggebend für die Rolle der Wasserstoffbrückenbindung im enantiobestimmenden Schritt ist. Einerseits fixiert die Wasserstoffbrücke das Carben, sodass eine Rotation um die C-Rh-Achse verhindert wird. Dadurch sind die möglichen Konformationen des Carben-Intermediats und damit verbundene Übergangszustände mit veränderter Carben-Geometrie deutlich eingeschränkt. Darüber hinaus wirkt sich die Wasserstoffbrückenbindung auch auf die möglichen Trajektorien des Olefins aus. Bei einer Annäherung des Olefins von der Seite der Wasserstoffbrücke, wie sie in den Übergangszuständen $TS_{1S,2R}$ und $TS_{1S,2S}$ erkennbar ist, stört das angreifende Olefin die Wasserstoffbrückenbindung, was zu den um etwa $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höheren Übergangszustandsenergien $\Delta E_{1S,2R}$ und $\Delta E_{1S,2S}$ führt.

Im Wesentlichen implizieren die DFT-Rechnungen, dass in Reaktionen mit dem untersuchten Katalysator **98**, zwei Übergangszustände durchlaufen werden können, die eine ähnliche Übergangszustandsenergie besitzen und zu zwei diastereomeren Cyclopropanen führen, während die Bildung der Nebenantiomere energetisch deutlich benachteiligt ist. Diese Schlussfolgerungen stimmen mit den experimentellen Beobachtungen überein, dass jeweils ein Enantiomer von zwei Diastereomeren gebildet wird. Bei der Weiterentwicklung des Katalysators lag nun der Fokus darauf, dass nur noch ein einziger Übergangszustand durchlaufen wird und auf diese Weise selektiv jeweils ein einzelnes Isomer entsteht. Um dies zu erreichen, sollte in der neuen Katalysatorgeneration einer der beiden produktbildenden Übergangszustände $TS_{1R,2R}$ oder $TS_{1R,2S}$ so weit blockiert werden, dass die damit verbundene Übergangszustandsenergie signifikant ansteigt.

4.2.2. Entwicklung eines *trans*-diastereoselektiven Dirhodium(II)-Katalysators

Für Anwendungen der untersuchten Cyclopropanierungsreaktion sind vor allem die *trans*-Produkte von großem Interesse. Wie in Kapitel 1.3 gezeigt wurde, wird bei der Cyclopropanierung mit Donor-Akzeptor-Diazoverbindungen bevorzugt das *trans*-Cyclopropan gebildet. Durch stereoretentive Kreuzkupplungen kann jedoch aus α -metallierten *trans*-Cyclopropanen das jeweilige *cis*-Produkt gebildet werden (Schema 36).ⁱⁱ Für eine *trans*-selektive Reaktion muss Übergangszustand $TS_{1R,2R}$ blockiert werden, sodass sich durch $TS_{1R,2S}$ als energetisch günstigstem Übergangszustand selektiv das *trans*-Cyclopropan bildet.



Schema 36: Vergleich der stereochemischen Resultate der stereoretentiven Kreuzkupplung von *trans* α -stannylierten Cyclopropanen und der Cyclopropanierung mit Donor-Akzeptor-Diazoverbindungen.

Um Übergangszustand $TS_{1R,2R}$ zu blockieren, bietet es sich an, die Struktur der chiralen Tasche des Katalysators so zu verändern, sodass eine Annäherung des Olefins über die in Übergangszustand $TS_{1R,2R}$ durchlaufene Trajektorie nicht mehr möglich ist. Stattdessen sollte das angreifende Olefin in die Trajektorie dirigiert werden, durch die $TS_{1R,2S}$ erreicht wird. Zur Manipulation der chiralen Tasche des Katalysators bot es sich an, die Struktur der Liganden gezielt zu verändern, um über sterische Hinderung zwischen Ligand und Olefin die gewünschten Effekte zu erzielen.

Um eine Visualisierung der dreidimensionalen chiralen Tasche des Katalysators **98** zu ermöglichen und eine Designvorlage für die Entwicklung von neuen Katalysatoren zu erhalten, wurden topographische, sterische Karten des Katalysators **98** sowie des reaktiven Carben-Intermediats **112** mithilfe von SambVca generiert (Abbildung 28).^[182] Als Vorlage dienten sowohl die Kristallstruktur von **98** bzw. DFT-Rechnungen des Carben-Intermediats **112**. In diesen Karten ist zu erkennen, dass der α -Phenylring des *trans* zum Acetamidat stehenden

ⁱⁱ Durch die unterschiedlichen Prioritäten von C und Sn in der CIP-Nomenklatur folgt, dass ein *trans* α -stannyliertes Cyclopropan nach stereoretentiver Kreuzkupplung ein *cis*-Cyclopropan ergibt.

Liganden die chiralen Tasche auf der „linken“ Seite begrenzt. Nach „unten“ hin wird die chirale Tasche durch einen *cis* zum Acetamidat stehenden Liganden begrenzt, während die chirale Tasche nach „oben“ und „rechts“ (zum Amidat-Liganden hin) offen ist.

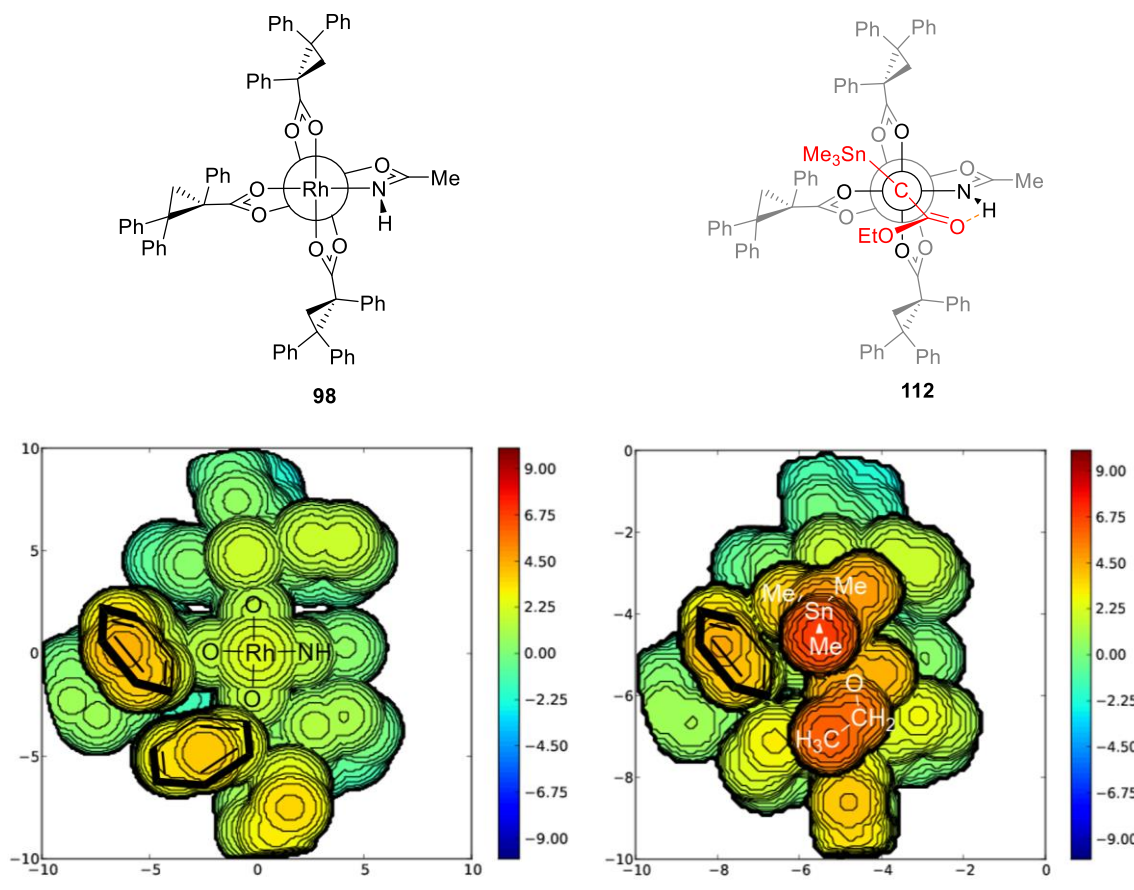
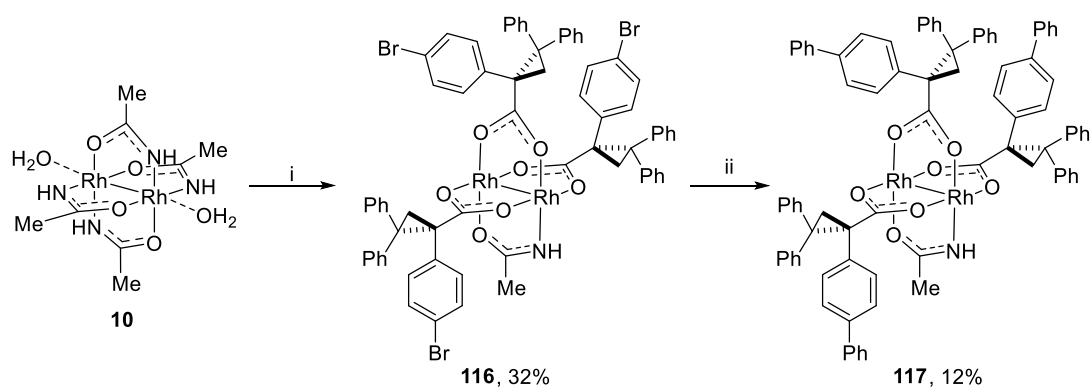


Abbildung 28: links: Newman-Projektion und topographische, sterische Karte von **98**; generiert durch SambVca basierend auf der Kristallstruktur von **98** (Abbildung 21); rechts: Newman-Projektion und topographische, sterische Karte von **112**; generiert durch SambVca basierend auf DFT-Rechnungen von **112** (Abbildung 25). Distanzen sind in Å angegeben.

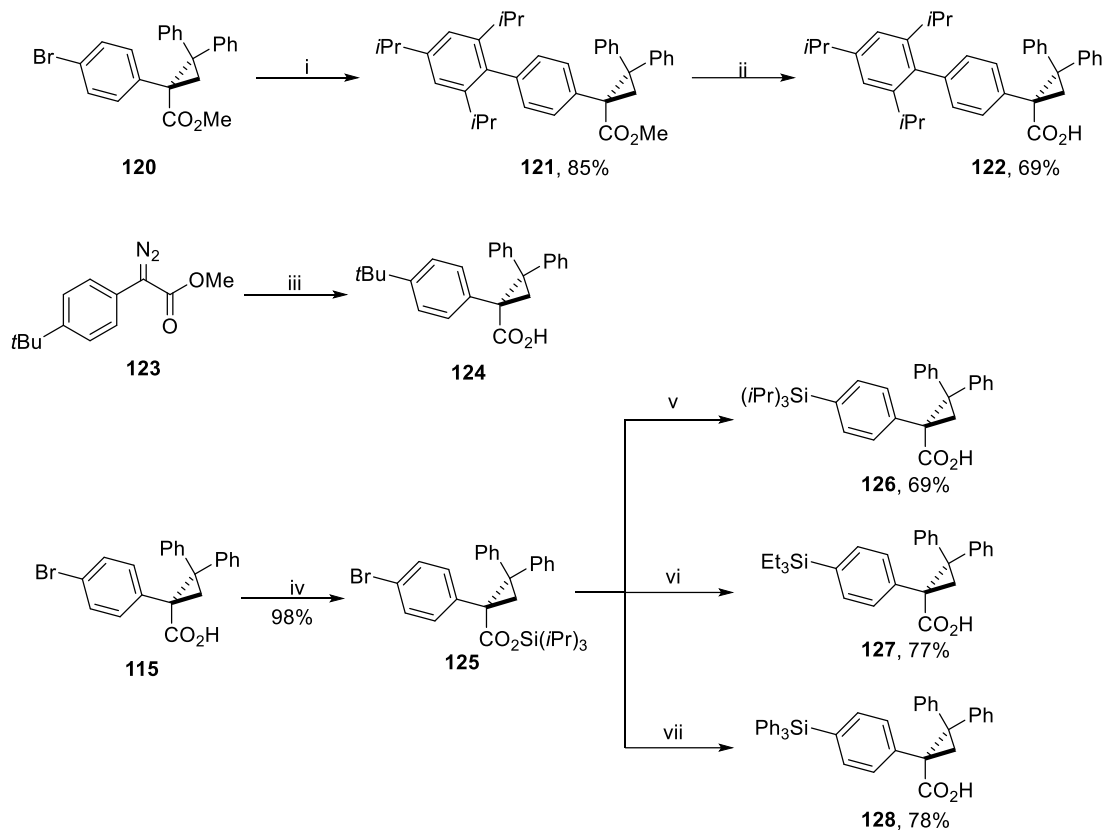
Da das Ziel der Modifikationen der chiralen Tasche sein sollte, $TS_{1R,2R}$ durch sterische Hinderung zu blockieren und das Olefin in $TS_{1R,2R}$ einer Trajektorie durch den „linken, oberen“ Quadranten hin zum Carben-Kohlenstoff folgt, bietet es sich an, den sterischen Anspruch der chiralen Tasche an der „linken, oberen“ Seite zu vergrößern. Daher wurde der Fokus zunächst auf Modifikationen der *para*-Position des α -Phenylrings des *trans* zum Acetamidat stehenden Liganden gelegt. Durch Substitution an dieser Position könnte das angreifende Olefin statt nach „links oben“, nach „links unten“ hin zu $TS_{1R,2S}$ dirigiert werden. Um dies zu gewährleisten, lag es zunächst nahe, alle drei chiralen Liganden durch substituierte Derivate zu ersetzen, da die α -Phenylringe der *cis* zum Acetamidat ständigen Liganden von der chiralen Tasche weggedreht sind und Substituenten daher nicht stören sollten.

Als Ausgangspunkt für diese Modifikationen wurde der Ligand (*R*)-*p*-Br-TPCP (**115**)^[64] gewählt, da durch Substitution des Brom-Atoms eine Vielzahl an Verbindungen zugänglich sind. Der Ligand **115** eignet sich analog zu seinem unbromierten Derivat **92** für einen unvollständigen Ligandenaustausch, sodass der entsprechende heteroleptische Dirhodium(II)-Komplex **116** mit 32 % Ausbeute erhalten werden konnte. Davies *et al.* beschrieben, dass Kreuzkupplungsreaktionen an diesem Liganden auch nach Koordination an den Dirhodium(II)-Komplex möglich sind.^[99] Die Kreuzkupplung unter den von Davies *et al.* beschriebenen Bedingungen mit dem heteroleptischen Komplex **116** und Phenylboronsäure ist jedoch mit 12 % isolierter Ausbeute ineffizient (Schema 37). Stattdessen wurden im Folgenden die unkoordinierten Liganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten diversifiziert und anschließend der entsprechende Dirhodium(II)-Komplex durch unvollständigen Ligandenaustausch aus $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) dargestellt.



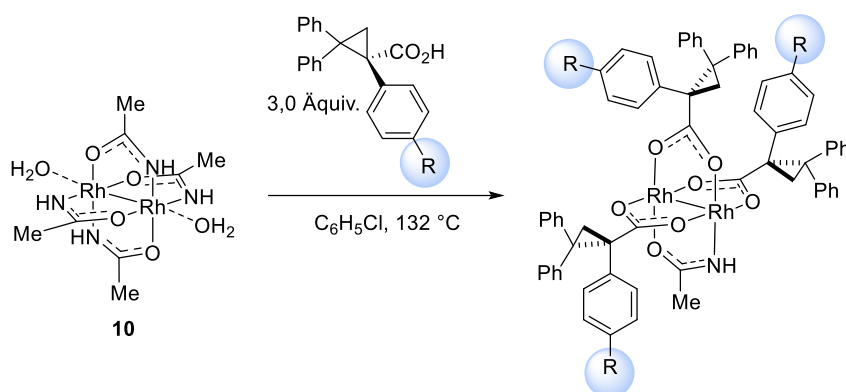
Schema 37: Darstellung von **117** durch Kreuzkupplung am heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplex **116**. i) 3.0 Äquiv. (*R*)-*p*-Br-TPCP (**115**), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 132 °C. ii) 12.0 Äquiv. $\text{PhB}(\text{OH})_2$, 25.0 Äquiv. K_3PO_4 , 15 mol% $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ v/v=9:1, 66 °C.

(*R*)-*p*-Br-TPCP (**115**) ist entweder durch Cyclopropanierung des Methyl diazoesters **118**^[64] oder des entsprechenden Trichlorethyl diazoesters **119**^[47] zugänglich (Schema 38). Das aus der Cyclopropanierung des Methyl diazoesters **118** erhaltene Cyclopropan **120**, kann durch Kreuzkupplungen mit Arylboronsäuren weiter diversifiziert werden. Auf diese Weise konnte der 2,4,6-Triisopropylphenyl-substituierte Ligand **122** dargestellt werden. Da die *tert*-Butyl-Gruppe nur schwierig durch Kreuzkupplung einzuführen ist, wurde der *tert*-Butyl-substituierte Ligand direkt aus der entsprechenden *tert*-Butyl-Diazoverbindung **123** hergestellt.^[99] Die Silylierung des Arylbromid-Liganden **115** war möglich, nachdem die freie Säure als Silyl-Ester geschützt wurde (**125**). Durch Lithium-Halogen-Austausch mit *tert*-Butyllithium und darauffolgende Silylierung mit den entsprechenden Chlorsilanen konnten die silylierten Liganden (**126-128**) erhalten werden.



Scheme 38: Darstellung der *para*-substituierten Liganden. i) 1,8 Äquiv. 2,4,6-Triisopropylphenylboronsäure, 4,0 Äquiv. K_3PO_4 , 3 mol% $Pd(dppf)Cl_2$, THF/ H_2O v/v=9:1, 66 °C. ii) 10,0 Äquiv. KOTMS, 20,0 Äquiv. Zitronensäure, THF, RT. iii) 1,5 Äquiv. 1,1-Diphenylethylen, 1 mol% $[Rh_2((R)\text{-DOSPP})_4]$ (**85**), Pentan, -78 °C, dann 10,0 Äquiv. KOTMS, 20,0 Äquiv. Zitronensäure, THF, RT. iv) 1,1 Äquiv. TIPSCL, 1,2 Äquiv. Imidazol, CH_2Cl_2 , RT. v) 2,4 Äquiv. *t*BuLi, 1,2 Äquiv. iPr_3Cl , THF, -78 °C dann 1,1 Äquiv. KF, MeOH:THF v/v=4:1, RT. vi) 2,4 Äquiv. *t*BuLi, 1,2 Äquiv. Et_3SiCl , THF, -78 °C dann 1,1 Äquiv. KF, MeOH:THF v/v=4:1, RT. vii) 2,4 Äquiv. *t*BuLi, 1,2 Äquiv. Ph_3SiCl , THF, -78 °C dann 1,1 Äquiv. KF, MeOH:THF v/v=4:1, RT.

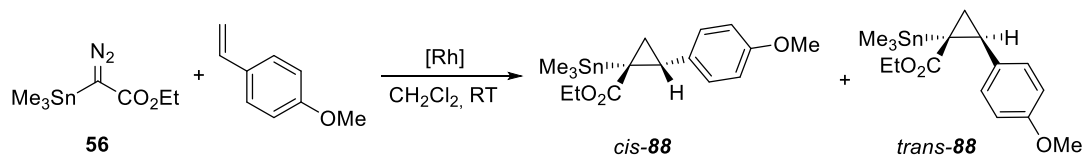
Ein unvollständiger Ligandenaustausch, bei dem drei der vier Acetamidat-Liganden von $[Rh_2(acam)_4 \cdot 2H_2O]$ (**10**) mit den neuen chiralen Liganden ausgetauscht werden, führte zu der „zweiten Generation“ an heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen. Die Ausbeuten des Ligandenaustauschs sind insgesamt niedriger als mit dem unsubstituierten (*R*)-TPCP-Liganden (**92**), was wahrscheinlich auf den größeren sterischen Anspruch der neuen Liganden zurückzuführen ist, wodurch die Koordination von drei derartigen Liganden nebeneinander erschwert wird.

Tabelle 13: Darstellung der zweiten Generation von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen.

#	Ligand	R	Komplex	Ausbeute [%]
1	115	Br	116	32
2	124	<i>t</i> Bu	129	28
3	122	2,4,6-Triisopropylphenyl	130	29
4	127	Et ₃ Si	131	25
5	128	Ph ₃ Si	132	39
6	126	<i>i</i> Pr ₃ Si	133	47
7	92	H	98	65

4.2.3. *trans*-Diastereoselektive Cyclopropanierung

Mit der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen zweiten Generation an Katalysatoren wurde zunächst die Modellreaktion zwischen Ethyl- α -trimethylzinn- α -diaoacetat (**56**) und *p*-Methoxystyrol erneut untersucht, mit dem Ziel eine möglichst hohe Diastereoselektivität zugunsten des *trans*-Diastereomers zu erreichen (Tabelle 14). Das Produkt der Reaktion mit Komplex **116** mit Brom-substituierten Liganden weist ein *trans*:*cis*-Verhältnis von 1:1 auf, wie das Produkt der Reaktion mit der unsubstituierten Stammverbindung **98** auch. Bei der Verwendung des Phenyl-substituierten Katalysators **117** lässt sich allerdings schon eine leichte Präferenz für das *trans*-Diastereomer beobachten. Insgesamt lässt sich für die anderen Katalysatoren sagen, dass das *trans*:*cis*-Verhältnis mit zunehmender Größe des Substituenten zunimmt. Die beste Diastereoselektivität wurde mit dem Triisopropylsilyl-(TIPS)-substituierten Katalysator **133** erreicht. Interessanterweise unterscheidet sich die mit **133** erreichte Selektivität deutlich von der mit den strukturell verwandten silylierten Katalysatoren **131** und **132** erreichten Diastereoselektivität. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Substitution mit der sterisch anspruchsvollen und dreidimensional raumausfüllenden Triisopropylsilyl-Gruppe das in Kapitel 4.2 entwickelte Rational zur Entwicklung eines *trans*-selektiven Katalysators am besten umsetzt.

Table 14: Untersuchung der Dirhodiumkatalysatoren in der Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol mit Ethyl- α -trimethylzinn- α -diaoacetat (**56**).^[a]


#	[Rh]-Katalysator	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^[b]	<i>ee</i> (<i>trans</i>) [%]	<i>ee</i> (<i>cis</i>) [%]
1	116	1: 1	98	97
2	117	1,2:1	94	97
3	129	4:1	93	95
4	130	5:1	82	84
5	131	4:1	88	86
6	132	4:1	94	99
7	133	16:1	97	91
8	98	1:1	95	97

[a] Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5 Äquiv.), Katalysator (1 mol%), CH₂Cl₂, 6 h. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts.

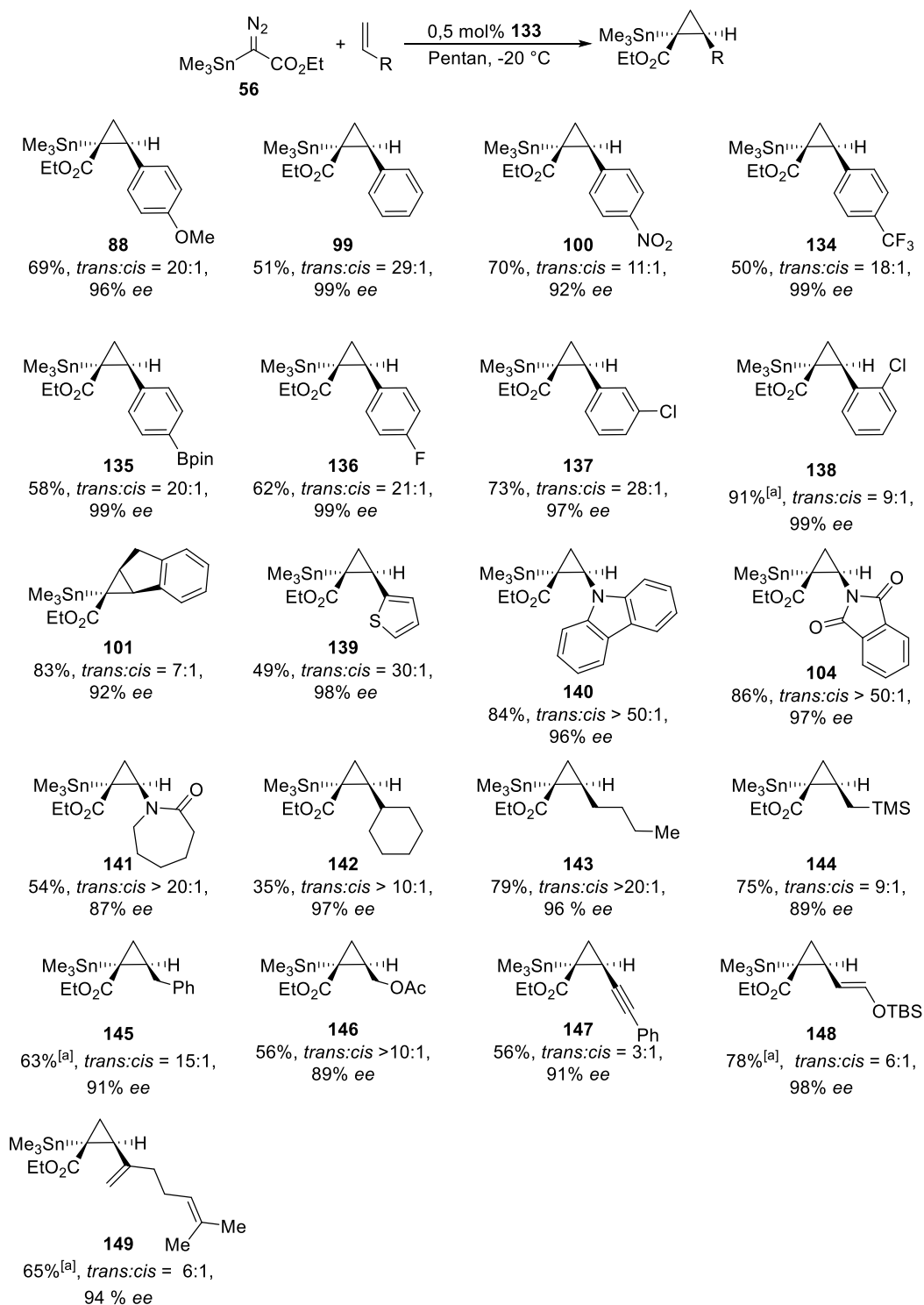
Die Modellreaktion mit dem TIPS-substituierten Katalysator **133**, bei welcher das gewünschte Cyclopropan **88** mit der besten *trans*-Diastereoselektivität erhalten wurde, wurde anschließend genauer untersucht. Variation des Lösungsmittels sowie der Reaktionsbedingungen ergaben, dass mit Pentan statt CH₂Cl₂ als Lösungsmittel und bei -20 °C statt bei Raumtemperatur eine bessere Ausbeute und Diastereoselektivität erhalten werden konnte. Unter diesen Bedingungen war ein langsames Zutropfen der Diazoverbindung auch nicht mehr notwendig und die Katalysatorladung konnte auf bis zu 0.05 mol% gesenkt werden (Tabelle 15).

Tabelle 15: Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol mit Ethyl- α -trimethylzinn- α -diazoacetat (**56**) und **133**.^[a]


#	Lösungsmittel	Katalysatorladung [mol%]	T [°C]	Zugabezeit	Ausbeute 88 [%] ^[b]	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^[c]	<i>ee</i> (<i>trans</i>) [%]
1	CH ₂ Cl ₂	0,5	RT	6 h	67(62 ^[d])	16:1	97
2	CH ₂ Cl ₂	0,5	0	6 h	69	18:1	96
3	CH ₂ Cl ₂	0,5	-20	6 h	60	14:1	95
4	CH ₂ Cl ₂	0,5	RT	<1 min	37	14:1	95
5	(MeO) ₂ CO	0,5	RT	6 h	n.b.	13:1	87
6	Pentan	0,5	RT	6 h	99	16:1	97
7	Pentan	0,5	-20	<1 min	99	22:1	96
8	Pentan	0,05	-20	<1 min	99(69 ^[d])	21:1	97
9	Pentan	0,01	-20	<1 min	<5	n.b.	n.b.

[a] Reaktionsbedingungen *p*-Methoxystyrol (5,0 Äquiv.), 6 h nach beendeter Zugabe. [b] NMR-Ausbeute; bestimmt unter Verwendung von Mesitylen als internem Standard [c] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [d] Isolierte Ausbeute.

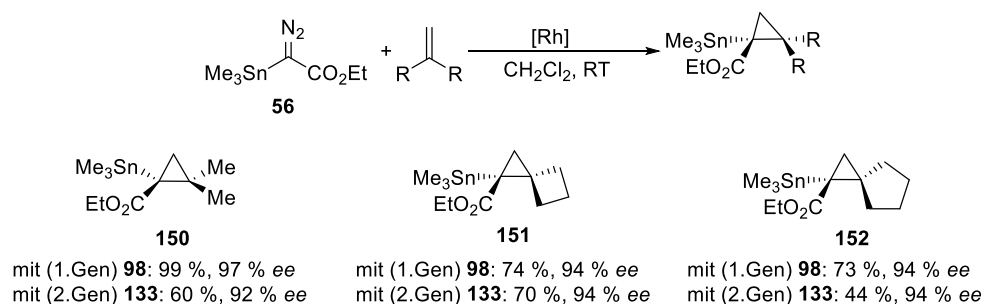
Anschließend wurde die Anwendbarkeit des neuen heterolepischen Katalysators **133** in der Cyclopropanierung verschiedener Olefine untersucht. Unterschiedliche Styrol-Derivate reagieren mit hoher Enantio- und Diastereoselektivität zu den entsprechenden Cyclopropylstannanen (Schema 39). *N*-Vinylverbindungen reagieren ebenfalls mit hoher Enantio- und Diastereoselektivität (**140-141**) was wahrscheinlich auf den großen sterischen Anspruch der entsprechenden Olefine zurückzuführen ist. Auch elektronisch unaktivierte Olefine sind geeignete Substrate (**142-144**). In Verbindungen mit mehr als einer Doppelbindung wird selektiv die terminale Doppelbindung cyclopropaniert (**148-149**).



Schema 39: Anwendungsbereich der Cyclopropanierung mit **56** und dem heteroleptischen Dirhodium(II)-Katalysator **133**. Reaktionsbedingungen: entsprechendes Olefin (5,0 Äquiv.), **133** (0,5 mol%), CH₂Cl₂, -20 °C, 12 h. [a] Ausbeute der Mischung von beiden Diastereomeren.

Bisherige Untersuchungen zeigten, dass mit Ausnahme von Inden nur mono-substituierte Olefine geeignete Substrate für die Cyclopropanierung mit **133** sind. Die Sonderrolle von Inden ist dabei sicherlich auf seine planare Form und den damit verbundenen geringen sterischen Anspruch zurückzuführen. Demnach nach sollten auch kleine 1,1-disubstituierte Olefine

geeignete Substrate in der Cyclopropanierung mit **56** sein. Tatsächlich lassen sich Isobuten und Methyliden-Cycloalkane zu den entsprechenden Cyclopropanen **150-152** umsetzen. Mit Methyliden-Cycloalkanen werden dabei die spirocyclischen Cyclopropane **151** und **152** erhalten (Schema 40).



Schema 40: Cyclopropanierung von 1,1-disubstituierten Olefinen.

4.2.4. Evaluation der *trans*-selektiven zweiten Katalysatorgeneration

Wie die Untersuchung verschiedener Katalysatoren mit Modifikationen in *para*-Position des α -Phenyl-Rings der Liganden gezeigt hat, wird durch die Verwendung des Dirhodium(II)-Komplexes **133**, welcher drei Triisopropylsilyl-Gruppen besitzt, die höchste *trans*-Diastereoselektivität in der Cyclopropanierung mit **56** erreicht (Tabelle 15). Dieser Komplex ist ein effizienter Katalysator für die enantio- und diastereoselektive Cyclopropanierung einer Vielzahl unterschiedlicher Olefine (Schema 39). Um die genaue Ursache für die hohe Selektivität zu untersuchen, und zu überprüfen, ob das für das Design dieses Katalysators verwendete Rational schlüssig ist, wurde die Struktur des reaktiven Carben-Intermediats **153**, welches in der Reaktion von **56** und **133** gebildet wird, von Dr. G. Bistoni mittels DFT berechnet und anschließend mit der berechneten Struktur des Carbens der ersten Katalysatorreaktion verglichen (Abbildung 29).

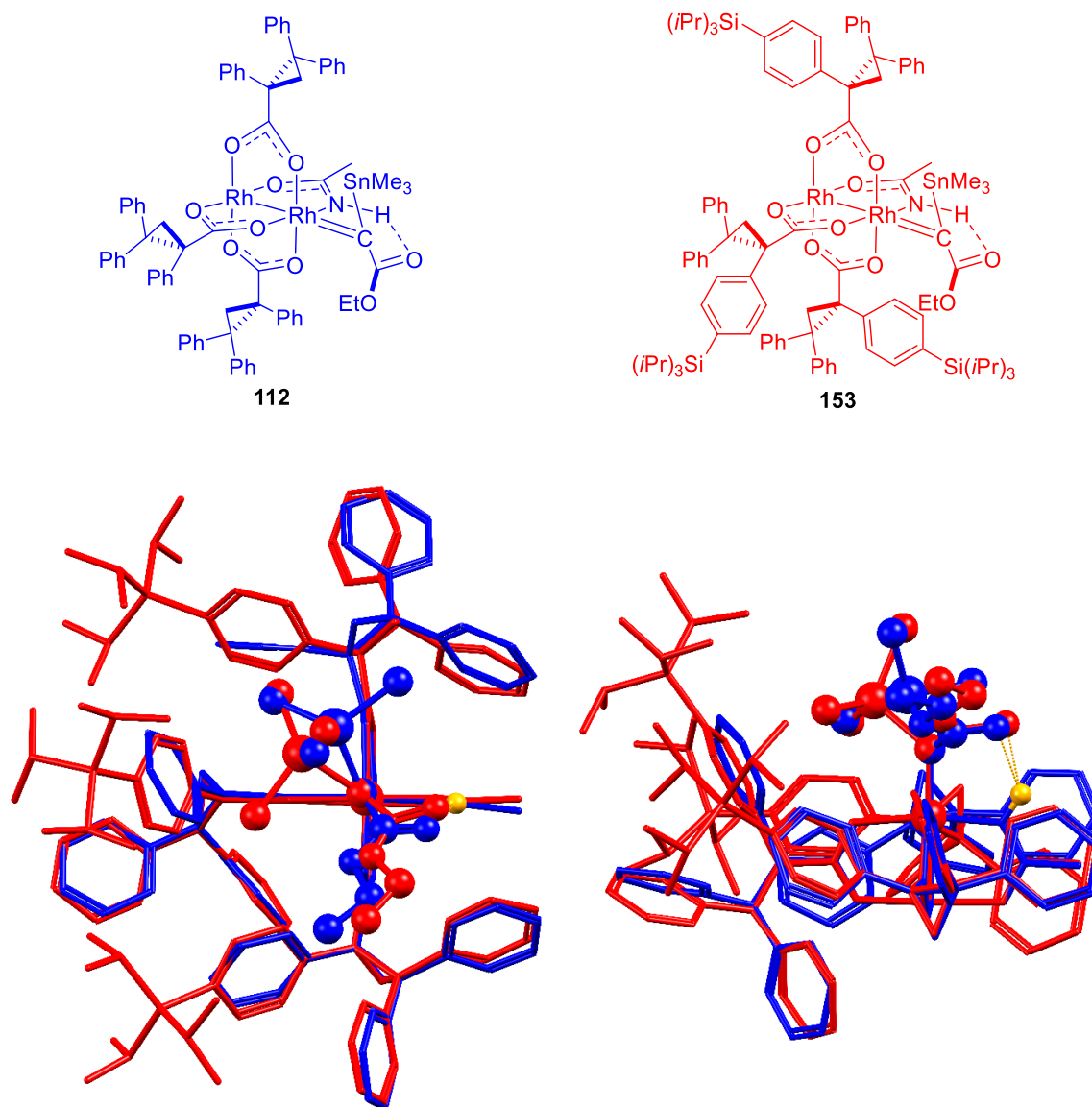


Abbildung 29: Überlagerung der durch DFT-Rechnung erhaltenen Strukturen der reaktiven Carben-Intermediate mit der ersten (**112**, blau) und zweiten (**153**, rot) Generation der heterolptischen Dirhodium Katalysatoren.

Durch die Überlagerung der beiden Carben-Strukturen lässt sich zunächst erkennen, dass die Konformation des Carbens in beiden Fällen ähnlich ist. Die Carben-Substituenten liegen in einer gestaffelten Konformation relativ zu den Rh-Ligand-Bindungen vor. Der Carboxylat-Sauerstoff des Carbens bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum Amidat-NH (Abbildung 29, gelb). Wie in Kapitel 3.7 erörtert, ist der Angriff des Nukleophils von der Seite der Wasserstoffbrückenbindung (*Si*-Seite) energetisch benachteiligt. Bei einem Angriff von der *Re*-Seite wird das angreifende Olefin bei dem Carben der zweiten Generation (**153**, rot) durch sterische Abstoßung zwischen dem Olefin und den Triisopropylgruppen so dirigiert, dass nur eine einzige Trajektorie für den Angriff am Carben-Kohlenstoff vergleichsweise ungehindert erscheint, nämlich die, die zum *1R-2S-trans*-Cyclopropan führt. Der enorme sterische Einfluss der Triisopropylsilyl-Gruppe ist gut in der topographischen, sterischen Karte zu erkennen

Enantioselectivität einzubüßen. Im Folgenden sollte untersucht werden, inwiefern sich ein Amidat-Ligand und Modifikationen der chiralen Ligandensphäre auf die Reaktivität der jeweiligen Katalysatoren auswirken. In den dazu durchgeführten kinetischen Untersuchungen wurde die Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol mit **56** in Gegenwart der verschiedenen Katalysatoren bei 0 °C in CD₂Cl₂ mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt (Abbildung 31, Abbildung 32).

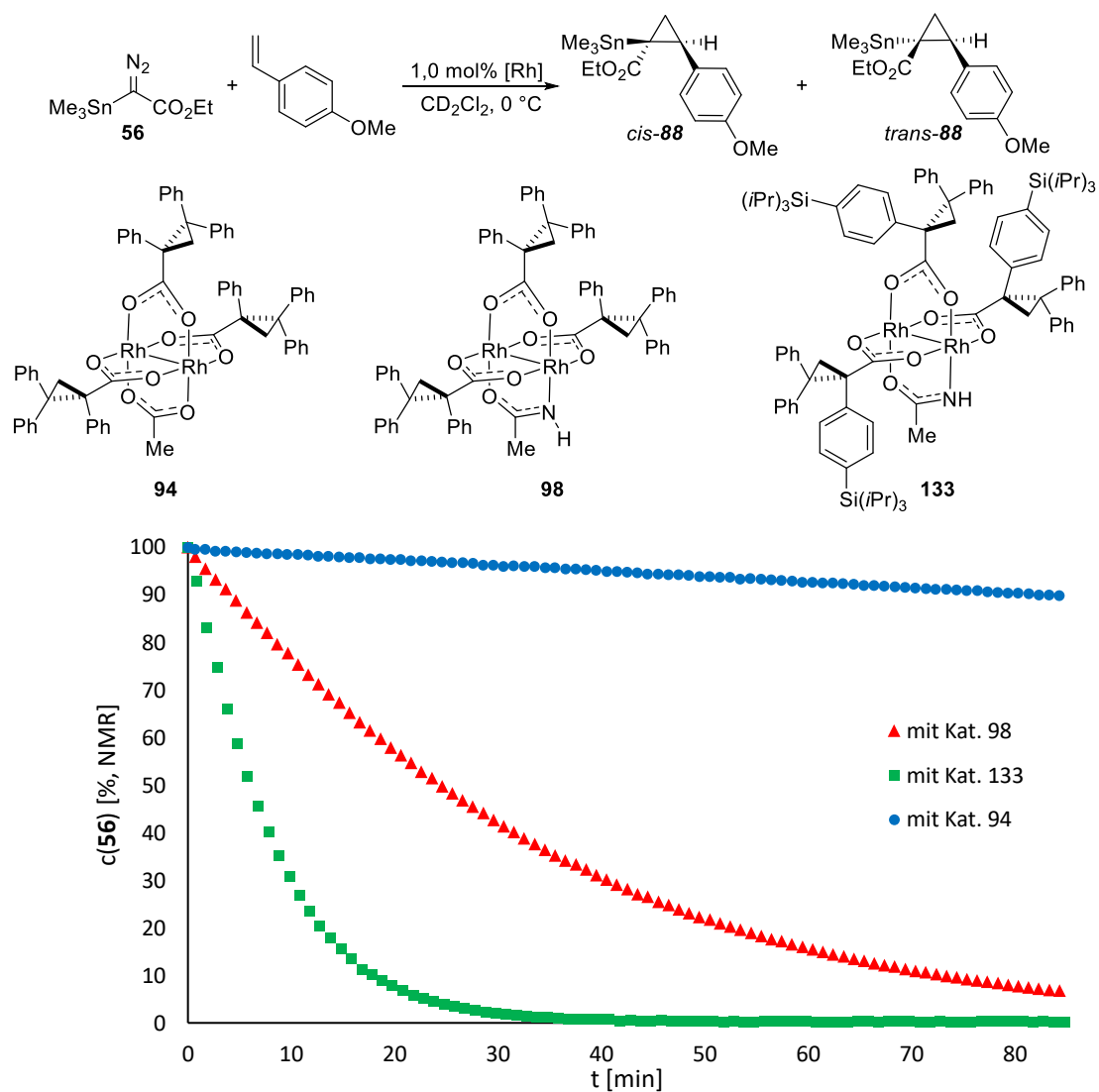


Abbildung 31: Zersetzungskinetik der Diazoverbindung **56** mit den jeweiligen Katalysatoren **94**, **98** oder **133**.

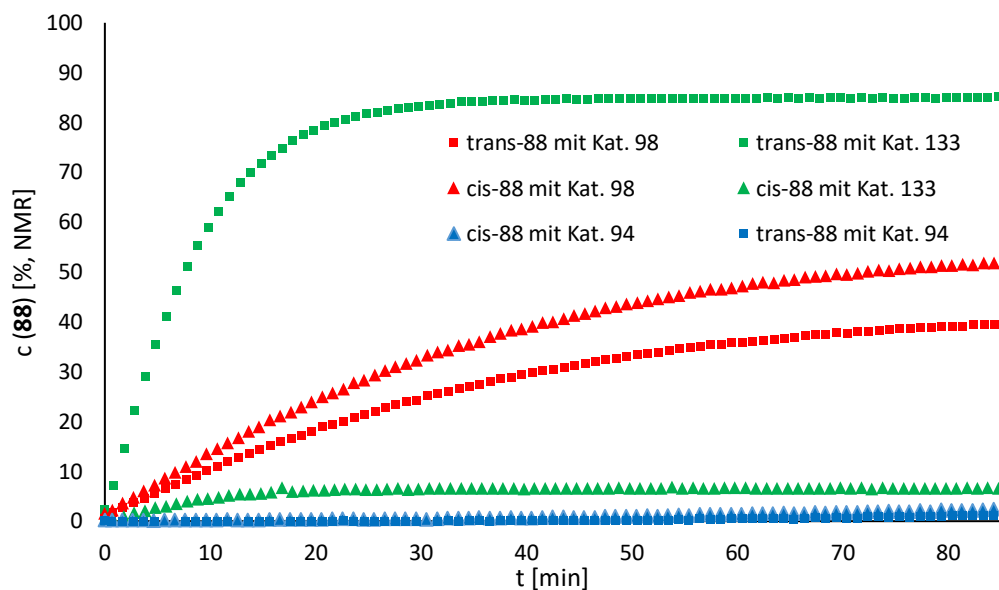


Abbildung 32: Reaktionskinetik der Bildung von **88** mit den jeweiligen Katalysatoren **94**, **98** oder **133**.

Um die Reaktionsverläufe miteinander vergleichen zu können wurde die Halbwertszeit der Zersetzung der Diazoverbindung **56** ermittelt. Die Halbwertszeit von **56** in Gegenwart des Amidat-Katalysators **98** beträgt $t_{1/2} = 24$ min aber in Gegenwart des *trans*-selektiven Amidat-Katalysators **133** $t_{1/2} = 6$ min. Mit Katalysator **94**, bei dem anstatt des Acetamidat-Liganden ein Acetat-Ligand koordiniert ist, ist jedoch noch nach über 200 min etwa $\frac{3}{4}$ der ursprünglichen Menge der Diazoverbindung erhalten. Insgesamt ergibt sich aus diesen Experimenten (Abbildung 31 und Abbildung 32), dass die Katalysatoren **98** und **133** mit einem Acetamidat-Liganden die Diazoverbindung **56** deutlich schneller zersetzen und schneller als Katalysator **94** das Produkt **88** bilden. Der Acetamidat-Ligand hat daher nicht nur Auswirkungen auf die Selektivität der Cyclopropanierung (Kapitel 3.6), sondern auch auf deren Geschwindigkeit. Sowohl die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung während des Katalysezyklus als auch elektronische Einflüsse des N-Donor-Atoms auf den Dirhodiumkern können dabei die Ursache für den beobachteten starken Unterschied sein. Neben den Auswirkungen des Acetamidat-Liganden ist auch der beobachtete Unterschied zwischen der ersten und zweiten Katalysatorgeneration (**98** und **133**) von Interesse. In der Modellreaktion war der Katalysator der zweiten Generation **133** etwa 4-mal schneller als der Katalysator der ersten Generation **98**. Um zu überprüfen, ob die neue Katalysatorgeneration generell schneller reagiert und inwiefern der beobachtete Effekt von der Diastereomerenverteilung des Produkts abhängt, wurden in einem zweiten kinetischen Experiment die beiden Katalysatoren **98** und **133** in der Cyclopropanierung von Methylencyclobutan verglichen, da bei dieser Reaktion kein Diastereomergemisch gebildet wird (Abbildung 33).

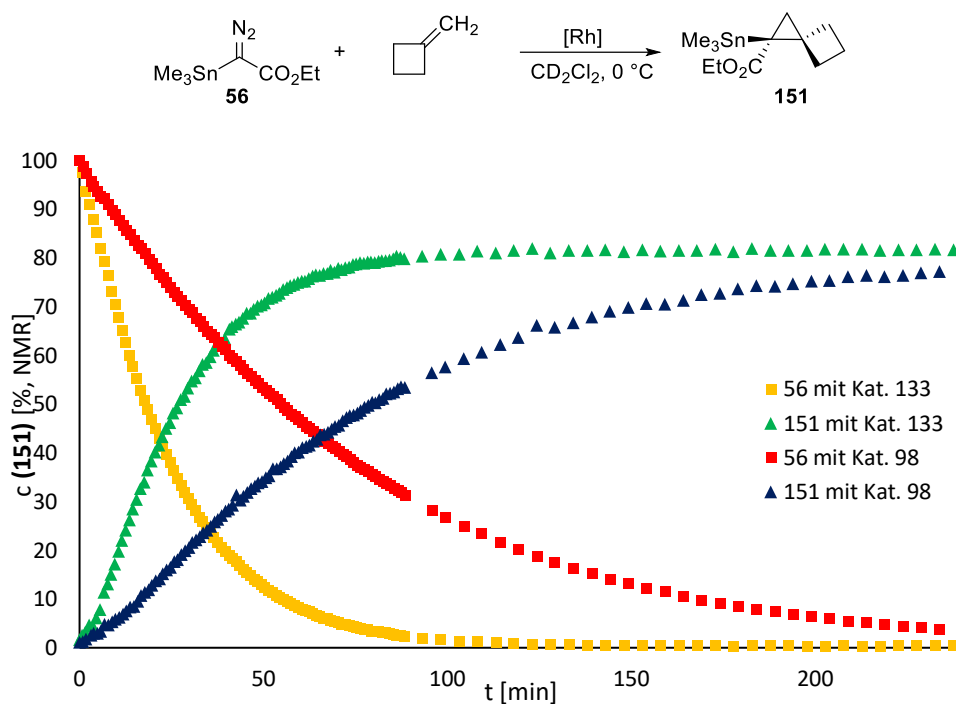


Abbildung 33: Vergleich der Katalysatoren **98** und **133** bei der Bildung von Spirocyclopropan **151**.

Auch bei dieser Reaktion ist der Katalysator der zweiten Generation **133** etwa drei Mal so schnell wie **98**. Warum der Trisopropylsilyl-substituierte Komplex **133** die Reaktion stärker beschleunigt als der unsubstituierte Komplex **98** ist, ist noch nicht verstanden und muss weiter untersucht werden. Diese Beobachtung ist verblüffend, da durch die Triisopropylsilylgruppen das reaktive Rhodium-Zentrum in Katalysator **133** stärker abgeschirmt und schlechter zugänglich sein sollte. In kinetischen Untersuchungen mit strukturell verwandten Bismut-Rhodium-Katalysatoren konnte jedoch beobachtet werden, dass London-Dispersions-Kräfte zwischen silylierten Liganden zu einer höheren katalytischen Reaktivität führen können.^[183]

4.3. Entwicklung einer katalysator-kontrollierten, diastereodivergenten Cyclopropanierung

Wie in Kapitel 4.2 gezeigt wurde, ermöglicht eine neue Generation an Dirhodium(II)-Katalysatoren die sowohl enantio- als auch diastereoselektive Cyclopropanierung mit α -stannylierten Diazoverbindungen. Dabei wird durch die Verwendung des Dirhodium(II)-Komplexes **133** als Katalysator selektiv das *trans*-Cyclopropanierungsprodukt erhalten. Ebenso wünschenswert wäre, wenn durch gezielte Auswahl des Katalysators entweder das *trans*- oder *cis*-Diastereomer gebildet und damit eine katalysator-kontrollierte, diastereodivergente Reaktion ermöglicht würde. Unter Verwendung der in Kapitel 4.2 dargelegten Designprinzipien wurde im Folgenden eine „dritte Generation“ von

Dirhodium(II)-Katalysatoren entwickelt. Das Ziel dabei war bevorzugt das *cis*-Cyclopropan zu erhalten. Für eine *cis*-selektive Cyclopropanierung müsste der Übergangszustand $TS_{1R,2R}$ der bevorzugte Übergangszustand der Reaktion werden. Dazu ist es notwendig, den Übergangszustand $TS_{1R,2S}$, der zum nun unerwünschten *trans*-Cyclopropan führt, zu blockieren. Eine Möglichkeit wäre die Konformation der *cis* zum Amidat-Liganden stehenden Liganden so zu manipulieren, dass die chirale Tasche schmaler wird und so $TS_{1R,2R}$ zum bevorzugten Übergangszustand wird. Dies könnte beispielsweise durch das Einführen von sterisch anspruchsvollen Resten am Amidat-Liganden verursacht werden, welche durch sterische Wechselwirkungen die Konformation der *cis*-ständigen chiralen Liganden verändern. Die zweite Möglichkeit wäre eine Substitution am α -Phenylring des TPCP-Liganden, welche auch schon für die Entwicklung der zweiten Katalysatorgeneration entscheidend war. Dazu bietet es sich an, die *ortho*-, bzw. *meta*-Positionen des α -Phenylrests mit sterisch anspruchsvollen Resten zu substituieren (Abbildung 34).

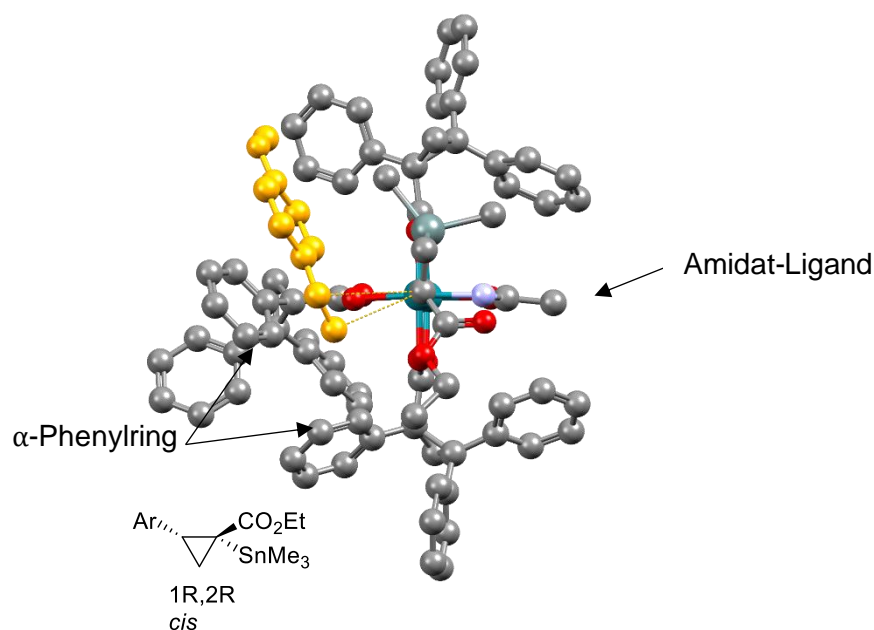
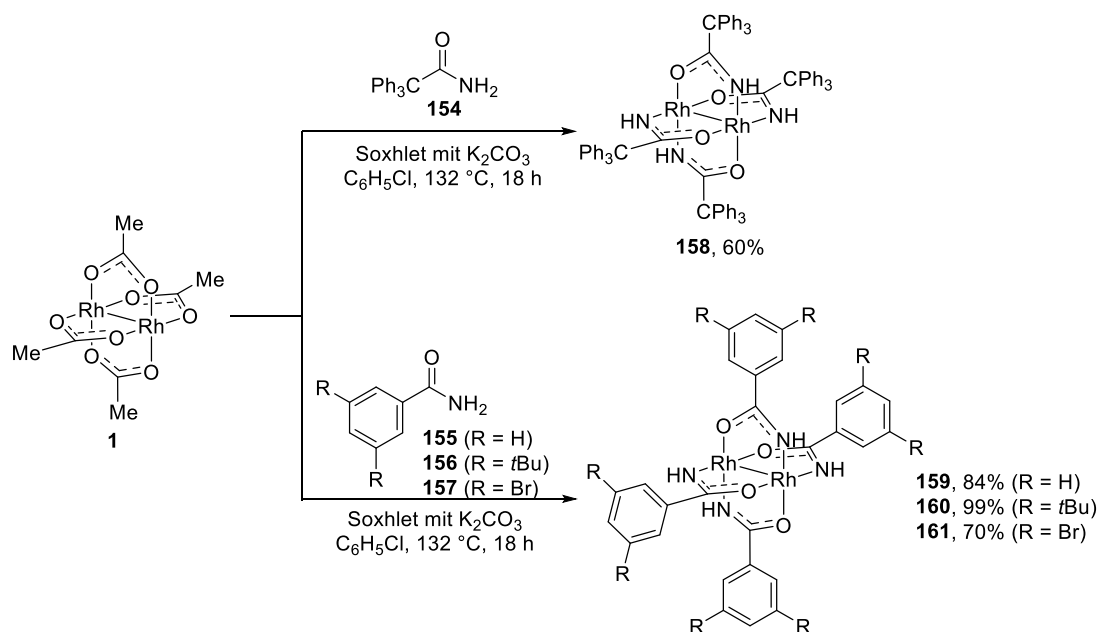


Abbildung 34: Zum *cis*-Cyclopropan führender Übergangszustand $TS_{1R,2R}$. Markiert sind die Schlüsselpositionen für das Design von *cis*-selektiven Katalysatoren.

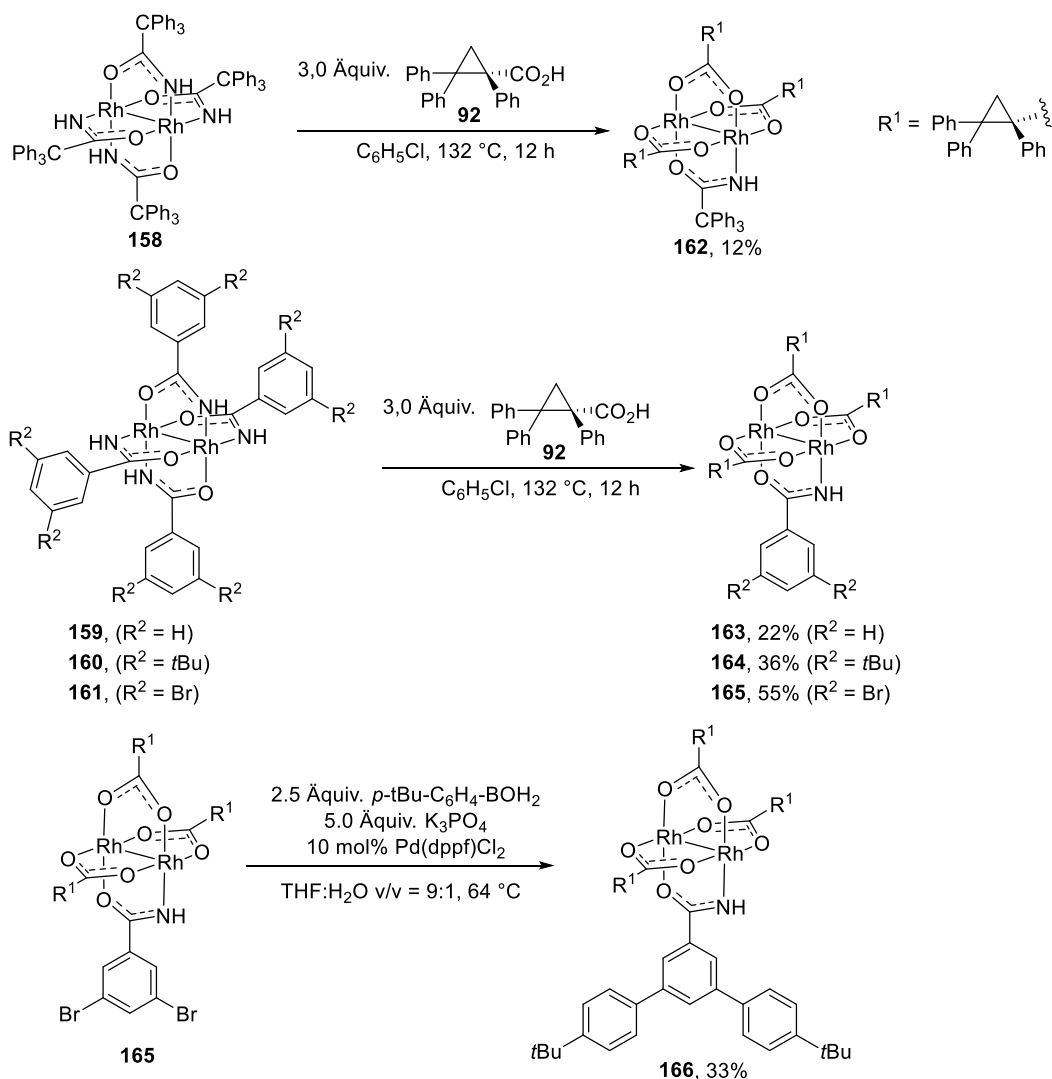
4.3.1. Dirhodium(II)-Komplexe mit modifizierten Amidat-Liganden.

Basierend auf der in Kapitel 4.1 beschriebenen Syntheseroute wurden zunächst Dirhodium(II)-Komplexe mit modifizierten Amidat-Liganden hergestellt (Schema 41). Dabei wurden Amide verwendet, welche einen großen sterischen Anspruch aufweisen um eine entsprechende Konformationsänderung der chiralen Tasche des jeweiligen Amidat-Komplexes zu bewirken. Dafür wurden sterisch anspruchsvolle 3,5-disubstituierten Benzamide sowie Triphenylacetamid verwendet.



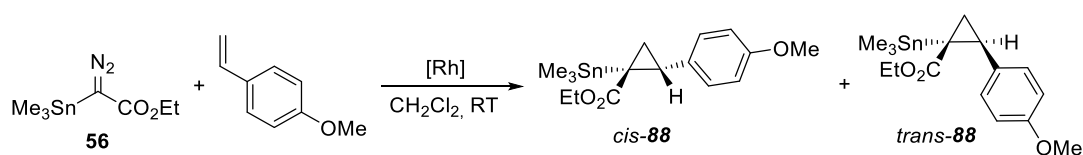
Schema 41: Darstellung von Dirhodiumtetraamidat-Komplexen.

Ausgehend von den so dargestellten Tetraamidat-Komplexen **158-161** konnte ein dreifacher Ligandenaustausch mit dem chiralen TPCP-Liganden **92** durchgeführt werden, um Amidat-modifizierte Derivate von **98** darzustellen (Schema 42). Die Ausbeute des dreifachen Ligandenaustausches war in einigen Fällen vergleichsweise gering. Eine mögliche Ursache dafür ist eine größere sterische Abstoßung zwischen den TPCP-Liganden und den nun sterisch anspruchsvolleren Amidat-Liganden, die den Ligandenaustausch erschweren könnte. Durch eine Kreuzkupplung konnte ausgehend von **165** ein weiteres Derivat **166** erhalten werden (Schema 42).



Schema 42: Darstellung von Dirhodium(II)-Katalysatoren mit modifizierten Amidat-Liganden.

Die auf diese Weise erhaltenen Dirhodium(II)-Komplexen mit modifizierten Amidat-Liganden wurden anschließend auf ihre Eignung als Katalysatoren in der Modellreaktion zwischen **56** und *p*-Methoxystyrol getestet und das Diastereomenverhältnis der erhaltenen Cyclopropane untersucht.

Tabelle 16: Untersuchung der Dirhodiumkatalysatoren in der Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol mit Ethyl α -trimethylzinn- α -diazoacetat (**56**).^[a]


#	[Rh]-Katalysator	<i>cis:trans</i> ^[b]	<i>ee</i> (<i>cis</i>) [%]	<i>ee</i> (<i>trans</i>) [%]
1	162	- ^[c]	-	-
2	163	1,5:1	99	96
3	164	1,3:1	99	90
4	165	1,3:1	96	84
5	166	1,5:1	98	90

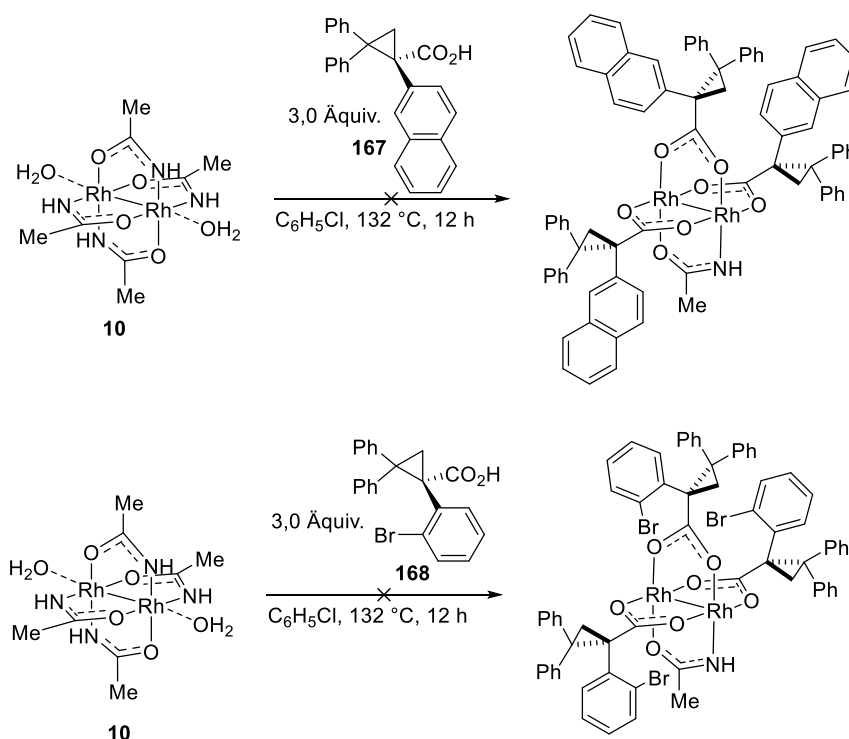
[a]Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5,0 Äquiv.), entsprechender Katalysator (1mol%), CH₂Cl₂, RT, 6 h. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [c] Keine Produktbildung beobachtet

Mit Ausnahme des Triphenylacetamidat-Komplexes **162** waren alle modifizierten Amidat-Komplexe katalytisch aktiv. Ebenfalls wurde bevorzugt das *cis*-Cyclopropan gebildet. Jedoch war die Selektivität mit 1,3:1 bis 1,5:1 nur sehr gering. Interessanterweise wurde mit dem unsubstituierten Benzamidat-Katalysator **163** das gleiche Diastereomerenverhältnis erhalten, wie unter Verwendung von Komplex **166**, welcher den wesentlich größeren 3,5-di-(4'-*tert*-butylphenyl)benzamidat-Liganden trägt. Eine zunehmende Größe des Amidat-Liganden scheint daher die Diastereoselektivität nicht signifikant zu verbessern. Der Enantiomerenüberschuss des *trans*-Diastereomers nimmt jedoch mit zunehmender Größe des Amidat-Liganden des Katalysators ab, während für das *cis*-Diastereomer mit Katalysator **163** und **164** hervorragende 99 % *ee* erreicht werden. Sterisch anspruchsvolle Amidat-Liganden scheinen folglich die Diastereoselektivität nur geringfügig zugunsten des *cis*-Diastereomers zu verbessern, dabei jedoch die chirale Tasche der Katalysatoren zu stören. Eine mögliche Erklärung für den nur geringen Einfluss der untersuchten Amidat-Liganden auf die Diastereoselektivität der Modellreaktion ist, dass sich der sterische Anspruch der Benzamidat-Derivate nur „zweidimensional“ in zwei Richtungen erstreckt. Der Amidat-Ligand kann sich daher aus der chiralen Tasche des Katalysators herausdrehen und würde so die anderen chiralen Liganden nur unwesentlich beeinflussen. Der dreidimensionale Triphenylacetamidat-Ligand kann sich im Gegensatz dazu nicht aus der chiralen Tasche herausdrehen, ist dann jedoch wahrscheinlich sterisch zu anspruchsvoll, sodass das Rhodium-Zentrum nicht mehr von den Substraten erreicht werden kann und daher **162** kein geeigneter Katalysator für die Modellreaktion ist. Alles in allem sind die mit den modifizierten Amidat-Katalysatoren

erreichten Diastereoselektivitäten zu gering um synthetisch wertvoll zu sein. Im Folgenden wurden daher Dirhodium(II)-Komplexe mit modifizierten chiralen TPCP-Liganden auf ihre Eignung als *cis*-selektive Katalysatoren untersucht.

4.3.2. 3,5-substituierte Dirhodium(II)-Komplexe als *cis*-selektive Katalysatoren

Als weiterer Ausgangspunkt für die Entwicklung von *cis*-selektiven Dirhodium(II)-Katalysatoren wurden zunächst zwei Derivate des TPCP-Liganden ausgewählt, welche in der *meta*- und/oder *ortho*-Position des α -Phenylrests substituiert sind. Es wurde versucht, heteroleptische Amidat-Komplexe mit dem von Davies *et al.* entwickelten Naphtyl-Derivat^[166] des TPCP-Liganden **167** und einem *ortho*-Brom-Derivat **168** herzustellen, welches von dem ebenfalls von Davies *et al.* entwickelten *ortho*-Chlor-Derivat^[184-185] des TPCP-Liganden inspiriert wurde.

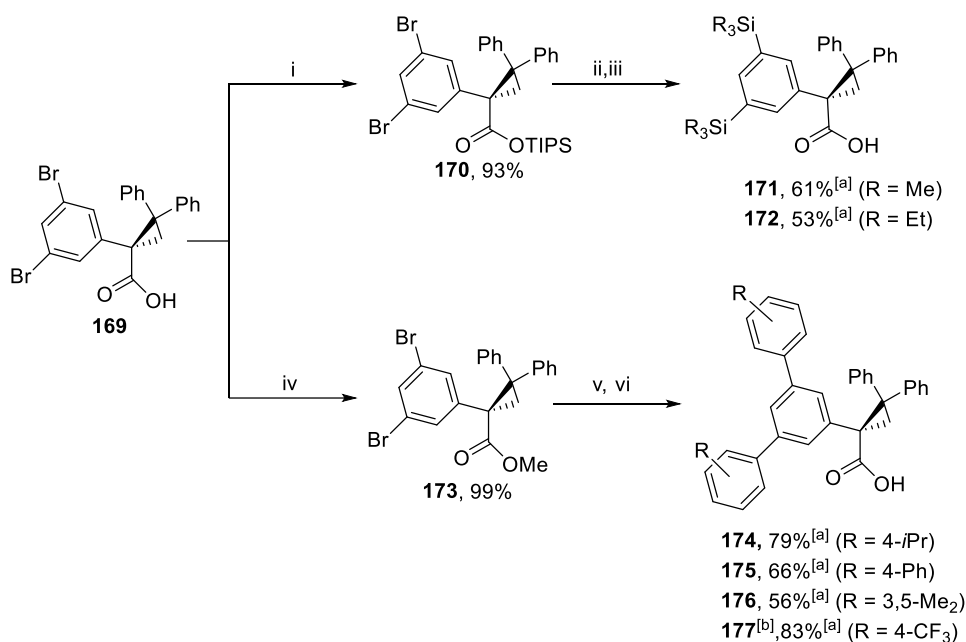


Schema 43: Versuchte Darstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen mit Naphtyl- und Bromo-TPCP-Derivaten als Liganden.

In beiden Fällen konnte jedoch nicht das gewünschte Produkt des dreifachen Ligandenaustausches isoliert werden (Schema 43). Stattdessen wurde eine untrennbare Mischung verschiedener Dirhodium(II)-Komplexe erhalten, bei denen es sich um Produkte mit weniger als drei chiralen Liganden sowie um Isomere der gewünschten Produkte handelte. Die

gebrochene Symmetrie der Liganden **167** und **168** verbunden mit ihrem vergleichsweise großen sterischen Anspruch ist wahrscheinlich die Ursache dafür, dass Atropisomere gebildet werden und daher kein gut definierter Komplex in ausreichender Menge isoliert werden konnte.

Um das Problem der mangelnden Rotationssymmetrie bei den untersuchten Liganden zu umgehen, wurden im Folgenden 3,5-disubstituierte TPCP-Derivate als Liganden untersucht. Bei diesen sind einerseits die Substituenten weiter vom Metallzentrum entfernt und andererseits bleibt die Symmetrie der Liganden bei der Rotation des Phenylrings um die C-C Bindung erhalten. Ausgehend von dem von Davies *et al.* entwickelten 3,5-dibromierten TPCP-Liganden **169**^[99], wurden verschiedene Derivate durch Silylierung oder Kreuzkupplung dargestellt. Während es für die silylierten Derivate bisher keine Präzedenz gibt, finden sich für Komplexe mit 3,5-Diaryl-substituierten Liganden, deren Struktur sich von **169** ableitet, vielfältige Anwendungen in Rhodium-katalysierten C-H-Insertionsreaktionen.^[99, 185]

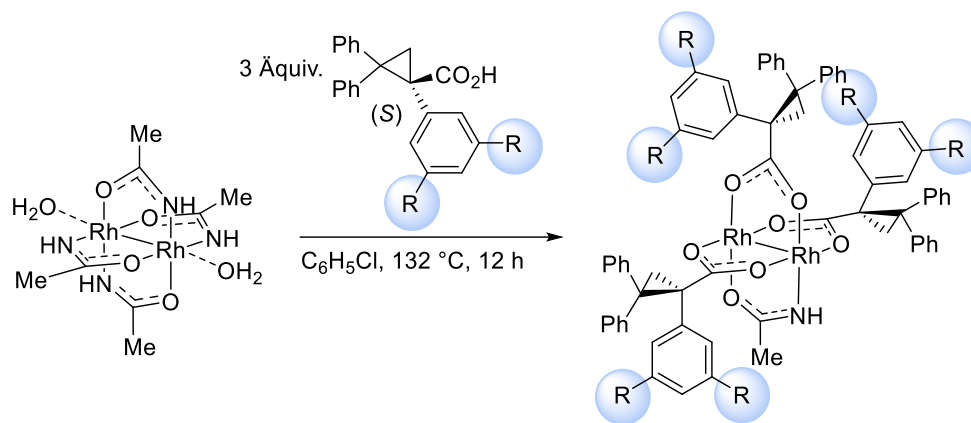


Schema 44: Darstellung der 3,5-substituierten Cyclopropanecarbonsäure-Liganden. Reaktionsbedingungen: i) 1,1 Äquiv. TIPSCl, 1,2 Äquiv. Imidazol, CH₂Cl₂, RT. ii) 4,5 Äquiv. *t*BuLi, 2,2 Äquiv. R₃SiCl, THF, -78 °C. iii) 1,1 Äquiv. KF, MeOH:THF v/v = 4:1, RT. iv) 2,0 Äquiv. MeI, 2,0 Äquiv. K₂CO₃, DMF, RT. v) 3,0 Äquiv. Ar-B(OH)₂, 6,0 Äquiv. K₃PO₄, 10 mol% Pd(dppf)Cl₂, THF/H₂O v/v = 9:1, 67 °C. vi) 10,0 Äquiv. KOTMS, 20,0 Äquiv. Zitronensäure-hydrat, THF, RT. [a] Ausbeute über zwei Stufen. [b] R-Enantiomer

Mit den 3,5-disubstituierten Liganden wurden anschließend die entsprechenden heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexe **178 - 182** durch dreifachen Ligandenaustausch dargestellt. Mit den 3,5-disilylierten Liganden **171** und **172** konnte jedoch nicht der gewünschte Dirhodium Komplex erhalten werden. Stattdessen wurde in beiden

Fällen nur eine chromatographisch nicht trennbare Mischung heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe mit weniger als drei chiralen Liganden sowie Zersetzungsprodukte erhalten, was darauf hindeutet, dass die Liganden **171** und **172** einen zu großen sterischen Anspruch haben um den gewünschten Dirhodium Komplex mit drei dieser Liganden selektiv zu bilden.

Tabelle 17: Darstellung der dritten Generation von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen.



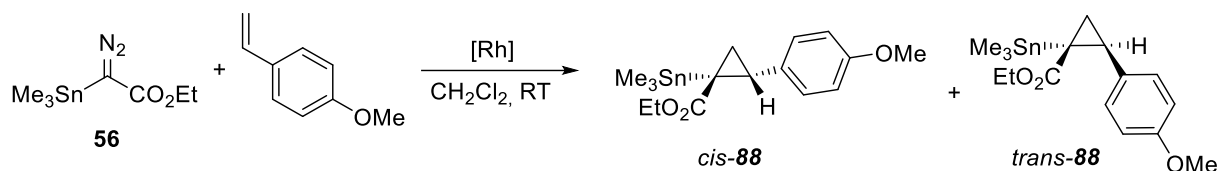
#	Ligand	R	Komplex	Ausbeute [%]
1	169	Br-	178	56
2	174	4- <i>i</i> Pr-C ₆ H ₄ -	179	12
3	177	4-CF ₃ -C ₆ H ₄ - ^[a]	180	21
4	175	4-Ph-C ₆ H ₄ -	181	30
5	176	3,5-Me ₂ -C ₆ H ₃ -	182	33
6	171	Me ₃ Si-		0
7	172	Et ₃ Si-		0

[a] *R*-Enantiomer

Die Anwendung der neuen Katalysatoren in der Modell-Cyclopropanierungsreaktion zeigt, dass alle untersuchten Katalysatoren bevorzugt das *cis*-Produkt ergeben (Tabelle 18). Das zum Design der dritten Generation der heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexe verwendete Leitbild wird damit bestätigt. Problematisch ist jedoch, dass in allen Fällen die beobachtete Diastereoselektivität mit maximal 3:1 nur gering ist und Modifikationen in der Ligandenstruktur kaum Auswirkungen auf die Diastereoselektivität haben. Hinzu kommt, dass die Enantioselektivität in der Modellreaktion mit den untersuchten Katalysatoren in den meisten Fällen unter 90 % *ee* lag. Lediglich mit Katalysator **180** wurde das *cis*-Diastereomer mit 95 % *ee* erhalten. Da sterisch anspruchsvolle Substituenten an der Triphenyl-Struktur die Diastereoselektivität nicht signifikant verbessern, sondern sogar die Enantioselektivität der untersuchten Reaktion verringern, kann davon ausgegangen werden, dass im Gegensatz zu der

Entwicklung der *trans*-selektiven zweiten Katalysatorgeneration an dieser Stelle keine weitere Optimierung durch sterisch anspruchsvollere Liganden möglich ist.

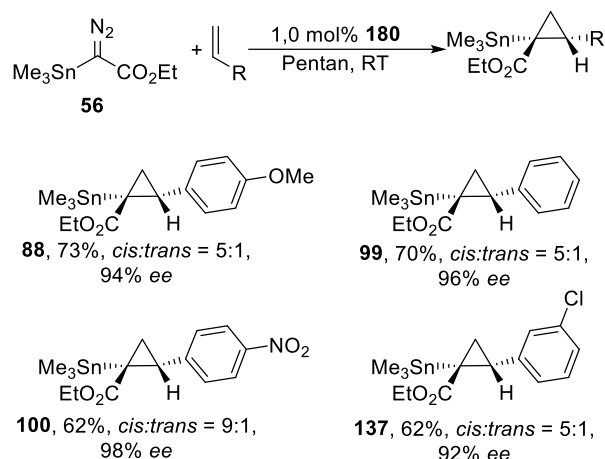
Tabelle 18: Untersuchung von Dirhodiumkatalysatoren in der Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol mit Ethyl- α -trimethylzinn- α -diaoacetat (**56**).^[a]



#	[Rh]-Katalysator	<i>cis:trans</i> ^[b]	<i>ee</i> (<i>cis</i>) [%]	<i>ee</i> (<i>trans</i>) [%]
1	178	2: 1	-86	-79
2	179	3:1	-80	n.b.
3	180 ^[c]	3:1	95	75
4	181	3:1	-81	-74
5	182	2:1	n.b.	n.b.

[a] Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5,0 Äquiv.), entsprechender Katalysator (1mol%), CH₂Cl₂, RT, 6 h. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [c] *R*-Enantiomer

Bei der Verwendung von Katalysator **180** und einem Wechsel des Lösungsmittels zu Pentan konnte die *cis*-Diastereoselektivität in der Modellreaktion auf 5:1 gesteigert werden (Schema 45). Mit diesen Reaktionsbedingungen wurden unterschiedliche Olefine als Substrate für die *cis*-selektive Cyclopropanierung untersucht. Grundsätzlich sind verschiedene Styrolerivate geeignete Substrate für die *cis*-selektive Cyclopropanierung. Die beste Diastereoselektivität von 9:1 wurde mit dem elektronenarmen 4-Nitrostyrol erreicht, was darauf hindeutet, dass bei der *cis*-selektiven Cyclopropanierung die Eigenschaften des Olefins die Selektivität der Reaktion merklich beeinflussen. Interessanterweise wurde bei der *trans*-selektiven Cyclopropanierung mit Katalysator **180** mit 4-Nitrostyrol eine signifikant schlechtere *trans*-Diastereoselektivität erreicht als mit ähnlichen elektronenarmen Styrol-Derivaten (Schema 39). Dies betont die Sonderrolle von 4-Nitrostyrol in der *cis*-selektiven Cyclopropanierung. Andere Olefine wie *N*-Vinylphthalimid oder Vinylacetat reagieren mit **180** zwar auch zu den gewünschten Cyclopropanen, jedoch wird mit diesen Substraten kein signifikanter Diastereomerenüberschuss erreicht.



Schema 45: Anwendungsbereich der Cyclopropanierung mit **56** unter Verwendung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Katalysators **180**.

4.3.3. β -Phenyl modifizierter Dirhodium(II)-Komplex

Für die Entwicklung der zweiten und dritten Generation von enantio- und diastereoselektiven heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen war ein genaues Verständnis der Einflüsse der unterschiedlichen Liganden der heteroleptischen Katalysatoren auf die Stereochemie der Reaktion ausschlaggebend. Eine Betrachtung der gerechneten Struktur des reaktiven Carben-Intermediates **112** zeigt, dass die β -Phenylreste der TPCP-Liganden zur Rückseite des Katalysators –die Seite mit dem Rhodium-Atom, das von vier Sauerstoffatomen koordiniert ist– zeigen (Abbildung 25). Falls die für die Weiterentwicklung der Katalysatoren angewendeten Überlegungen zutreffen, sollte eine Modifikation an diesen Positionen keine nennenswerte Auswirkungen auf die Stereoselektivität haben. Als Negativkontrolle der diesem Modell zugrundeliegenden Hypothese wurde daher der β -Phenyl-modifizierte Dirhodium(II)-Komplex **186** hergestellt und die Stereoselektivität einer Cyclopropanierung mit diesem Katalysator untersucht. Dirhodium(II)-Komplexe mit Cyclopropylcarboxylat-Liganden, welche in der β -Position Naphtyl- statt Phenyl-Gruppen tragen wurden bereits von Davies *et al.* als Katalysatoren in [3+2] Cycloadditionen untersucht und zeigten keinen signifikanten Unterschied zu den β -Phenyl-Komplexen.^[166] Durch die Cyclopropanierung von 1,1-Biphenylethen ist der β -Phenyl-modifizierte TPCP-Ligand **185** und damit der entsprechende heteroleptische Dirhodium(II)-Komplex **186** zugänglich (Abbildung 35).

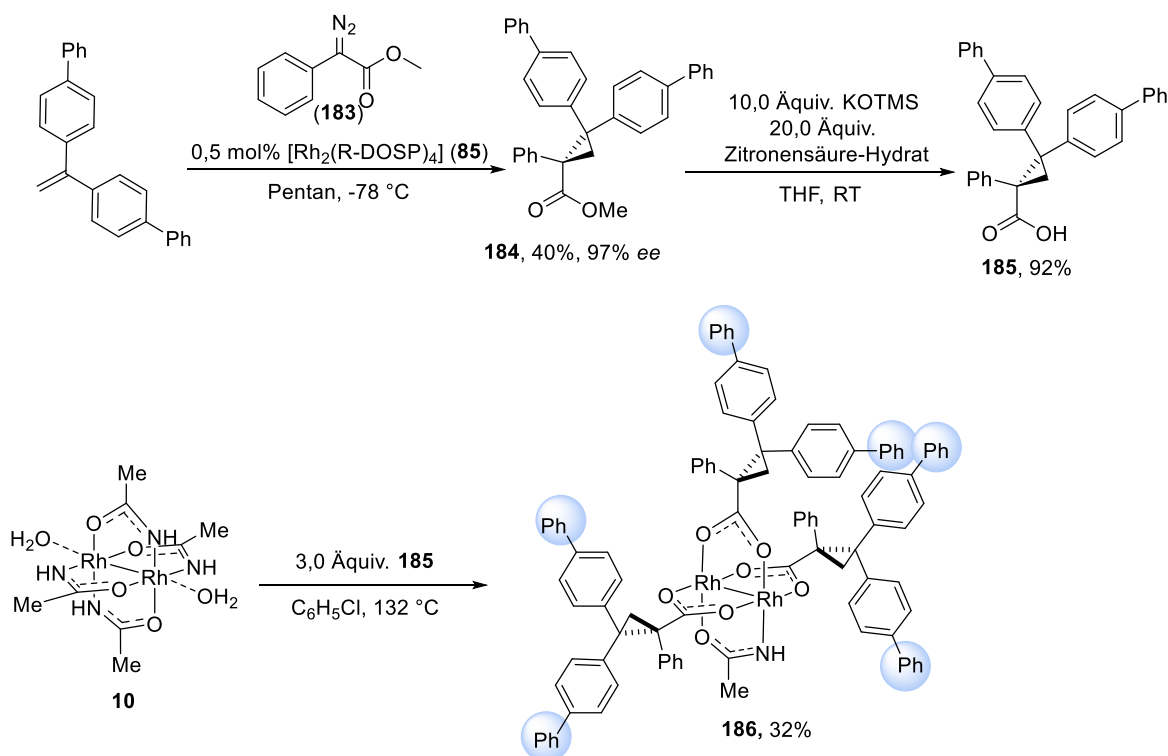


Abbildung 35: Darstellung des β -Phenyl modifizierten Dirhodium(II)-Komplex **186**.

Die mit **186** katalysierte Modellreaktionen ergibt, wie erwartet, beide Diastereomere des Cyclopropan **88** im Verhältnis 1:1 (Abbildung 36). Die Modifikationen am β -Phenyl-Rest der chiralen Liganden haben demnach keinen Einfluss auf die Stereochemie der katalysierten Cyclopropanierung. Diese Negativkontrolle bestärkt die Annahme, dass die zur Weiterentwicklung der Katalysatoren angewendeten Modelle schlüssig sind.

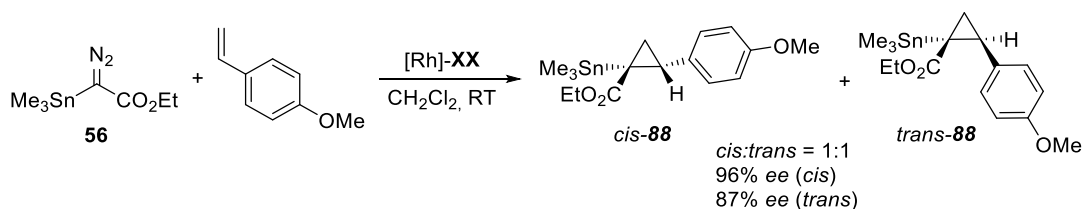
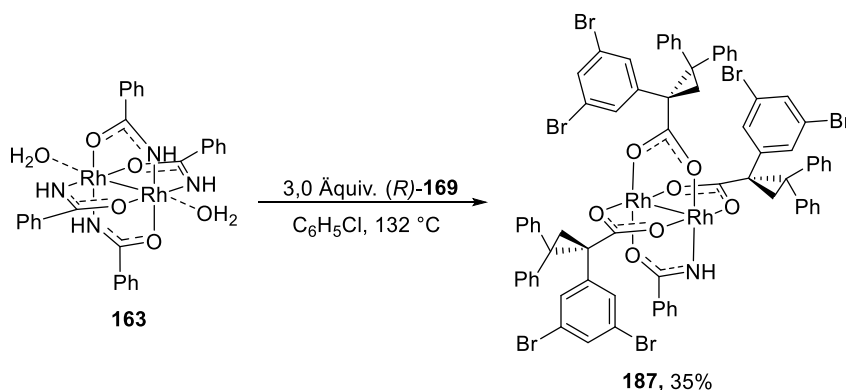


Abbildung 36: Negativkontrolle mit dem β -Phenyl modifizierten Katalysator **186**.

4.3.4. Geometrie der *cis*-selektiven Katalysatoren

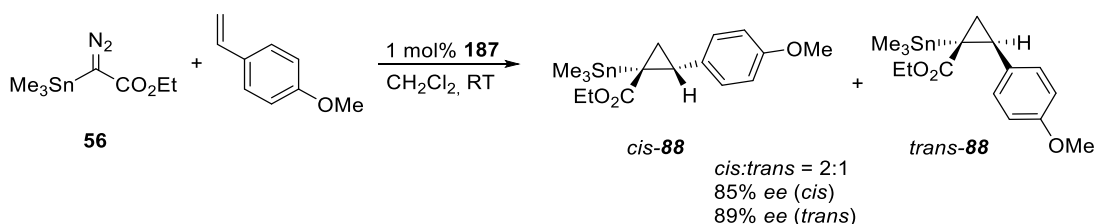
In Kapitel 4.3.1 und Kapitel 4.3.2 wurde gezeigt, dass durch Einführen von sterisch anspruchsvollen Substituenten am Amidat-Liganden oder in den *meta*-Positionen des α -Phenyl-Rests des TPCP-Liganden heteroleptische Dirhodium(II)-Katalysatoren erhältlich sind, die bevorzugt das *cis*-Diastereomer in Cyclopropanierungen von α -metallierten Diazoverbindungen ergeben. Mit beiden Modifikationen konnte jedoch noch kein idealer *cis*-

selektiver Katalysator entwickelt werden, der für eine große Bandbreite an Substraten exzellente Diastereoselektivitäten ermöglicht. Daher wurde untersucht, welche Auswirkungen eine Kombination beider Modifikationen auf die Stereochemie der katalysierten Reaktionen hat. Dazu wurde ausgehend von Dirhodiumtetrabenzamidat (**163**) der heteroleptische Komplex **187** hergestellt, der sowohl einen Benzamidat-Liganden als auch drei bromierte TPCP-Derivate (**169**) als Liganden trägt (Schema 46).



Schema 46: Darstellung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexes **187**.

Eine Testreaktion mit dem neuen Katalysator **187** zeigte, dass das stereochemische Resultat der Cyclopropanierung mit **187** sehr ähnlich zu dem der Reaktion mit Katalysator **178** ist, welcher statt des Benzamidat-Liganden einen Acetamidat-Liganden trägt (Schema 47). Daraus lässt sich folgern, dass die Diastereoselektivität in diesem katalytischen System maßgeblich durch die Modifikation der chiralen Liganden beeinflusst wird und der Effekt des Amidat-Liganden vernachlässigt werden kann. Eine Kombination beider Modifikationen liefert folglich keinen besseren Katalysator.



Schema 47: Modellreaktion mit dem heteroleptischen Benzamidat-Komplex **187** als Katalysator. Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5,0 Äquiv.), **187** (1 mol%), CH_2Cl_2 , RT, 6 h.

Auch wenn die Stereoselektivität mit dem neuen Katalysator **187** nicht verbessert werden konnte, hat **187** den Vorteil, dass sich damit Einkristalle mit ausreichender Qualität für die Strukturanalyse erhalten ließen. Mit den Kristallen von **187** aus einer Acetontril- CH_2Cl_2 -Mischung konnte die Struktur des modifizierten Komplexes **187** bestimmt und anschließend mit der Kristallstruktur des unmodifizierten Dirhodium(II)-Komplexes **98** verglichen werden (Abbildung 37).

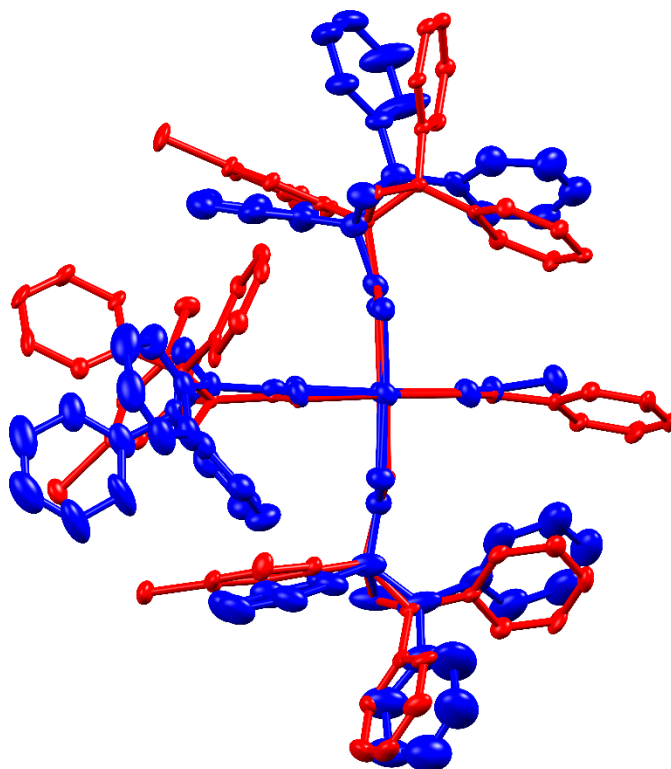


Abbildung 37: Überlagerung der Kristallstrukturen von **98** (blau) und **187** (rot). H-Atome und Lösungsmittel wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Ein Vergleich der Kristallstrukturen von **187** und dem unsubstituierten heteroleptischen Acetamidat-Komplex **98** zeigt, dass die Ligandensphäre von **187** deutlich verändert ist. Während die chiralen Liganden *cis*-ständig zum Amidat-Liganden in **187** nahezu deckungsgleich zu den entsprechenden unsubstituierten Liganden in **98** sind, ist der *trans*-ständige chirale Ligand um etwa 180° um die C-C-Bindung zwischen Cyclopropanring und Carboxyl-Gruppe verdreht. Dadurch ragt einer der β -Phenylreste dieses Liganden deutlich in die chirale Tasche des Dirhodium(II)-Komplexes hinein. Die Ursache für die veränderte Komplexgeometrie liegt wahrscheinlich in dem großen sterischen Anspruch der 3,5-Dibromphenyl-Reste. Die Liganden nehmen dann bevorzugt die Konformation ein, in der die sterische Abstoßung untereinander am geringsten ist.

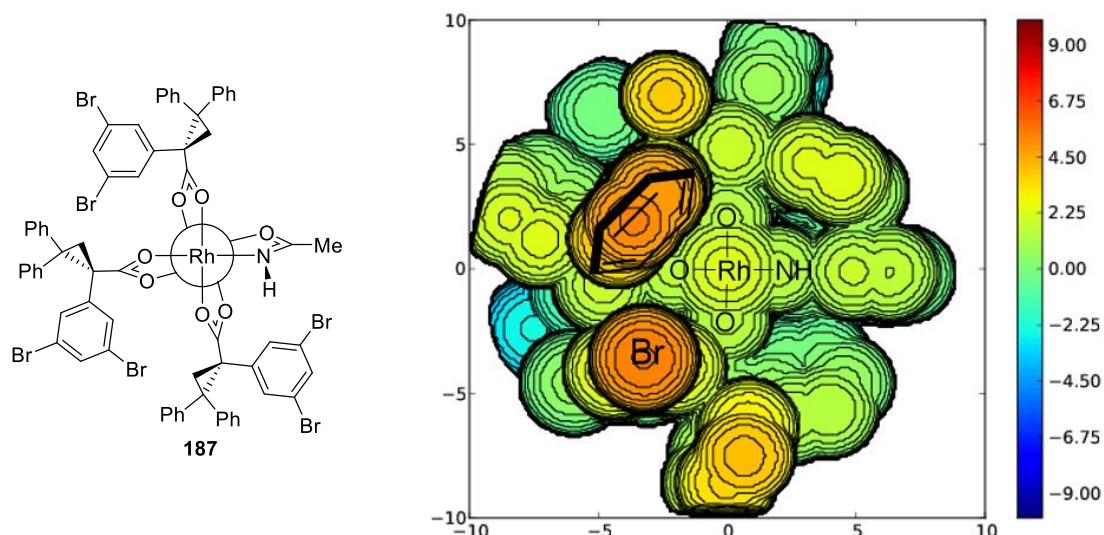
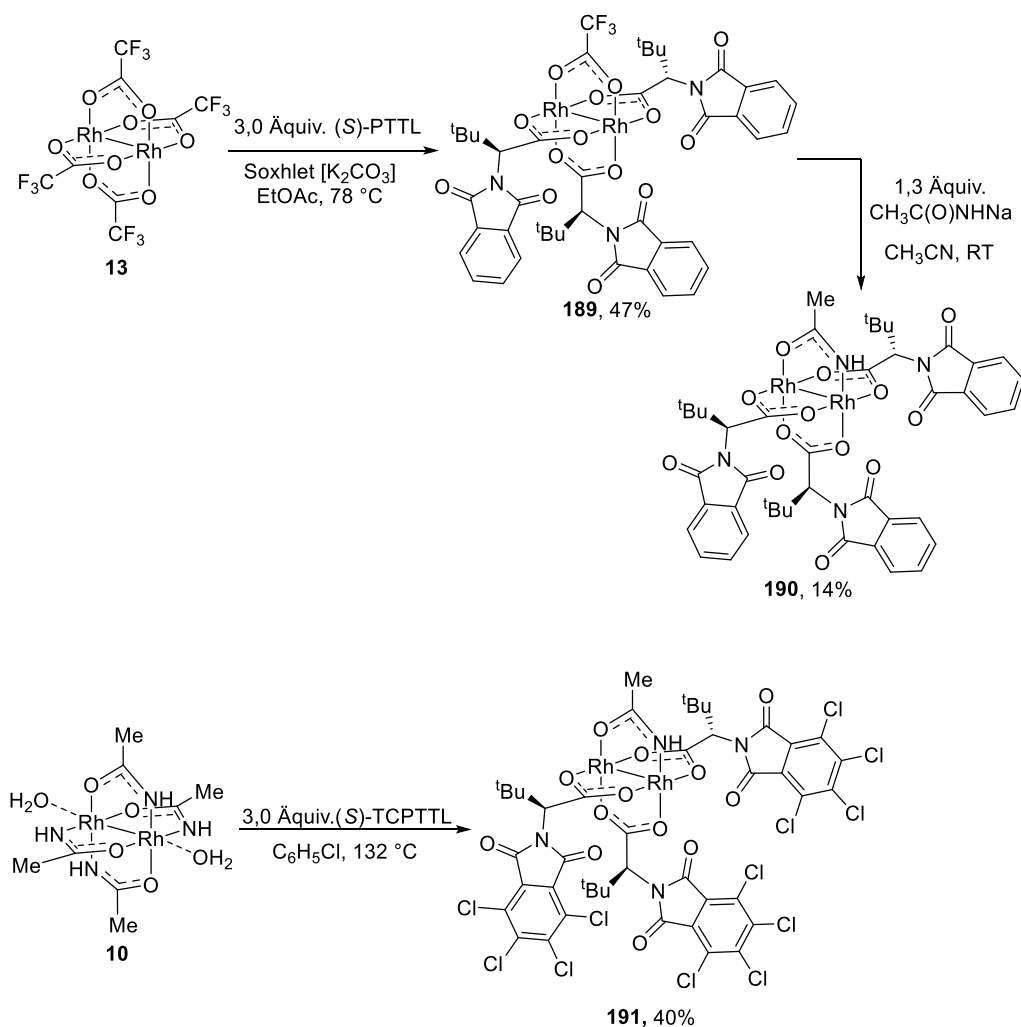


Abbildung 38: Newman Projektion und topographische, sterische Karte von **187**, erstellt mittels SambVca, basierend auf der Einkristallstruktur von **187**; Abstände in Å.

Die Konformationsänderung eines Liganden hat insgesamt Auswirkungen auf die Form der chiralen Tasche des Katalysators **187** (Abbildung 38). In der topographischen, sterischen Karte ist zu erkennen, dass dem angreifenden Nukleophil nun weniger Platz zur Verfügung steht als in der ersten oder zweiten Generation der heteroleptischen Dirhodium(II)-Katalysatoren. Dabei wird nicht nur, wie ursprünglich geplant, die Trajektorie, die zum an dieser Stelle ungewünschten *trans*-Diastereomer führt, blockiert, sondern auch die zum gewünschten *cis*-Diastereomer führende Trajektorie eingeschränkt. Insgesamt betrachtet ergeben sich daraus wichtige Schlussfolgerungen für die weitere Entwicklung von *cis*-selektiven Dirhodium(II)-Katalysatoren. Durch das Einführen von sterisch anspruchsvollen Substituenten in den 3- und 5-Positionen des TPCP-Liganden lassen sich zwar Katalysatoren erhalten, bei denen die Trajektorie zum *trans*-Cyclopropan behindert wird, jedoch wird durch Konformationsänderung des *trans*- zum Amidat-Liganden stehenden chiralen Liganden auch die Trajektorie zum gewünschten *cis*-Produkt eingeschränkt. Durch immer größere Substituenten lässt sich demnach die Diastereoselektivität zugunsten des *cis*-Produkts nicht im gleichen Maße steigern, wie es für das *trans*-Produkt der Fall war. Um dieses Problem zu beheben, müsste *trans* zum Amidat-Liganden ein dritter, kleinerer Ligand anstelle der sterisch anspruchsvollen TPCP-Derivate eingeführt werden. Aktuell stellt die selektive Darstellung von Dirhodium(II)-Komplexen mit drei verschiedenen Liganden jedoch noch eine bedeutende Herausforderung dar.

4.4. Heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe mit klassischen chiralen Liganden

$\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4$ (**15**)^[162] und $[\text{Rh}_2((S)\text{-TBSP})_4]$ (**188**)^[186-187] sind häufig verwendete Dirhodiumkatalysatoren in der diazobasierten Cyclopropanierung von Olefinen^[188] oder in C-H-Insertionen.^[189-190] Diese homoleptischen Komplexen sind unter anderem deshalb so erfolgreich und weit verbreitet, weil sich die Stereochemie der verschiedenen Carben-Transformationen gut kontrollieren lässt. In der asymmetrischen Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen wird bei der Verwendung von homoleptischen Katalysatoren jedoch nur eine geringe Stereoselektivität beobachtet (Kapitel 3.2). Daher wurde untersucht, ob sich heteroleptische Dirhodium(II)-Amidat-Komplexe mit PTTL- oder TBSP-Liganden herstellen lassen und ob sie geeignete Katalysatoren für die asymmetrischen Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen sind.



Scheme 48: Darstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen mit PTTL- und TCPTTL-Liganden.

Die heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexe **190** und **191** sind einerseits durch unvollständigen Ligandenaustausch mit $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) und anschließendem Austausch von Trifluoracetat mit Acetamidat erhältlich, als auch direkt in einer Stufe durch unvollständigen Ligandenaustausch mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) (Schema 48). Die Kristallstruktur des heteroleptischen Komplexes **189** zeigt, dass die drei chiralen PTTL-Liganden in eine Richtung orientiert sind (α, α, α -Konformation, Abbildung 39), wie es auch im homoleptischen Komplex **15** der Fall ist ($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -Konformation).^[68] Die Konformation des heteroleptischen Komplexes **189** ähnelt damit der chiralen Kronen-Struktur von $[\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4]$ (**15**), bis auf dass ein chiraler Ligand durch einen Trifluoracetat-Liganden ersetzt wurde, wodurch die chirale Tasche unterbrochen, bzw. zur Seite hin geöffnet ist.

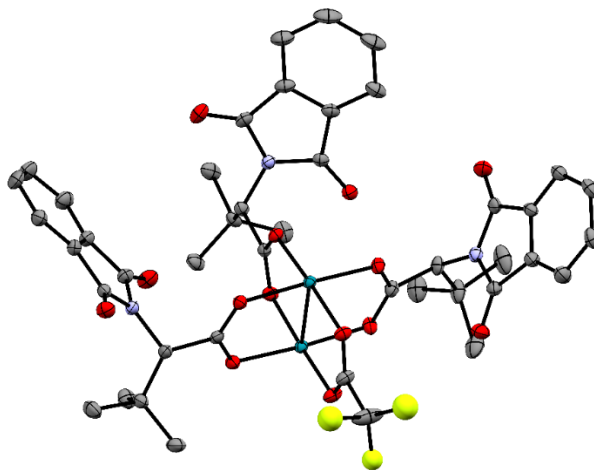
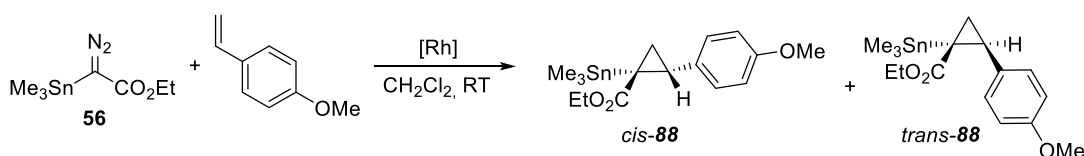


Abbildung 39: Kristallstruktur von **189**. H-Atome und Lösungsmittel wurden zur verbesserten Übersichtlichkeit weggelassen.

Alle drei heteroleptischen Katalysatoren (**189** - **191**) ergeben in der Reaktion von **56** mit *p*-Methoxystyrol das gewünschte Cyclopropylstannan **88** (Tabelle 19). Die Diastereoselektivität der Cyclopropanierung ist jedoch vergleichsweise gering und mit allen untersuchten heteroleptischen Komplexen geringer, als mit dem homoleptischen Komplex $[\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4]$ (**15**). Auch die Enantioselektivität der Cyclopropanierung ist mit den untersuchten Katalysatoren nur gering. Der außergewöhnliche Effekt in Bezug auf eine verbesserte Enantioselektivität, die mit heteroleptischen Komplexen mit einem Amidat-Liganden in den bisherigen Beispielen (Kapitel 3.6) erreicht wurde, kann in dieser Reihe von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen nicht beobachtet werden. Eine Ursache für die mangelnde Stereoselektivität der heteroleptischen Komplexe und die geringen Unterschiede zwischen **15** und **190** könnte sein, dass die für die chirale Induktion essentielle N-H-Funktionalität nicht in der durch die Phthalimid-Gruppen gebildeten chiralen Tasche liegt, sondern auf der Seite der *tert*-Butyl-Gruppen, welche eine nahezu achirale Ligandensphäre bilden. Im NOESY Spektrum

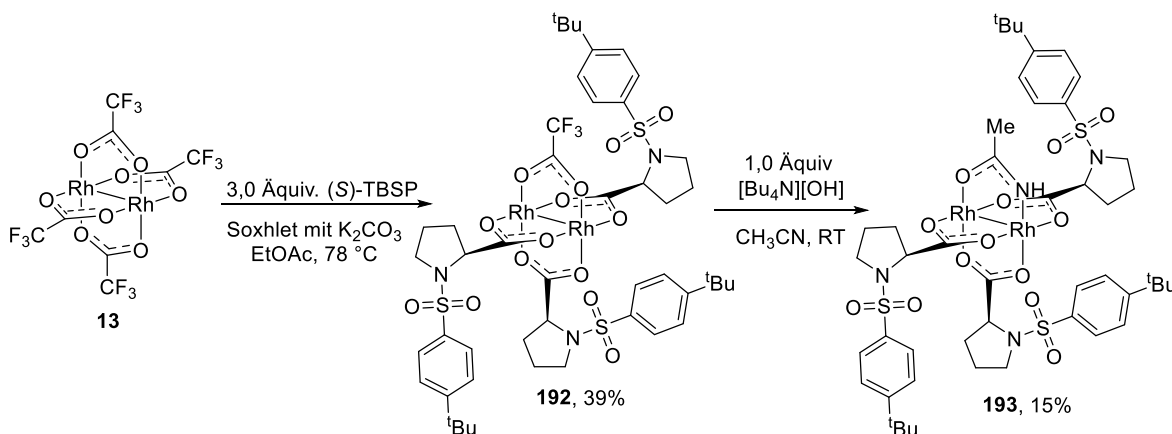
von **190** ist ein Kreuzpeak zwischen den Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe und dem N-H-Proton zu erkennen, der auf eine solche invertierte Struktur hinweist (Figure S8). Eine Orientierung der chiralen Ligandensphäre weg von der Amid N-H-Gruppe wäre eine mögliche Erklärung für die mangelnde Stereoselektivität, die in dieser Untersuchung mit heteroleptischen PTTL- und TCPTTL-Derivaten erreicht wurde. Aufgrund der ungünstigen Orientierung der Phthalimid-Gruppen sind Hashimotos PTTL-Ligand und Derivate davon wahrscheinlich ungeeignet, um als Ligand für stereoselektive heteroleptische Dirhodium(II)-Amidat-Katalysatoren verwendet zu werden.

Tabelle 19: Untersuchung der Dirhodiumkatalysatoren in der Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol mit Ethyl- α -trimethylzinn- α -diazoacetat (**56**).^[a]



#	[Rh]-Katalysator	<i>cis:trans</i> ^[b]	<i>ee</i> (<i>cis</i>) [%]	<i>ee</i> (<i>trans</i>) [%]
1	15	15: 85	n.b.	49
2	189	42:58	51	29
3	190	35:65	68	39
4	191	46:54	76	23

[a] Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5,0 Äquiv.), entsprechender Katalysator (1mol%), CH₂Cl₂, RT, 6 h. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts

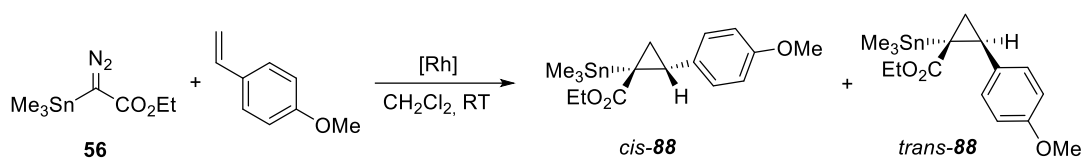


Schema 49: Darstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen mit TBSP-Liganden.

Analog zu den heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen mit PTTL-Liganden **189** und **190**, sind auch die heteroleptischen Komplexe **192** und **193** mit TBSP-Liganden durch unvollständigen Ligandenaustausch gefolgt von einem Trifluoressigsäure-Acetamidat-Austausch

zugänglich (Schema 49). In Testreaktionen mit diesen Katalysatoren konnte jedoch nur eine sehr geringe Diastereoselektivität und Enantioselektivität, sowie kein Unterschied zwischen Trifluoracetat-Komplex **192** und Amidat-Komplex **193** beobachtet werden (Tabelle 20). Grundsätzlich deuten diese ersten Ergebnisse darauf hin, dass die untersuchten heteroleptischen Komplexe mit TBSP-Liganden keine selektiven Katalysatoren für die asymmetrische Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen sind.

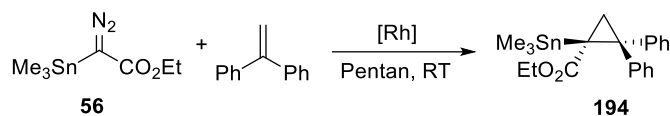
Tabelle 20: Untersuchung der Dirhodiumkatalysatoren in der Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol mit Ethyl- α -trimethylzinn- α -diazoacetat (**56**).^[a]



#	[Rh]-Katalysator	<i>cis:trans</i> ^[b]	<i>ee</i> (<i>cis</i>) [%]	<i>ee</i> (<i>trans</i>) [%]
1	192	57:43	51	29
2	193	59:41	68	39

[a] Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5,0 Äquiv.), entsprechender Katalysator (1 mol%), CH₂Cl₂, RT, 6 h. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts.

Die asymmetrische Cyclopropanierung von 1,1-Diphenylethylen und α -metallierten Diazoverbindungen konnte bisher mit heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen mit Cyclopropylcarboxylat-Liganden nicht realisiert werden (Kapitel 3.5). Die geringe Stereoselektivität in Cyclopropanierungen mit den heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexen mit PTTL- oder TBSP-Liganden deutet jedoch darauf hin, dass die chirale Tasche in diesen Komplexen größer ist. Daher wurde die Reaktion zwischen 1,1-Diphenylethylen und **56** in Gegenwart dieser Katalysatoren untersucht. Mit den heteroleptischen Komplexen **189** und **191** konnte dabei ein höherer *ee* erhalten werden, als mit dem homoleptischen Komplex **30**. Insgesamt betrachtet sind die erhaltenen Ausbeuten und die Selektivität jedoch zu gering um von großen synthetischem Nutzen zu sein, sodass die Reaktion nicht weiter untersucht wurde.

Tabelle 21: Untersuchung der Dirhodiumkatalysatoren in der Cyclopropanierung von Diphenylethylen mit Ethyl- α -trimethylzinn- α -diazoacetat (**56**).^[a]


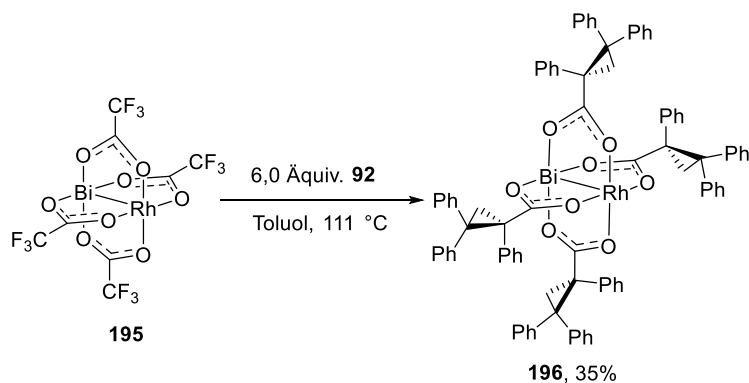
#	[Rh]-Katalysator	Ausbeute ^[b] [%]	ee [%]
1	189	20	70
2	191	58	75
3	193	29	4
4	$[\text{Rh}_2((\text{S})\text{-TCPPTL})_4]$ (30)	50	50

[a] Reaktionsbedingungen: Diphenylethylen (2,0 Äquiv.), entsprechender Katalysator (1mol%), CH_2Cl_2 , RT, 6 h. [b] Isolierte Ausbeute.

4.5. Heteroleptische Bismut-Rhodium-Amidat-Komplexe

Durch den formalen Austausch eines Rhodium-Atoms in Dirhodium(II)-Carboxylat-Komplexen mit einem Bismut-Atom lässt sich die Struktur der Schaufelrad-Komplexe und damit auch die damit verbundene Reaktivität und Selektivität beeinflussen.^[191-192] Grundsätzlich wird die Schaufelradstruktur in Bismut-Rhodium(II)-Komplexen durch das größere Bismut-Atom konisch, zum Rhodium-Atom hin, verengt. Hinzu kommt, dass am Bismut-Atom keine Carben-Bildung stattfinden kann. Durch diese zwei Faktoren sind Bismut-Rhodium(II)-Komplexe häufig selektivere Katalysatoren als die verwandten Dirhodium(II)-Komplexe.^[175, 183, 193]

Um zu überprüfen, wie sich diese Faktoren auf Bismut-Rhodium(II)-Komplexe mit TCP-CP-Liganden auswirken und ob auf diese Weise noch selektivere Katalysatoren für die asymmetrische Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen entwickelt werden können, wurden im Folgenden einige Bismut-Rhodium-Analoga der schon untersuchten Dirhodium(II)-Komplexe hergestellt. Zunächst wurde der homoleptische Komplex **196** ausgehend von $\text{BiRh}(\text{OTfa})_4$ (**195**)^[194] hergestellt (Schema 50). In der Kristallstruktur von **196** ist zu erkennen, dass dieser Komplex eine symmetrische $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Ligandenkonformation aufweist und die für Bismut-Rhodium(II)-Komplexe typische konische Verzerrung durch den größeren Atomradius des Bismuts aufweist (Abbildung 40).



Schema 50: Darstellung von $\text{BiRh}((R)\text{-TPCP})_4$ (**196**).

Die Darstellung der heteroleptischen Bismut-Rhodium(II)-Komplexe erfolgte analog zu den heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen (Schema 51). In siedendem Ethylacetat konnten selektiv drei der vier Trifluoressigs\u00e4ure-Liganden in **195** gegen TPCP-Liganden (**92**) ausgetauscht werden. Detaillierte Untersuchungen zu Bismut-Rhodium-Amidat-Komplexen haben gezeigt, dass \u00fcberbr\u00fcckende Amidat-Liganden so koordinieren, dass das O-Atom an das oxophilere Bismut gebunden ist und das N-Atom an das Rhodium-Atom.^[194] Daher ist davon auszugehen, dass auch im heteroleptischen Komplex **196** die Koordinationschemie analog ist, was essentiell f\u00fcr die Ausbildung einer inter-Ligand Wasserstoffbr\u00fcckenbindung w\u00e4re.

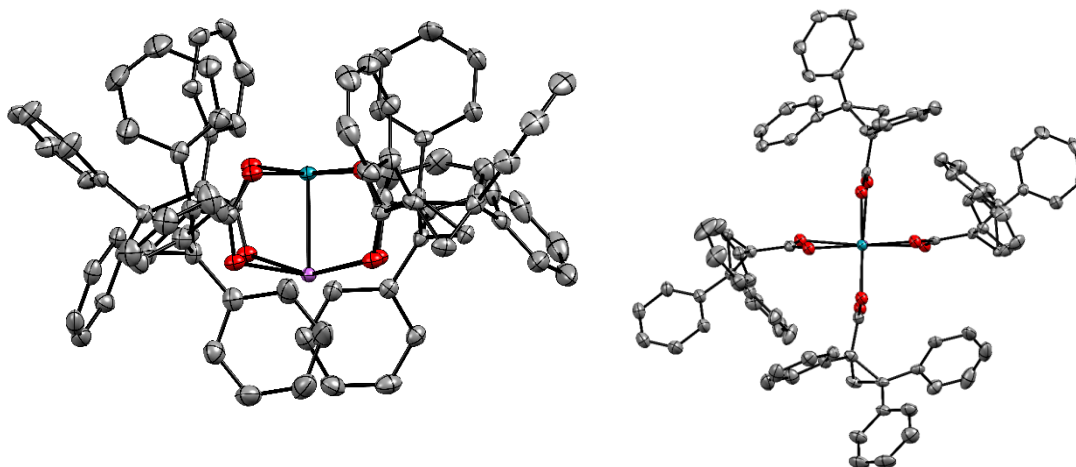
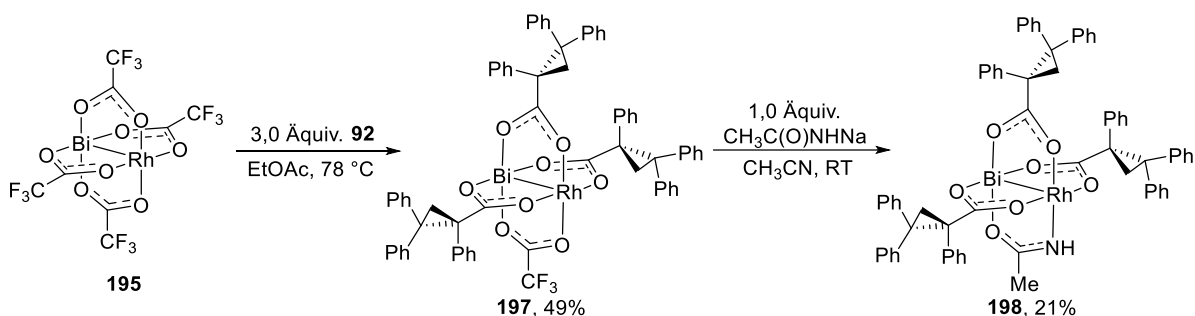


Abbildung 40: Einkristallstruktur von **196**. L\u00f6sungsmittelmolek\u00fclen, axial-koordinierte THF-Molek\u00fclen und H-Atome wurden zur besseren \u00dcbersichtlichkeit weggelassen.



Schema 51: Darstellung der heteroleptischen Bismut-Rhodium(II)-Komplexe **197** und **198**.

Die erhaltenen Bismut-Rhodium(II)-Komplexe wurden anschließend als Katalysatoren in der Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol mit **56** eingesetzt. Dabei konnte in keinem Fall das gewünschte Produkt erhalten werden. Für den homoleptischen Komplex **196** war die mangelnde katalytische Aktivität nicht überraschend, da der analoge homoleptische Dirhodium(II)-Komplex auch kein geeigneter Katalysator für diese Reaktion ist. Der Grund für die mangelnde Reaktivität der heteroleptischen Bismut-Rhodium(II)-Komplexe **197** und **198** ist jedoch nicht eindeutig geklärt. Sowohl die durch den Metalloliganden veränderten elektronischen Eigenschaften des Rhodium-Zentrums, wie auch die Form der chiralen Tasche könnten mögliche Ursachen sein. Auch in heteroleptischen Bismut-Rhodium(II)-Komplexen ist davon auszugehen, dass die chirale Tasche durch die für Bismut-Rhodium(II)-Komplexe übliche konische Form gestaucht wird und dadurch insgesamt zu eng für α -metallierte Diazoverbindungen werden könnte.

4.6. Substratabhängige Diastereoselektivität in der Cyclopropanierung mit α -silylierten Diazonitrilen

Nicht nur Diazoacetate wie EDA (**4**) lassen sich in α -Position silylieren, sondern auch Diazoacetonitril (**42**).^[195] Auf diese Weise sind Diazonitrile mit unterschiedlichen Silyl-Substituenten zugänglich (Abbildung 41). Vor allem die TIPS-substituierte Verbindung **201** zeichnet sich durch eine hohe Stabilität gegenüber hydrolytischer Zersetzung aus und kann durch Säulenchromatographie isoliert werden.

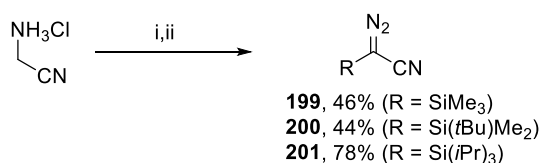


Abbildung 41: Silylierung von Diazoacetonitril. Reaktionsbedingungen: i) 1,60 Äquiv. NaNO₂, 2 mol% H₂SO₄, H₂O, CH₂Cl₂, H₂O, 0 °C; ii) 1,60 Äquiv. DIPEA, 1,50 Äquiv. R₂R₂SiOTf, CH₂Cl₂, -78 °C - RT.

Da die Stammverbindung Diazoacetonitril (**42**) in reiner Form explosiv ist,^[196] wurden **200** und **201** mittels DSC untersucht, um die Risiken einer thermischen Zersetzung besser einschätzen zu können. Die DSC-Analyse ergab jedoch, dass beide Verbindungen mit Zersetzungstemperaturen von $T_{\text{mit}}(\mathbf{200}) = 118\text{ °C}$ und $T_{\text{mit}}(\mathbf{201}) = 125\text{ °C}$ thermisch stabil sind (Figure S1 und Figure S2), was sicherlich auf den stabilisierenden Effekt der Silyl-Substituenten zurückzuführen ist.

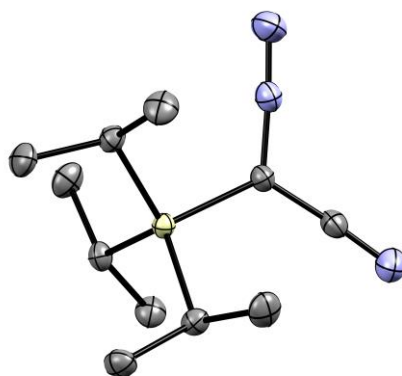
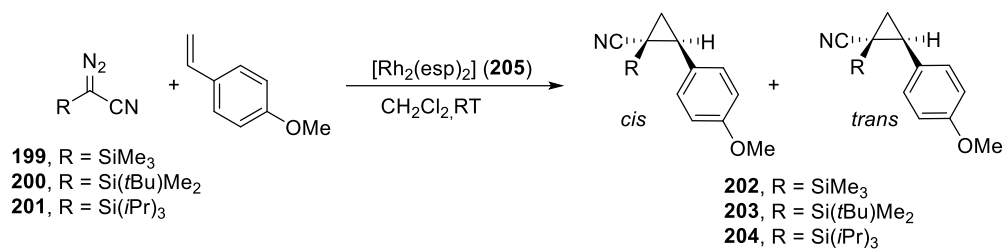


Abbildung 42: Einkristallstruktur von **201**. H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

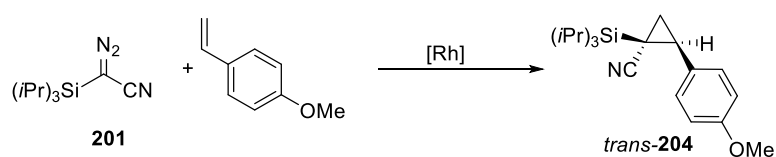
In der Kristallstruktur von **201** ist zu erkennen, dass die sterisch anspruchsvolle Silyl-Gruppe das Diazokohlenstoff-Atom von einer Seite stark abschirmt, während die lineare Nitrilgruppe nur einen geringen sterischen Einfluss ausübt (Abbildung 42). In einer [2+1]-Cycloaddition mit aus **201** gebildeten Carbenen wäre demnach zu erwarten, dass ein Olefin von der Seite der Nitrilgruppe angreift und selektiv das *trans*-Diastereomer des Cyclopropan gebildet werden würde. Diese Hypothese konnte in der Cyclopropanierung der Diazonitrile **199-201**, bestätigt werden (Tabelle 22). Mit steigendem sterischen Einfluss der Silyl-Gruppe wird bevorzugt das *trans*-Cyclopropan gebildet. Mit **201**, welches eine sterisch anspruchsvolle Triisopropylsilyl-Gruppe trägt, wird selektiv nur das *trans*-Diastereomer gebildet.

Tabelle 22: Diastereoselektive Cyclopropanierung mit α -silylierten Diazonitrilen.^[a]


#	Ausgangsverbindung	R	Produkt	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^[b]
1	199	SiMe ₃	202	4:1
2	200	Si(<i>t</i> Bu)Me ₂	203	6:1
3	201	Si(<i>i</i> Pr) ₃	204	>20:1

[a] Reaktionsbedingungen: *p*-Methoxystyrol (5,00 Äquiv.), [Rh₂(esp)₂] (**205**) (1 mol%), CH₂Cl₂, RT. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. Die Zuordnung der relativen Stereochemie wurde mittels NOESY-NMR vorgenommen.

Da mit dem sterisch nur wenig anspruchsvollen Katalysator [Rh₂(esp)₂] (**205**) in der Cyclopropanierung mit **201** bereits eine exzellente *trans*-Diastereoselektivität erreicht wird, wurde im Folgenden untersucht, ob diese Cyclopropanierung mit chiralen Dirhodium(II)-Katalysatoren sowohl enantio- als auch diastereoselektiv verläuft (Tabelle 23).

Tabelle 23: Katalysator-Screening für die asymmetrische Cyclopropanierung mit **201**.^[a]


#	[Rh]-Katalysator	Lösungsmittel	Ausbeute	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^[b]	<i>ee</i> [%]
1	205	CH ₂ Cl ₂	67 ^[c]	>20:1	-
2	(<i>S</i>)- 85	CH ₂ Cl ₂	33 ^[c]	>20:1	5
3	189	CH ₂ Cl ₂	14 ^[c]	>20:1	25
4	15	CH ₂ Cl ₂	16 ^[c]	18:1	69
5	84	CH ₂ Cl ₂	28 ^[c]	11:1	70
6	15	Pentan	54 ^[c]	>20:1	79
7	(<i>R</i>)- 83	Pentan	68 ^[d]	>20:1	-75
8	89	Pentan	16 ^[d]	>20:1	40
9	82	Pentan	45 ^[d]	>20:1	72
10	206	Pentan	32 ^[d]	>20:1	81
11	207	Pentan	40 ^[d]	8:1	77
12	84	Pentan	78 ^[d]	>20:1	84
13	87	Pentan	0 ^[e]	-	-
14	98	CH ₂ Cl ₂	0 ^[e]	-	-
15	98	Pentan	0 ^[e]	-	-

[a] Reaktionsbedingungen: 1 mol% [Rh]-Katalysator, RT, 6 h. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR. [c] Isolierte Ausbeute. [d] NMR-Ausbeute bestimmt mittels Mesitylen als internem Standard. [e] Kein Umsatz der Diazoverbindung beobachtet.

Die Untersuchung unterschiedlicher chiraler Dirhodium(II)-Katalysatoren in der asymmetrischen Cyclopropanierung mit **201** zeigte, dass vor allem Hashimotos [Rh₂((*S*)-PTTL)₄] (**15**) und Derivate davon das gewünschte Cyclopropan in exzellenter Diastereoselektivität und guter Enantioselektivität ergeben (Tabelle 23). Diese Beobachtung stimmt mit bisherigen Studien zur Cyclopropanierung mit Diazonitrilen gut überein. Davies *et al.* erreichten in der Cyclopropanierung der strukturell verwandten Verbindung α -Diazonitril α -phenylacetonitril mit [Rh₂((*S*)-PTAD)₄] (**83**) bis zu 90 % *ee*.^[197] Der Bismut-Rhodium-Komplex **87**, mit dem in Literaturbeispielen eine deutlich erhöhte Enantioselektivität im Vergleich zum homologen Dirhodium(II)-Komplex **15** in der Cyclopropanierung mit Donor-Akzeptor Diazoverbindungen erreicht wurde, war nicht in der Lage die Diazoverbindung **201**

zu zersetzen.^[175] Ebenso ineffektiv war Katalysator **98**, mit dem gute Ergebnisse in der Cyclopropanierung der stannylierten Diazoverbindung **56** erreicht wurden (Kapitel 3). Die besten Ergebnisse in der Cyclopropanierung des α -silylierten Diazonitrils **201** wurden mit Katalysatoren erhalten, die eine sterisch stark abgeschirmte chirale Tasche haben (Abbildung 43). Die beste Stereoselektivität wurde mit Komplex-**84** erreicht (Tabelle 23, Eintrag 7). Die Besonderheit von **84** ist, dass die *tert*-Butyl-substituierten Phthalimid-Gruppen die lokale Symmetrie der Liganden reduzieren, was sich auf die Form der chiralen Tasche auswirkt und **84** zu einem sehr guten Katalysator in asymmetrischen Cyclopropanierungen macht.^[67] Die mit **84** erreichte Enantioselektivität bei der Darstellung von **204** von 84 % *ee* ließ sich jedoch weder durch einen Wechsel des Lösungsmittels noch durch Verringerung der Temperatur steigern. Alles in allem konnte gezeigt werden, dass die durch Silylierung von Diazoacetonitril (**42**) erhaltene Diazoverbindung **201** thermisch stabil und unempfindlich gegenüber Hydrolyse ist und in Cyclopropanierungen mit *p*-Methoxystyrol selektiv das *trans*-Cyclopropan ergibt. Für eine hoch enantioselektive Reaktion wäre allerdings wahrscheinlich die Entwicklung neuer Katalysatoren notwendig.

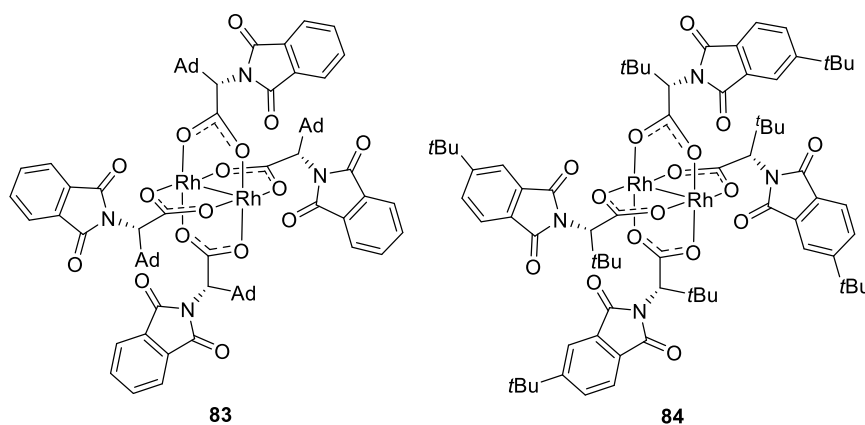


Abbildung 43: Dirhodium(II)-Komplexe mit chiralen Phthalimid-Aminosäure-Derivaten als Liganden.

4.7. Fazit

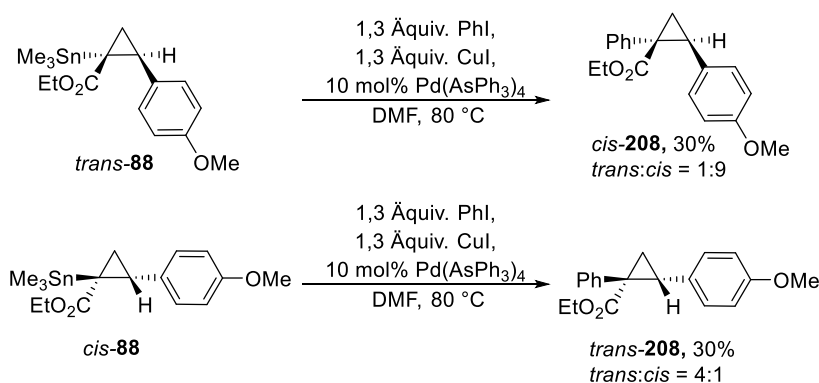
Zunächst wurde die Herstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexen verbessert, indem die Reihenfolge der Ligandenkoordination invertiert wurde. In der verbesserten Synthese wird ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) in einer Stufe ein dreifacher Ligandenaustausch durchgeführt, welcher die gewünschten heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe je nach Ligand mit Ausbeuten von 12 % (**179**) bis 65 % (**98**) ergibt. Die erste Katalysatorgeneration (**98**) ermöglicht eine hohe Enantioselektivität jedoch keine Diastereoselektivität. Dies wurde durch die Entwicklung von neuen enantio- und diastereoselektiven Katalysatoren behoben. Als Grundlage zur Weiterentwicklung der Dirhodium(II)-Komplexe dienten mittels DFT berechnete Strukturen des reaktiven Carben-Intermediates **112** sowie der zu den verschiedenen Isomeren führenden Übergangszustände der Cyclopropanierungsreaktion. Durch Analyse der Übergangszustände konnte zunächst eine zweite Generation an Dirhodium(II)-Katalysatoren entwickelt werden, welche in *para*-Position des α -Phenyl-Rings des TPCP-Liganden substituiert ist. Die beste *trans*-Selektivität wurde mit dem Triisopropylsilyl-substituierten Komplex **133** erreicht. Cyclopropanierungen mit **133** zeichnen sich durch eine exzellente Enantio- und Diastereoselektivität aus. Die Anwendungsbreite der Cyclopropanierung mit Diazoverbindung **56** mit **133** wurde durch eine Vielzahl von unterschiedlichen Olefin-Substraten unter Beweis gestellt.

Durch Modifikationen des Amidat-Liganden bzw. an den 3,5-Positionen des α -Phenyl-Rings des TPCP-Liganden konnte eine dritte Katalysatorgeneration entwickelt werden, mit der in Cyclopropanierungen von α -metallierten Diazoverbindungen bevorzugt das *cis*-Diastereomer erhalten wird. Mit dem heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplex **180** konnte in Cyclopropanierungen von **56** mit einer Reihe von Styrol-Derivaten ein *cis:trans* Verhältnis von bis zu 9:1 (**100**) erreicht werden. Die *cis*-selektive Cyclopropanierung weist jedoch alles in allem eine geringere Diastereoselektivität sowie einen deutlich eingeschränkten Substratumfang im Vergleich zur *trans*-selektiven Cyclopropanierung auf. Dennoch konnte gezeigt werden, dass durch die geschickte Wahl des Dirhodium(II)-Katalysators eine katalysator kontrollierte, diastereodivergente Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen möglich ist. Darüber hinaus betonen die in diesem Kapitel durchgeführten Studien den Nutzen der Kombination von theoretischen und experimentellen Untersuchungen in der Entwicklung neuer Katalysatoren .

5. Folgechemie der Cyclopropylstannane

5.1. Stereoretentive Stille-Migita-Kupplung von Cyclopropylstannanen

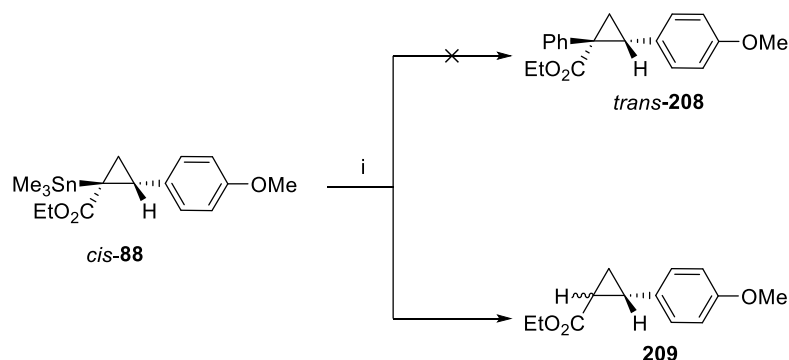
Der enantioselektive Aufbau von Molekülen mit quartären Kohlenstoff-Stereozentren ist eine große Herausforderung in der organischen Chemie.^[198-200] Die Folgechemie und besonders die Knüpfung von neuen C-C-Bindungen der durch die Cyclopropanierung mit α -stannylierten Diazoverbindungen erhaltenen Cyclopropylstannane ist daher von besonderem Interesse. Wie bereits in Kapitel 1.7 vorgestellt, sind Cyclopropylstannane potentiell wertvolle Substrate für eine Vielzahl von nachgelagerten Funktionalisierungen.^[149] In diesem Zusammenhang wurde zunächst die Kreuzkupplung der tertiären Cyclopropylstannane untersucht. Für die ersten Versuche wurde der von Farina *et al.* entwickelte Katalysator $[\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_4]$ verwendet.^[201] Im Gegensatz zu klassischen Palladium-Triphenylphosphin-Komplexen kann durch die Verwendung von Triphenylarsin-Liganden der Transmetallierungsschritt in der Stille-Migita-Kreuzkupplung deutlich beschleunigt werden, wie Farina und Krishnan zeigen konnten.^[202] Mit einem ähnlichen katalytischen System gelang auch Markó *et al.* die Kreuzkupplung von sekundären Cyclopropylstannanen.^[203] In ersten Experimenten konnte jedoch nach der Zugabe von $[\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_4]$ zu einer Mischung von Cyclopropylstannan **88** und Iodbenzol auch in siedendem DMF keine Reaktion beobachtet werden. Erst durch die Zugabe stöchiometrischer Mengen an Kupfer(I)iodid zu der Reaktionsmischung konnte das gewünschte Kreuzkupplungsprodukt erhalten werden (Schema 52). Ausgehend von der Konfiguration des Startmaterials wird ein jeweils unterschiedliches Diastereomergemisch des Kreuzkupplungsproduktes **208** gebildet. Wird diastereomerenreines *trans*-**88** als Startmaterial verwendet, so erhält man das Produkt **208** mit einem *trans:cis* Verhältnis von 9:1. Ausgehend von diastereomerenreinem *cis*-**88** wird **208** mit einem *trans:cis* Verhältnis von 1:4 erhalten. Dies bedeutet, dass die Stereochemie der Ausgangsverbindung bestimmt, welches Diastereomer als Hauptkomponente im Produkt enthalten ist. Da aber in beiden Fällen beide Diastereomere von **208** gebildet werden, ist davon auszugehen, dass zumindest teilweise eine Epimerisierung während der Kreuzkupplung auftritt.



Schema 52: Stille-Migita Kupplung von *cis-88* und *trans-88*

Da unter den gew\u00e4hlten Reaktionsbedingungen zwei Transmetallierungsschritte stattfinden k\u00f6nnen (Sn zu Cu und Cu zu Pd), ist der genaue Mechanismus der Epimerisierung nur schwierig aufzukl\u00e4ren.^[157, 204-205] Eine m\u00f6gliche Ursache der Epimerisierung w\u00e4re eine Tautomerie der Organokupferspezies zwischen C- und O-metallierten Spezies. Es kann auch davon ausgegangen werden, dass der Zinn-Kupfer-Austausch reversibel ist,^[206] sodass im dynamischen Gleichgewicht eine Epimerisierung des Stereozentrums stattfinden kann. Mehrere unterschiedliche Ans\u00e4tze wurden bereits entwickelt, um diesen Transmetallierungsschritt zu verbessern und das chemische Gleichgewicht der Transmetallierung auf die Seite der Organokupferspezies zu verlagern. Eine M\u00f6glichkeit dazu ist die Verwendung eines gro\u00dfen \u00dcberschusses von CuCl zusammen mit LiCl.^[207] Eine andere M\u00f6glichkeit ist die bei der Transmetallierung des Stannans von Sn auf Cu gebildete Sn-Spezies an der R\u00fcckreaktion zu hindern und aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Beispielsweise zeigen die durch die Verwendung von [CuTc] statt Kupferhalogeniden bei der Transmetallierung entstehenden Zinn-carboxylate eine geringere Neigung zur R\u00fcckreaktion zu den jeweiligen Ausgangsverbindungen.^[205, 208] Durch die Zugabe von sogenannten „Scavengern“ k\u00f6nnen die gebildete Zinn-Spezies abgefangen werden und aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Beispiele daf\u00fcr sind CsF oder TBAF, welche schwerl\u00f6sliche Zinnfluoride des Typs R₃SnF bilden;^[209] auch Phosphinate wie [Ph₂PO₂][NBu₄]^[210] eignen sich daf\u00fcr. Ein vielseitiges Protokoll f\u00fcr die Durchf\u00fchrung von Stille-Migita Kreuzkupplungen wurde von F\u00fcrstner *et al.* entwickelt und basiert auf der Kombination von [CuTc] und [Ph₂PO₂][NBu₄].^[206]

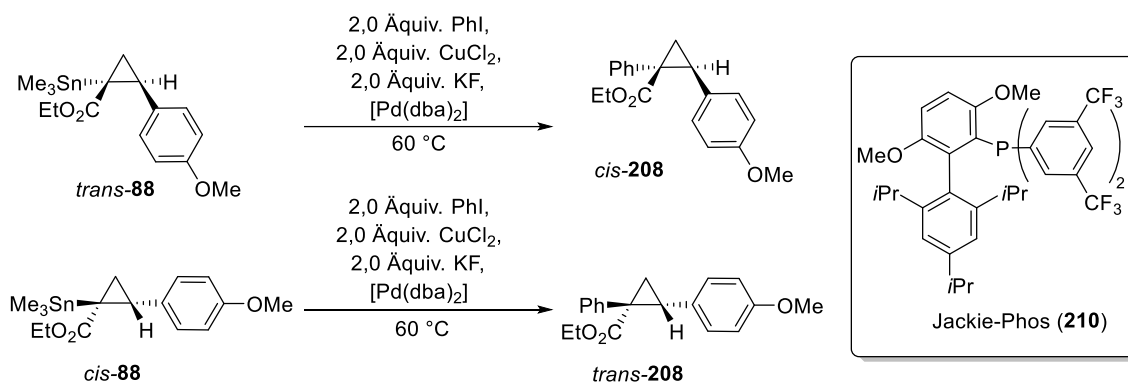
Im Folgenden wurde daher versucht, die beiden Transmetallierungsschritte zu beschleunigen um eine Epimerisierung der Substrate einzuschr\u00e4nken. Bei Zugabe von CsF zu den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde jedoch das gew\u00fcnschte Kreuzkupplungsprodukt nicht erhalten. Das Hauptprodukt der Reaktion mit CsF war das protodestannylierte und epimerisierte Cyclopropan **209**.



Schema 53: Protodestannylierung als Nebenreaktion der Stille-Migita-Kreuzkupplung. i) 1,3 Äquiv. PhI, 1,3 Äquiv. CuI, 1,0 Äquiv. CsF, 10 mol% [Pd(AsPh₃)₄], DMF, 80 °C.

Auch unter den von Fürstner *et al.* entwickelten Bedingungen wurde hauptsächlich das protodestannylierte Cyclopropan **209** erhalten. Der genaue Ursprung des Protons in dieser unerwünschten Nebenreaktion konnte nicht geklärt werden, da auch unter rigoros inerten Bedingungen die Protodestannylierung nicht verhindert werden konnte. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass in der untersuchten Reaktion durch die Zugabe von reaktiven Zinn-„Scavengern“ das Protodestannylierungsprodukt anstelle des Kreuzkupplungsprodukts bevorzugt gebildet wird.

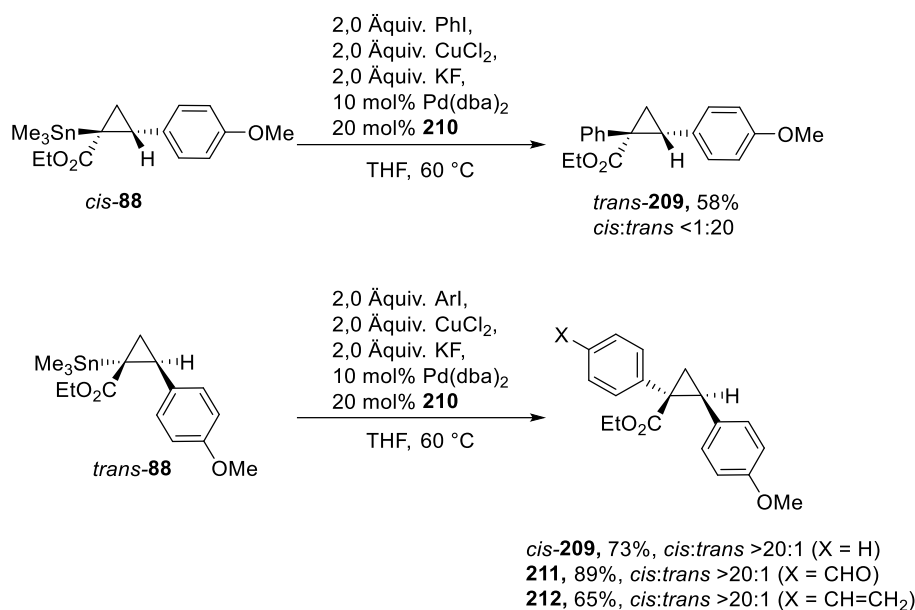
Ein von Biscoe *et al.* entwickeltes Protokoll zur Kupplung von Azastannatranen basiert auf dem Ansatz, die Transmetallierung durch die Verwendung von KF als mildem Zinn-„Scavenger“ zu erleichtern. Zusätzlich verwendeten Biscoe *et al.* sterisch anspruchsvolle und elektronenarme Phosphinliganden wie „Jackie-Phos“ (**210**), die die Transmetallierung von Cu auf Pd vereinfachen sollen. Mit diesen veränderten Bedingungen konnte das *cis*-Cyclopropan **88** stereoretentiv unter Verwendung von 25 mol% [Pd(dba)₂] umgesetzt werden (Tabelle 24, Eintrag 1). Bei verringerter Katalysatorladung wurde jedoch die bereits beschriebenen Epimerisierung beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Organokupferspezies epimerisiert, falls die Transmetallierung auf den Palladium-Katalysator nicht möglich ist bzw. zu langsam erfolgt. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen ließ sich die unerwünschte Epimerisierung jedoch auch bei 10 mol% Katalysatorladung unterdrücken (Tabelle 24, Einträge 7 u. 8). Der Schlüssel zum Erfolg dazu war ein Wechsel des Lösungsmittels von DMF zu THF.

Tabelle 24: Untersuchung der Reaktionsbedingungen in der Stille-Migita-Kreuzkupplung von **88** mit PhI nach einem modifizierten Protokoll von Biscoe *et al.*^{[211][a]}


#	Ausgangsverbindung	Lösungsmittel	Katalysatorladung [mol%]	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^[b]
1	<i>cis</i> - 88	DMF	25	>20:1
2	<i>cis</i> - 88	DMF	10	55:45
3	<i>trans</i> - 88	DMF	20	3:97 ^[c]
4	<i>trans</i> - 88	DMF	10	15:85
5	<i>trans</i> - 88	CH ₃ CN	10	4:96 ^[c]
6	<i>trans</i> - 88	Toluol	10	- ^[d]
7	<i>trans</i> - 88	THF	10	<1:20
8	<i>cis</i> - 88	THF	10	>20:1

[a] Reaktionsbedingungen: Pd(dba)₂, **210** (2.0 Äquiv./Äquiv. Pd), KF (2.0 Äquiv), CuCl₂ (2.0 Äquiv), PhI (2,0 Äquiv.) 60 °C, 6-18 h. [b] *trans*:*cis*-Verhältnis bestimmt mittels ¹H-NMR. [c] Bestimmt mittels GC-MS. [d] Keine Produktbildung.

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen konnte sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Cyclopropan **208** unter Aufrechterhaltung aller Stereozentren (stereoretentiv) mit PhI umgesetzt werden. Auch die Cyclopropane **211** und **212** wurden erhalten, welche eine Aldehyd-Funktionalität oder ein Olefin enthalten, die nicht mit einem reaktiven Carben-Intermediat der Cyclopropanierung kompatibel wären (Schema 54).



Schema 54: Substratumfang der Stille-Migita-Kupplung von Cyclopropylstannanen.

Die Beispiele **211** und **212** zeigen, dass durch die Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindung und darauffolgende Kreuzkupplung der entstandenen Cyclopropylstannane sonst nicht oder allenfalls schwer zugängliche Cyclopropane dargestellt werden können. Durch eine Erweiterung des Substratumfanges würde ausgehend von dieser Reaktion eine umfangreiche Bibliothek von chiralen Cyclopropanen zugänglich sein. Arbeiten dazu werden momentan in der Arbeitsgruppe Fürstner durchgeführt.

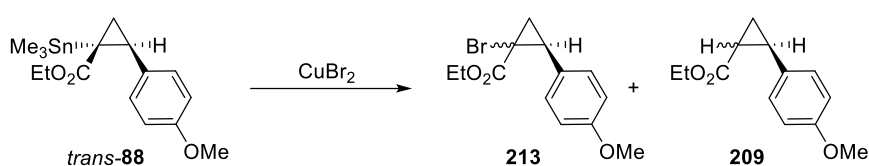
5.2. Zinn-Halogen-Austausch von Cyclopropylstannanen

Der Schlüsselschritt der oben beschriebenen Kreuzkupplung ist die Transmetallierung eines Cyclopropylstannanes auf Cu und dann auf Pd. Die dabei intermediär gebildete Cyclopropyl-Kupfer-Spezies könnte jedoch auch für andere chemische Transformationen wie beispielsweise Halogenierungen genutzt werden, um Zugang zu Halocyclopropanen zu erhalten, die auf direktem Weg nur schwierig aus den instabilen α -Halodiazo-Verbindungen^[113-114] zugänglich sind.^[212-214] Studien zum Zinn-Brom-Austausch von Kashin *et al.* legen nahe, dass CuBr₂ ein geeignetes Reagenz für diese Transformation sein könnte.^[215]

Erste Experimente zum Zinn-Brom-Austausch ausgehend von *trans*-**88** und CuBr₂ zeigten, dass bei dieser Reaktion wiederum die Protodestannylierung des Cyclopropylstannanes eine relevante Nebenreaktion ist. Zudem konnte unter den initial getesteten Reaktionsbedingungen kein vollständiger Umsatz der Ausgangsverbindung **88** erreicht werden. Auch bei dem Zinn-Brom-Austausch scheinen Zinn-„Scavenger“ zwar den Umsatz der Ausgangsverbindung zu

erhöhen, sie führen jedoch auch zu einem beachtlichen Anteil des Protodestannylierungsprodukts **209** (Tabelle 25, Einträge 2-5). Letztendlich zeigte sich, dass der Zinn-Brom-Austausch in polar-aprotischen Lösungsmitteln zu vollständigem Umsatz der Ausgangsverbindung führt. Bei erhöhter Temperatur verläuft die Reaktion wesentlich schneller und es wird weniger protodestannyliertes Nebenprodukt gebildet (Tabelle 25, Einträge 8-13). Das beste Ergebnis wurde in DMSO bei 120 °C erreicht (Tabelle 25, Eintrag 13). Das Verhältnis von gewünschtem bromiertem Produkt **213** zu protodestannyliertem Nebenprodukt beträgt unter diesen Bedingungen 9:1.

Tabelle 25: Untersuchung der Reaktionsbedingungen zum Zinn-Brom-Austausch mit CuBr₂.

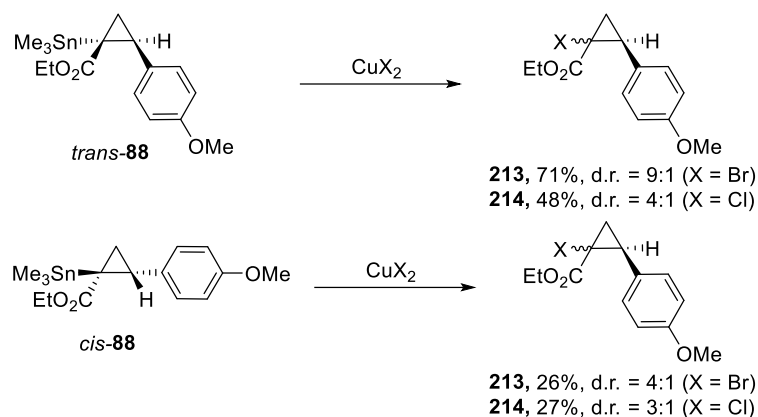


#	Äquiv. CuBr ₂	Lösungsmittel	T [°C]	Additiv	t [h]	88 : 213 : 209 ^[a]
1	1,0	THF	RT	-	24	54:18:28
2	3,0	THF	RT	2,6-Lutidine	12	43:21:35
3	3,0	THF	RT	KF	12	22:12:66
4	3,0	THF	RT	K ₂ CO ₃	12	35:21:44
5	3,0	DMF	RT	[Ph ₂ PO ₂][Bu ₄ N]	12	0:38:62
6	3,0	DMF	RT	-	12	0:43:57
7	3,0	CH ₃ CN	RT	-	12	0:36:64
8	3,0	DMF	80	-	0,5	0:57:43
9	6,0	DMF	120	-	0,25	0:80:20
10	6,0	DMF	120	TMEDA	0,25	0:60:40
11	7,0	DMF	140	-	0,2	0:75:25
12	6,0	NMP	120	-	0,25	0:80:20
13	6,0	DMSO	120	-	0,25	0:90:10

[a] bestimmt mittels GC-MS.

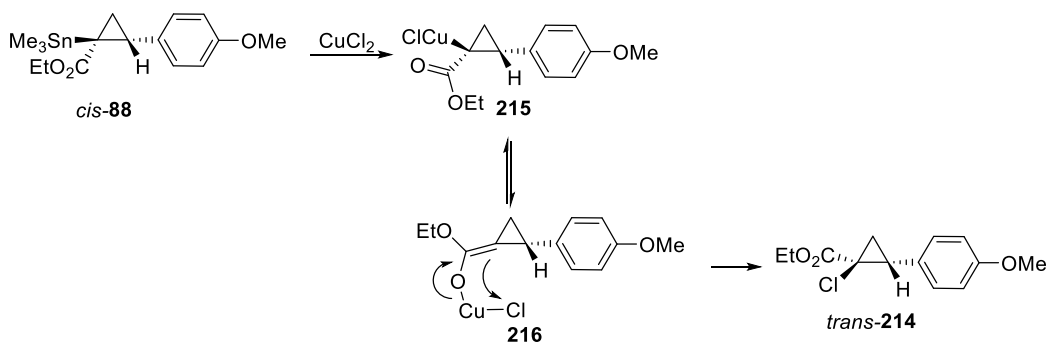
Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurde der Zinn-Brom-Austausch mit *trans*-**88** und CuBr₂ durchgeführt und das gewünschte Bromcyclopropan **213** in 71 % Ausbeute mit einem Diastereomerenverhältnis von 9:1 erhalten. Eine Zuordnung der einzelnen Diastereomere über NOESY-NMR war in diesem Fall nicht eindeutig möglich. Unter Verwendung von CuCl₂

statt CuBr_2 konnte ebenfalls das entsprechende Chlorcyclopropan **214** erhalten werden, wenn auch mit geringerer Ausbeute und Diastereoselektivität (Schema 55).



Schema 55: Zinn-Halogen-Austausch.

Um die Stereochemie dieser Reaktion besser zu verstehen, wurde im Folgenden *cis-88* jeweils mit CuBr_2 und CuCl_2 umgesetzt (Schema 55). Die Ausbeuten der Reaktion waren signifikant geringer als in der Reaktion des *trans*-Diastereomers und interessanterweise wurde bevorzugt das gleiche Diastereomer des Produkts gebildet. Dies legt nahe, dass der Zinn-Halogen austausch nicht stereoretentiv verläuft, sondern das thermodynamisch stabilere Diastereomer bevorzugt gebildet wird; in diesem Fall wäre dies das *trans*-Diastereomer. Diese Beobachtung erlaubt Rückschlüsse auf den Mechanismus des Zinn-Halogen-Austauschs. Bei einer Tautomerie zwischen einer Cyclopropyl-Kupfer-Spezies (**215**) und dem Kupfer-Enolat **216** würde das Cyclopropyl-Stereozentrum planarisieren und eine Halogenierung wäre dann von der sterisch weniger abgeschirmten Seite bevorzugt, was den beobachteten Überschuss des *trans*-Diastereomers erklärt (Schema 56). Weitere Folgereaktionen werden in der Arbeitsgruppe Fürstner zurzeit untersucht.



Schema 56: Möglicher Mechanismus der Epimerisierung beim Zinn-Halogen-Austausch

5.3. Fazit

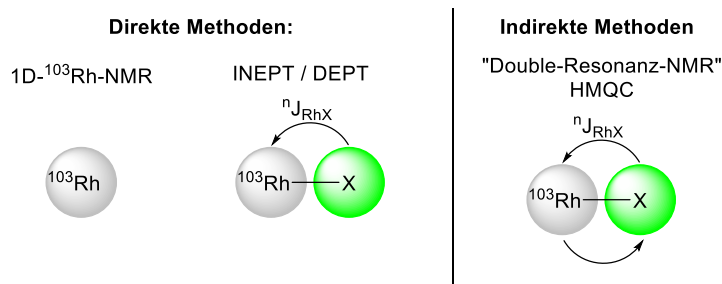
Eine stereoretentive Stille-Kupplung von Cyclopropylstannanen wurde entwickelt, die das erste Beispiel der Bildung eines quartären Stereozentrums mittels der Stille-Kupplung ermöglichte. Sowohl *cis*- als auch *trans*-Cyclopropylstannane sind geeignete Substrate für diese Reaktion. Cyclopropane mit funktionellen Gruppen, die nicht mit der klassischen Carben-Cyclopropanierung kompatibel wären, sind auf diesem Weg zugänglich. Die untersuchten Cyclopropylstannane sind auch geeignete Substrate für einen Zinn-Halogen-Austausch mit Kupfer(II)-Halogeniden. Dieser verläuft im Gegensatz zu der Stille-Kupplung jedoch nicht stereoretentiv.

6. Triple Resonanz-NMR-Spektroskopie zur Detektion der chemischen Verschiebung von ^{103}Rh

6.1. ^{103}Rh -NMR-Spektroskopie

Bemerkung: Die NMR-Messungen, die Entwicklung und Anwendung der entsprechenden Pulssequenzen und Teile der Interpretation in diesem Kapitel wurden von Dr. Markus Leutzsch durchgeführt. Die Berechnungen der Abschirmungstensoren verdanke ich Dr. Giovanni Bistoni und Prof. Alexander Auer.

Trotz der hohen Sensitivität der chemischen Verschiebung von ^{103}Rh -Kernen auf ihre chemische Umgebung, welche ^{103}Rh -NMR prinzipiell zu einem sehr interessanten Werkzeug in der metallorganischen Chemie macht, existieren nur wenige Beispiele für die Anwendung der ^{103}Rh -NMR-Spektroskopie. Die Gründe dafür sind das sehr geringe gyromagnetische Verhältnis, sowie oft unverhältnismäßig lange Relaxationszeiten. Die relative Empfindlichkeit von ^{103}Rh im Vergleich zu ^1H beträgt nur $3,1 \cdot 10^{-5}$.^[216] Aufgrund der Schwierigkeit, ^{103}Rh -NMR-Spektren zu messen, wird ^{103}Rh zu den sogenannten Cinderella-Nuklei gezählt.^[217] Die aktuell besten Methoden, um diese Nachteile zu umgehen, sind NMR-Experimente bei denen die Magnetisierung durch einen INEP-Transfer (*In*sensitive *N*uclei *E*nhanced by *P*olarisation) von einem gut zu detektierenden Kern X wie ^1H , ^{13}C , ^{19}F oder ^{31}P auf ^{103}Rh übertragen wird, oder indirekte Methoden wie HMQC (*H*eteronuclear *M*ultiple *Q*uantum *C*oherence).^[216, 218] Der offensichtliche Nachteil dieser Methoden ist, dass eine indirekte Spin-Spin-Kopplung $^nJ_{\text{RhX}}$ zwischen dem gut zu detektierenden Kern X und ^{103}Rh vorhanden sein muss (Schema 57), wodurch der Einsatzbereich stark eingeschränkt ist.



Schema 57: Aktuelle direkte und indirekte Methoden zur Bestimmung der ^{103}Rh chemischen Verschiebung. $n = 1, 2, 3$; $X = ^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}$.

6.2. ^{103}Rh -NMR-Spektroskopie von Dirhodium(II)-Schaufelrad-Komplexen

^{103}Rh -NMR-Spektroskopie ist prinzipiell hervorragend geeignet, um durch die chemische Verschiebung der ^{103}Rh -Metallzentren die elektronischen Einflüsse der Ligandensphäre in verschiedenen Dirhodium(II)-Komplexen zu untersuchen. Daher wurde im Folgenden versucht die chemische Verschiebung verschiedener Dirhodium(II)-Schaufelrad-Komplexe zu analysieren. Über die chemische Verschiebung ließen sich theoretisch die Einflüsse der axialen- und äquatorialen Liganden auf das Metallzentrum besser verstehen sowie Unterschiede zwischen Bismut-Rhodium- und Dirhodium-Komplexen untersuchen. Dies ist von besonderem Interesse für eine Vielzahl der in dieser Arbeit gezeigten heteroleptischen Komplexe, in denen beispielsweise die Koordinationsphäre der zwei Rhodium-Zentren unterschiedlich ist. Eine genaue Untersuchung der chemischen Verschiebung von ^{103}Rh in diesen Komplexen kann nicht nur helfen, die aktuellen Katalysatoren sowie die damit zusammenhängenden Reaktionsmechanismen zu analysieren, sondern ist auch für die Entwicklung neuer Katalysatoren von entscheidender Bedeutung.

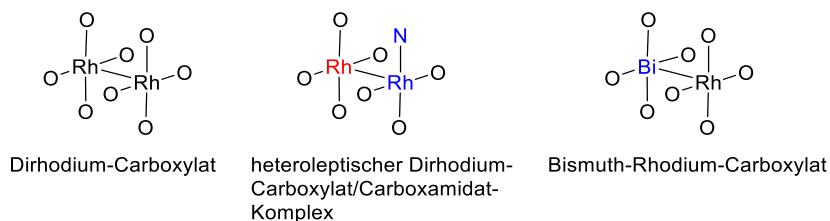


Abbildung 44: Unterschiedliche Koordinationsphären von Rhodium-Carben-Transfer-Katalysatoren.

Die Schwierigkeit dieses Unterfangens liegt darin, dass die Mehrheit der katalytisch aktiven Dirhodium(II)-Komplexe keinen leicht zu detektierenden Kern besitzt, der mit dem ^{103}Rh -Kern koppelt. In früheren Literaturbeispielen wurde dieses Problem gelöst, indem gut zu detektierende axiale Liganden wie Phosphite^[219] oder Phosphine^[220-222] zu den Schaufelradkomplexen gegeben wurden, um auf diese Weise eine Detektion von ^{103}Rh über HMQC-Experimente zu ermöglichen. In einigen seltenen Beispielen wurden auch eindimensionale Messungen durchgeführt,^[223] was jedoch aufgrund der oben genannten Nachteile nur in Ausnahmefällen praktikabel ist.

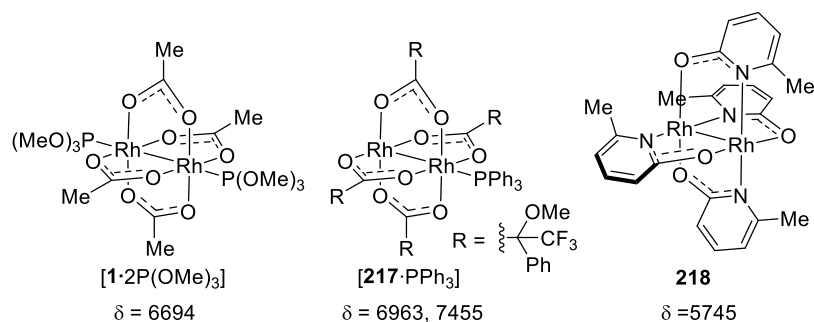


Abbildung 45: Literaturbeispiele für chemische Verschiebungen von ^{103}Rh in Dirhodium(II)-Schaufelradkomplexen. **[1·2P(OMe)₃]**^[219] in CD_2Cl_2 , **[217·PPh₃]**^[220] in CD_2Cl_2 , **218**^[223] in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Außerdem sind die so gemessenen Daten jedoch für ein besseres Verständnis der Reaktivität der Schaufelradkomplexe nur bedingt geeignet. Einerseits sind die P-Addukte nicht katalytisch relevant und unterscheiden sich in ihrer Reaktivität teils deutlich von den katalytisch aktiven Spezies. Andererseits bilden viele Komplexe wie das häufig verwendete $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) gar keine Phosphor-Addukte.

6.3. ^1H - ^{103}Rh -HMQC-NMR

Da HMQC-Experimente bereits erfolgreich dazu genutzt wurden, um die chemische Verschiebung von ^{103}Rh -Kernen in verschiedenen Komplexen zu bestimmen, wurde dieser Ansatz näher untersucht. Als Ausgangspunkt diente dazu der einfachste Schaufelrad-Komplex $[\text{Rh}_2(\text{HCO}_2)_4]$ (**219**, Abbildung 46). Schon im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Rh}_2(\text{HCO}_2)_4]$ (**219**) ist die $^3J_{\text{HRh}}$ Kopplung von 4,73 Hz zu erkennen. Mittels eines ^1H - ^{103}Rh -HMQC-Experimentes lässt sich auch die chemische Verschiebung der Rhodium-Kerne von 7422 ppm bestimmen. Der Formiat-Komplex **219** stellt jedoch eine Ausnahme dar, da er als einziger homoleptischer Dirhodiumcarboxylat-Komplex Protonen an den Carboxylat-Kohlenstoff-Atomen besitzt, welche eine Kopplung zu den Rhodium-Kernen aufweisen. Schon im homologen $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) ist keine analoge 4J -Kopplung zwischen den Methyl-Protonen und Rhodium-Atomen zu erkennen. Auch in den Addukten von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) mit Phosphinen (Ph_2PMe , PhPMe_2) oder Aminen (NEt_3 , PhNMe_2 , Chinuclidin, *N*-Methylimidazol) ist keine $^3J_{\text{HRh}}$ -Kopplung zu den entsprechenden Protonen der axialen Liganden zu beobachten.

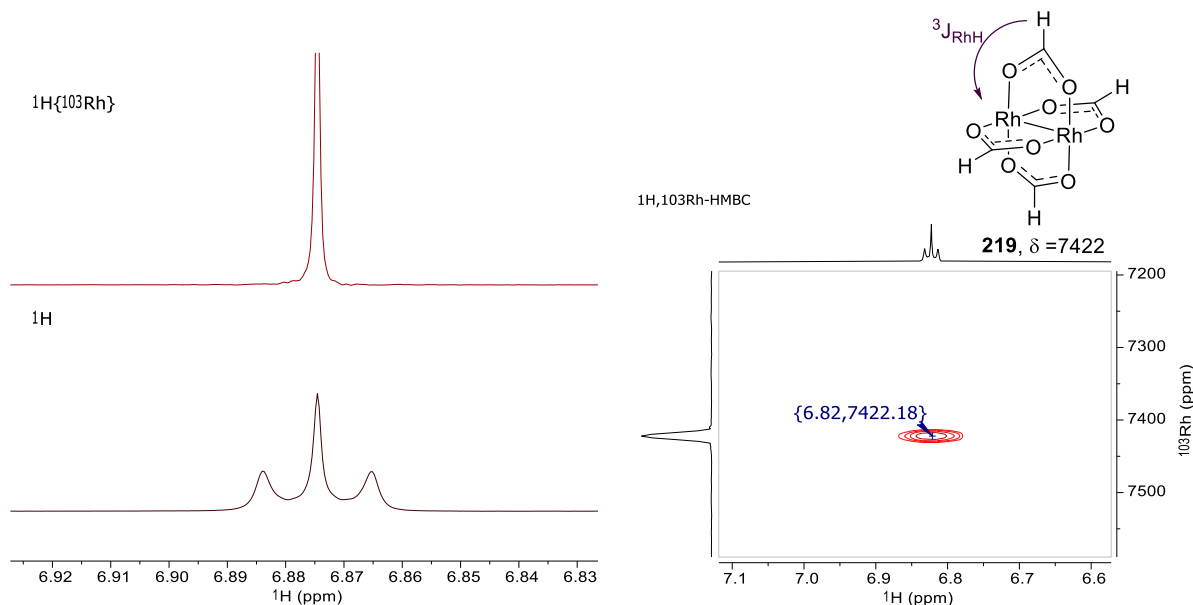


Abbildung 46: Links: Auszug aus dem ^1H -Spektrum von **219** in CD_3CN mit und ohne ^{103}Rh Entkopplung. Rechts: ^1H - ^{103}Rh -HMBC von **219** in CD_3CN .

6.4. Entwicklung eines Triple-Resonanz- $^1\text{H}(^{13}\text{C})^{103}\text{Rh}$ -NMR-Experiments

Ausschlaggebend für die folgenden erfolgreichen Messungen war die Entwicklung eines Triple-Resonanz-NMR-Experiments durch Dr. Markus Leutzsch basierend auf einer Pulssequenz von Mobley *et al.*, welche ursprünglich für $^1\text{H}(^{119}\text{Sn})^{183}\text{W}$ -NMR-Experimente entwickelt worden war.^[224] Für die ersten Tests der Pulssequenz wurde $\text{Rh}(\text{acac})_3$ (**220**) verwendet, da dies die von der IUPAC empfohlene Referenzsubstanz für ^{103}Rh -NMR ist.^[225] Von dieser Verbindung wurde bisher angenommen, dass die chemische Verschiebung nur durch ein direktes, eindimensionales ^{103}Rh -Experiment bestimmt werden kann.^[226] Untersuchungen von Dr. Markus Leutzsch konnten jedoch die $^2J_{\text{CRh}}$ Kupplung zwischen den Carbonyl-Kohlenstoff-Atomen und dem Rhodium-Atom zeigen. Mittels des Triple-Resonanz- $^1\text{H}(^{13}\text{C})$ - ^{103}Rh -Experiments konnte die ^{103}Rh chemische Verschiebung von $\text{Rh}(\text{acac})_3$ (**220**) schnell und einfach bestimmt werden. Dazu wurde die Magnetisierung der Protonen auf das Carbonyl- ^{13}C übertragen und dann auf den ^{103}Rh -Kern. Die Detektion erfolgte nach Rückübertragung der Magnetisierung auf die Protonen (Abbildung 47).

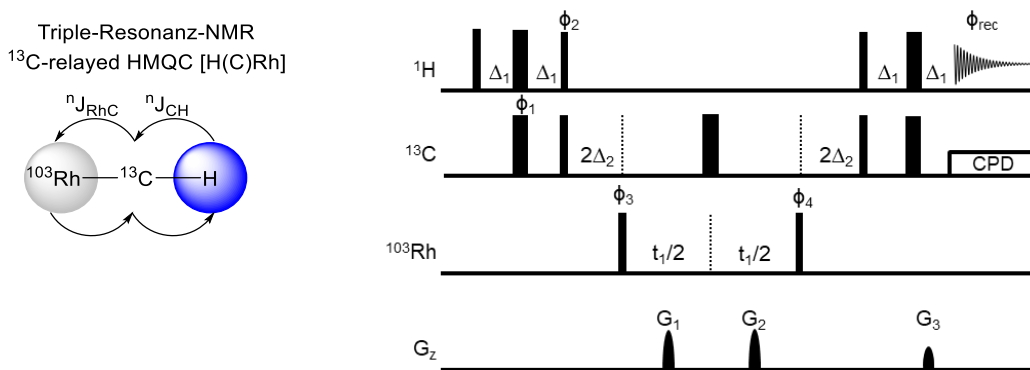


Abbildung 47: Links: Schema des Triple Resonanz H(C)Rh-NMR Experiments. Rechts: H(C)Rh Puls Sequenz: $\Delta_1=1/(2^*J_{\text{CH}})$, $\Delta_2=1/(4^*J_{\text{CRh}})$. Pulse ohne definierte Phase: x; $\phi_1 = x, x, x, x, -x, -x, -x, -x$; $\phi_2 = y$; $\phi_3 = x, -x$; $\phi_4 = x, x, -x, -x$; $\phi_{\text{rec}} = x, -x, -x, x$; Bei konzentrierten Probenlösungen: $G_1=75\%$ $G_2=32\%$ $G_3=14.2\%$, Bei verdünnten Probenlösungen: $G_1=G_2=80\%$ $G_3=5.1\%$; $g_{\text{max}}=51.3\text{ G/cm}$.

Im VT-Triple-Resonanz-Experiment ist eine starke Temperaturabhängigkeit der ^{103}Rh chemischen Verschiebung von $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$ (**220**) erkennbar. Dadurch disqualifiziert sich $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$ (**220**) als NMR-Standard. Im Folgenden wird stattdessen immer der in der Literatur übliche willkürliche Referenzwert $\Xi = 3.16\text{ MHz}$ verwendet. Um das Triple-Resonanz-Experiment auf Dirhodium(II)-Schaufelradkomplexe wie $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) anwenden zu können, musste es so modifiziert werden, dass die Magnetisierung im zweiten Schritt auf zwei Rhodium-Atome transferiert werden kann. Dafür könnten theoretisch sowohl die $^3J_{\text{CRh}}$ -Kopplung des Methyl-Kohlenstoffs als auch die $^2J_{\text{CRh}}$ -Kopplung des Carboxylat-Kohlenstoffs verwendet werden. Beide Kopplungen sind im ^{13}C Spektrum von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) in CD_3CN erkennbar. Erstere beträgt: $^3J_{\text{CRh}} = 1.65\text{ Hz}$, letztere $^2J_{\text{CRh}} = 0.75\text{ Hz}$ (Abbildung 48).

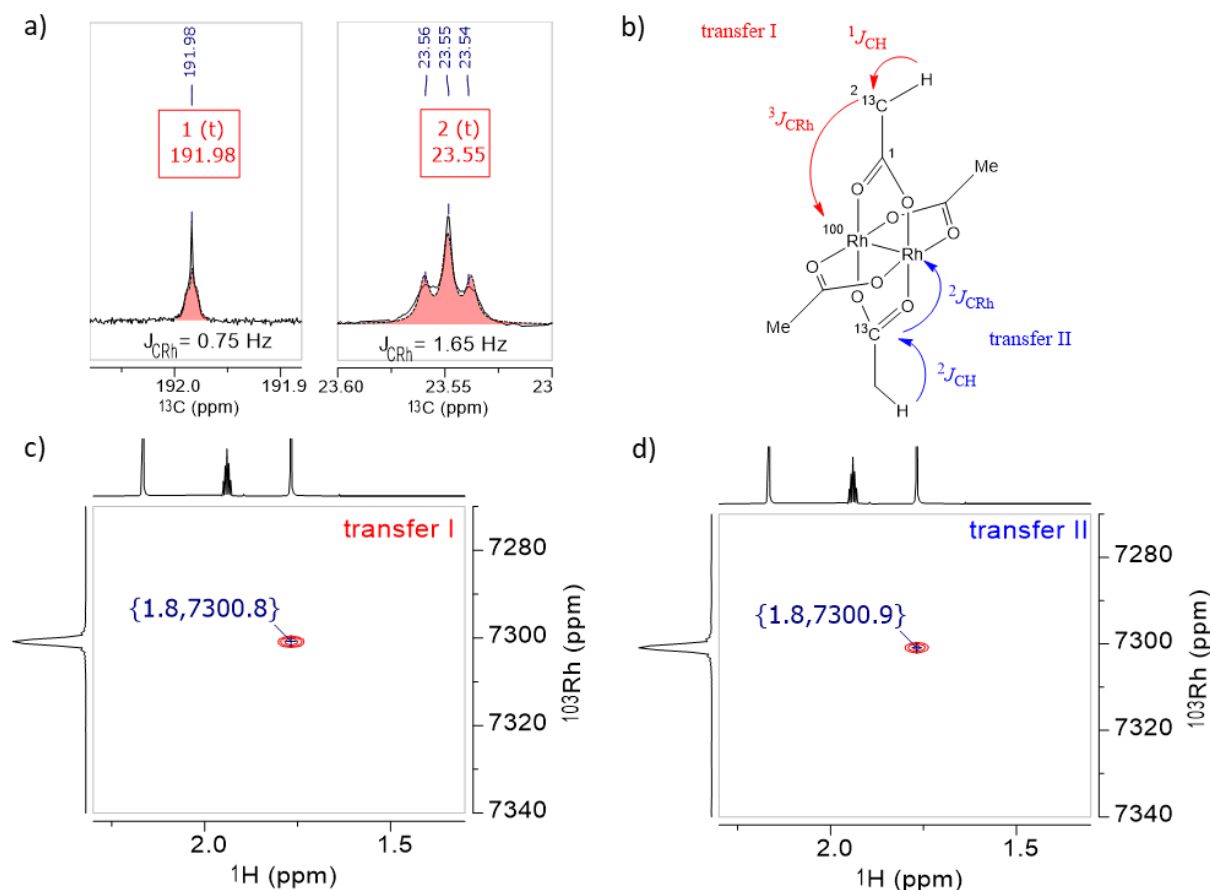
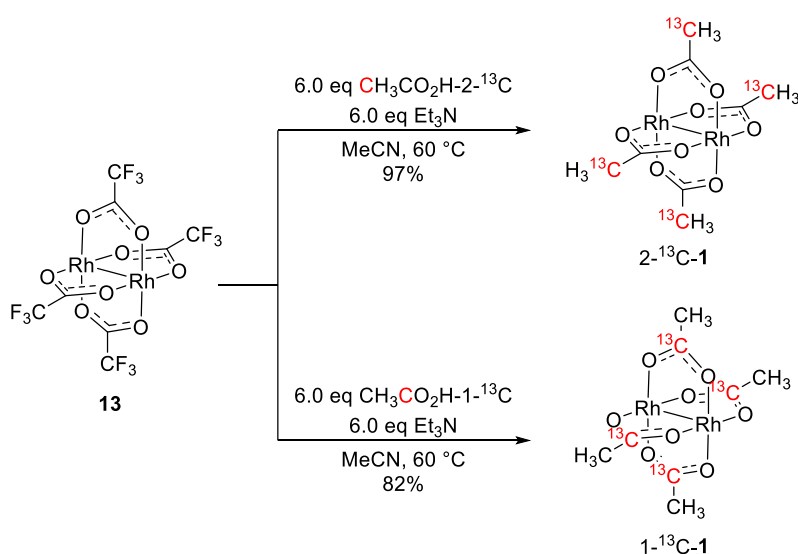


Abbildung 48: a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) in CD_3CN ; b) Mögliche Wege zum Magnetisierungstransfer in Dirhodium(II)-Schaufelradkomplexen. H(C)Rh-Spektren einer 15 mM Lösung von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) in CD_3CN via Magnetisierungstransfer I (c) oder II (d) (298 K, $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16\%$).

Für die weitere Optimierung des Triple-Resonanz-Experiments mit $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) wurden zunächst jeweils Verbindungen hergestellt, bei denen die Carboxylat- bzw. Methyl-Kohlenstoff-Atome isotopenmarkiert sind (siehe Kapitel 6.5). Mit $[1\text{-}^{13}\text{C}\text{-Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**- ^{13}C -**1**) und $[2\text{-}^{13}\text{C}\text{-Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**2**- ^{13}C -**1**) wurde der Magnetisierungstransfer von ^{13}C auf ^{103}Rh optimiert; auf dieser Grundlage konnten anschließend Triple-Resonanz-Spektren von unmarkiertem (natürliche Häufigkeit aller Isotope) $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) gemessen werden. Für beide Übertragungswege wurden exzellente Spektren mit 10-15 mM Lösungen von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) in CD_3CN in unter 15 min erhalten und zusätzlich auch VT-Messungen durchgeführt, die für $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) wie bei $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$ (**220**) eine starke Temperaturabhängigkeit der ^{103}Rh chemische Verschiebung zeigen.

6.5. Herstellung von ^{13}C -isotopenmarkiertem $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$

Die klassische Methode zur Herstellung von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) ist die Umsetzung von $[\text{RhCl}_3]$ (**221**) mit NaOAc in einer Essigsäure/Ethanol-Mischung. Für die Herstellung von isotopenmarkiertem $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) ist diese Methode jedoch nicht ideal, da eine große Menge an isotopenmarkierter Essigsäure verwendet werden müsste. Eine Methode bei der die gesamte eingesetzte Essigsäure zum Produkt reagiert und nicht als Lösungsmittel dient, wäre deutlich besser geeignet. Neben $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) wird in einigen Fällen auch $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) als Ausgangsverbindung für die Synthese von Dirhodium(II)-Schaufelradkomplexen verwendet.^[80] Bei Zugabe von Acetat sollte der Trifluoracetat-Ligand ausgetauscht werden und der thermodynamisch stabilere Komplex, d. h. der Komplex mit stärker koordinierenden Liganden gebildet werden. Das dabei freiwerdende Trifluoracetat (OTfa^-) ist nur eine schwache Base und sollte leicht aus der Reaktionsmischung zu entfernen sein. Um diese Hypothese zu testen, wurde $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) mit aus sechs Äquivalenten 2- ^{13}C -Essigsäure und Triethylamin *in situ* gebildetem Triethylammonium-2- ^{13}C -acetat in Acetonitril bei 60 °C umgesetzt und das gewünschte $[2\text{-}^{13}\text{C}\text{-Rh}_2(\text{OAc})_4]$ ($2\text{-}^{13}\text{C}\text{-1}$) in 97 % Ausbeute erhalten. Analog ist auch das 1- ^{13}C -Isotop ($1\text{-}^{13}\text{C}\text{-1}$) in 82 % Ausbeute zugänglich (Schema 58).



Schema 58: Darstellung von isotopenmarkiertem $2\text{-}^{13}\text{C}\text{-Rh}_2(\text{OAc})_4$ ($2\text{-}^{13}\text{C}\text{-1}$) und $1\text{-}^{13}\text{C}\text{-Rh}_2(\text{OAc})_4$ ($1\text{-}^{13}\text{C}\text{-1}$).

6.6. Einflüsse des axialen Liganden auf die ^{103}Rh chemische Verschiebung

In den NMR-Messungen von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) in CD_3CN , sind die axialen Koordinationstellen des Dirhodium(II)-Komplexes mit kinetisch labilen CD_3CN -Liganden besetzt.^[227] Der Einfluss des axialen Liganden lässt sich demnach am einfachsten durch einen Wechsel des Lösungsmittels der NMR-Probe untersuchen. Ein Wechsel von CD_3CN zu $[\text{D}_8]$ -THF und $[\text{D}_6]$ -Aceton führt zu höheren chemischen Verschiebungen (Tieffeldverschiebung, Abbildung 49). Dies bedeutet, dass der ^{103}Rh -Kern weniger stark abgeschirmt wird, wodurch sich ableiten lässt, dass $[\text{D}_8]$ -THF und $[\text{D}_6]$ -Aceton schwächere Donor-Liganden als CD_3CN sind. Erstaunlicherweise konnte in D_2O und CD_3OH , trotz der guten Löslichkeit von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**), kein ^{103}Rh Signal detektiert werden. Mögliche Ursachen dafür könnten Signalverbreiterungen oder Relaxationseffekte sein. Neben Lösungsmitteln können, wie in Kapitel 6.3 gezeigt, auch Phosphine als axiale Liganden verwendet werden. Die ^{103}Rh chemische Verschiebung des 1:1-Addukts aus Triphenylphosphin und $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) in CD_2Cl_2 beträgt 7005 ppm. Interessanterweise wurde nur ein Signal detektiert obwohl im 1:1-Addukt nur ein Rhodium-Atom an den Phosphin-Liganden gebunden ist und damit die beiden Rhodium-Atome des Komplexes chemisch inäquivalent sind. Es ist daher nicht auszuschließen, dass ein schneller Austausch stattfindet und ein gemitteltes Signal gemessen wird. In der Probe des 1:2-Addukts konnte kein ^{103}Rh -Signal detektiert werden, obwohl das 1:2-Addukt aus $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) und Triphenylphosphin eine stabile Spezies bildet.^[228] Unabhängig von dieser Problematik zeigt das deutlich hochfeld-verschobene Signal, dass in der untersuchten Reihe das Phosphin der stärkste axiale Donor-Ligand ist.ⁱⁱⁱ

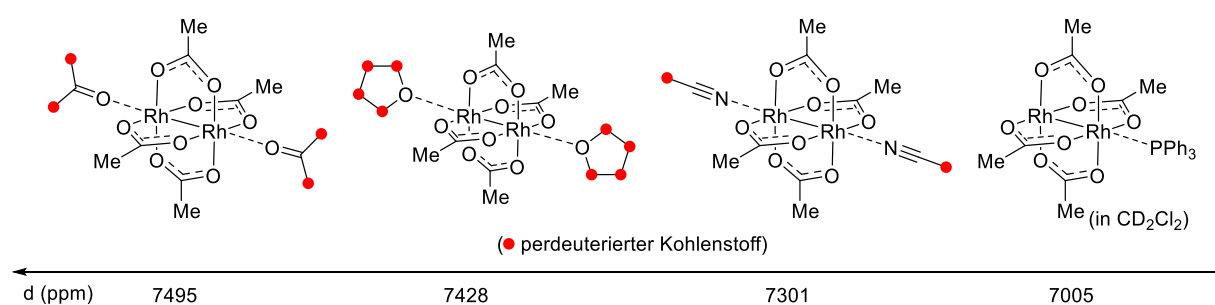


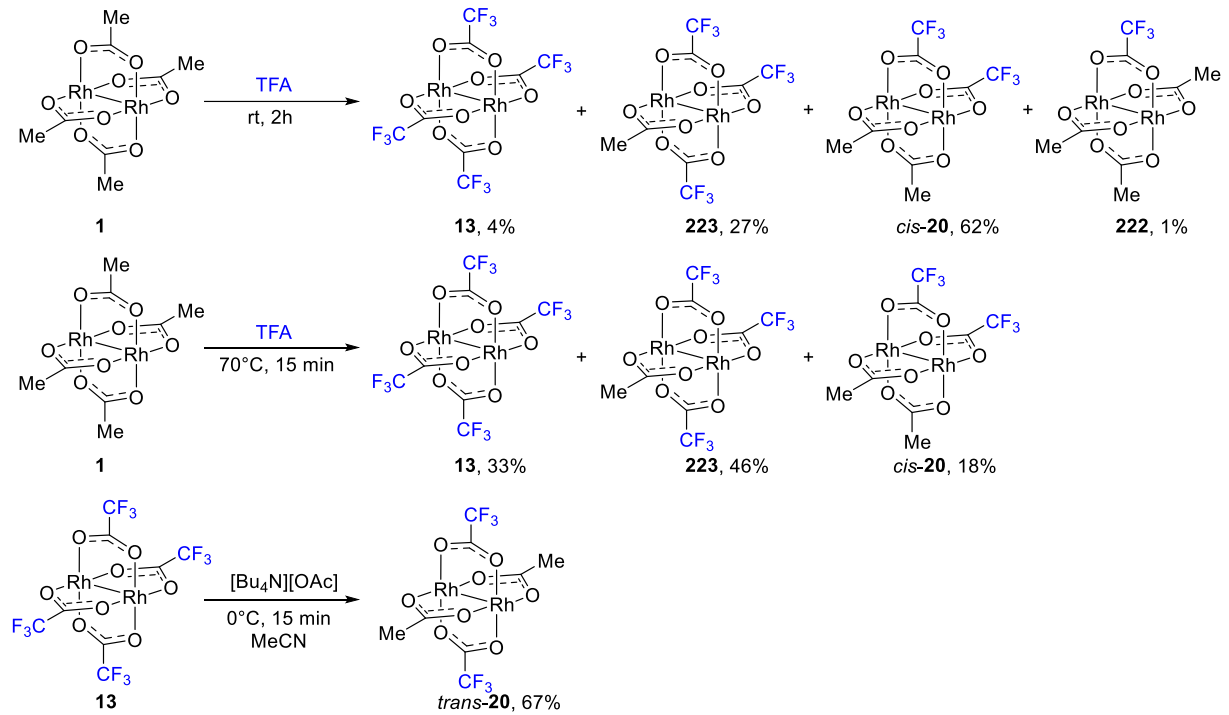
Abbildung 49: ^{103}Rh chemische Verschiebung von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) mit unterschiedlichen axialen Liganden (298 K, $\epsilon(^{103}\text{Rh}) = 3,16\%$).

ⁱⁱⁱ Diese Studie erlaubt zum ersten Mal den Einfluss des axialen Liganden auf den Rhodium-Kern zu untersuchen und im weiten Bereich zwischen 7005 ppm bis 7495 ppm zu betrachten. Frühere Untersuchungen, in denen das ^{19}F -Signal von $[\text{Rh}_2(\text{OTf})_4]$ (**1**) gemessen wurden, zeigten nur eine Veränderung von ($\Delta\delta = 0.2$ ppm) bei der axialen Koordination eines Amins, obwohl auch ^{19}F -NMR einen weiten Bereich mit chemischen Verschiebungen von mehreren hundert ppm abdeckt.^[229]

6.7. Einflüsse des äquatorialen Liganden auf die ^{103}Rh chemische Verschiebung

6.7.1. Heteroleptische Dirhodium(II)-Acetat/Trifluoracetat-Komplexe

Um die Einflüsse der äquatorialen Liganden systematisch zu untersuchen, wurden zunächst alle möglichen heteroleptischen Dirhodium(II)-Acetat/Trifluoracetat-Komplexe hergestellt (Schema 59). *cis*- und *trans*- $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{OTfa})_2]$ (**20**) wurden nach der Methode von Corey *et al.* erhalten. $[\text{Rh}_2(\text{OAc})(\text{OTfa})_3]$ (**223**) konnte durch Erhitzen von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) in Trifluoressigsäure mit 46 % Ausbeute als Hauptkomponente dargestellt werden. $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{OTfa})]$ (**222**) wurde nur als Nebenkomponente bei der Darstellung von *cis*-**20** erhalten. Die so zugänglichen heteroleptischen Komplexe wurden mit der Triple-Resonanz NMR-Methode untersucht und die ^{103}Rh chemische Verschiebung gemessen (Abbildung 50). Dabei fällt zunächst auf, dass die ^{103}Rh chemische Verschiebung mit zunehmender Anzahl F-Atome im Komplex zunimmt (Tiefeldverschiebung). Von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) zu $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) ändert sich die ^{103}Rh chemische Verschiebung um 382 ppm. Diese Beobachtung stimmt gut mit der intuitiven Vorstellung überein, nach der elektronegative F-Atome in den Liganden Elektronendichte aus dem Kern des Metallkomplexes in die Peripherie der Liganden ziehen und so die Rh-Kerne entschirmen. Diese Erklärung liefert jedoch keine Begründung warum sich die ^{103}Rh chemische Verschiebung von *cis*-**20** und *trans*-**20** um immerhin 23 ppm unterscheiden, obwohl beide Isomere jeweils sechs F-Atome enthalten. Bei einer genaueren Betrachtung der Ergebnisse unter der Berücksichtigung der pK_A -Werte der freien, protonierten Liganden fällt auf, dass die ^{103}Rh chemische Verschiebung linear zum durchschnittlichen pK_A -Wert aller vier Liganden ist (Abbildung 51).



Schema 59: Darstellung aller möglichen heteroleptischen Dirhodium(II)-Acetat/Trifluoressigsäure-Komplexe.

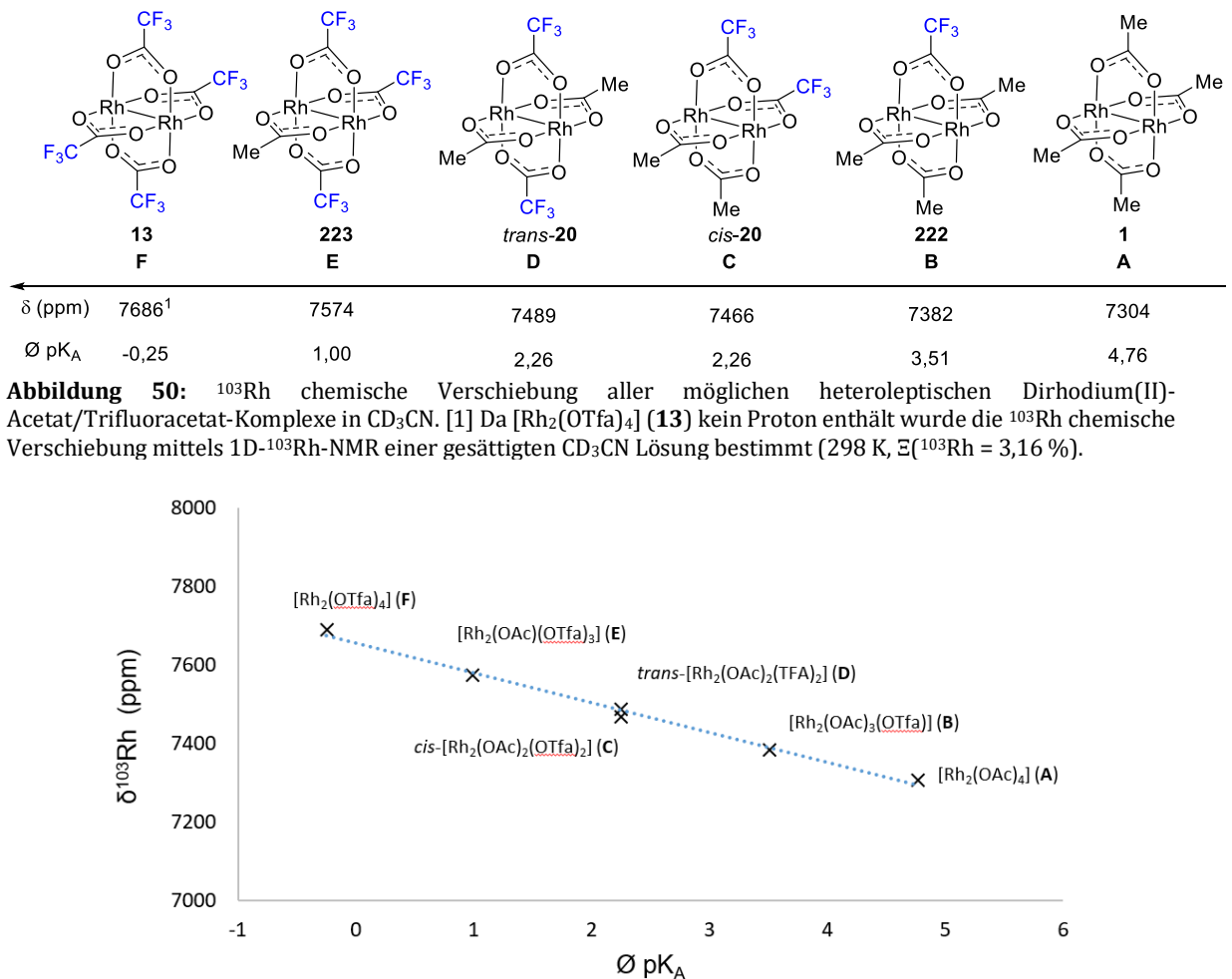


Abbildung 50: ^{103}Rh chemische Verschiebung aller möglichen heteroleptischen Dirhodium(II)-Acetat/Trifluoressigsäure-Komplexe in CD_3CN . [1] Da $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) kein Proton enthält wurde die ^{103}Rh chemische Verschiebung mittels 1D- ^{103}Rh -NMR einer gesättigten CD_3CN Lösung bestimmt (298 K, $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16\%$).

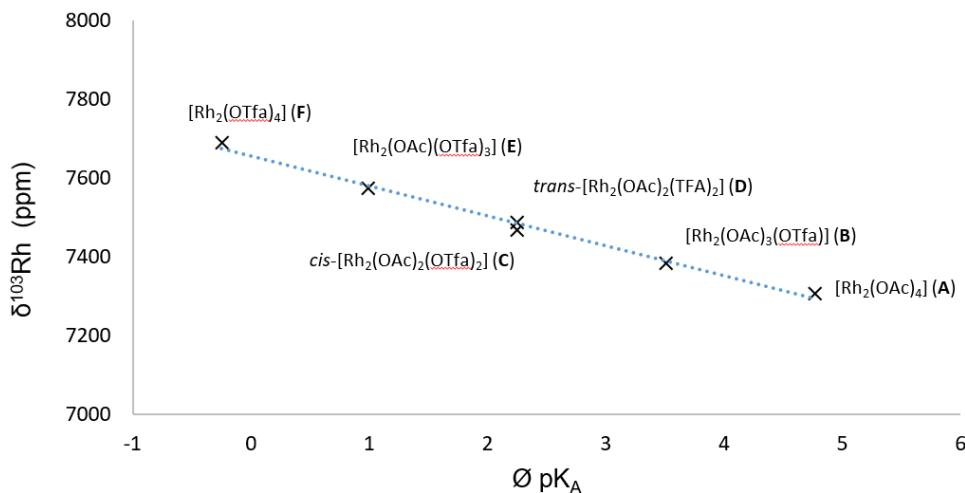


Abbildung 51: ^{103}Rh chemische Verschiebung in Abhängigkeit vom durchschnittlichen pK_A -Wert des protonierten äquatorialen Liganden (298 K, $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16\%$).

6.7.2. Abhängigkeit der ^{103}Rh chemischen Verschiebung vom pK_A -Wert der äquatorialen Liganden

Die annähernd lineare Abhängigkeit der ^{103}Rh chemischen Verschiebung vom pK_A -Wert des protonierten äquatorialen Liganden lässt sich ebenfalls bei homoleptischen Dirhodium(II)-Komplexen beobachten. Ein Erklärungsansatz ist, dass der pK_A -Wert der Liganden-Carbonsäuren ein guter Parameter für ihre jeweilige Elektronendonator-Stärke ist. Starke Carbonsäuren führen folglich als Liganden zu stärker entschirmten Rh-Zentren. Auffällig ist hierbei, dass die ^{103}Rh chemischen Verschiebungen der Komplexe, die häufig als Katalysatoren für Carben-Transfer-Reaktionen verwendet werden (Abbildung 52), in einem relativ „schmalen“ Bereich von ca. 200 ppm liegen; unter Vernachlässigung der fluorierten Komplexe liegen die gemessenen ^{103}Rh chemischen Verschiebungen von Dirhodium(II)-Carboxylat-Komplexen zwischen 7300 und 7500 ppm. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die elektronische Struktur des Dirhodium Kerns für alle Dirhodium(II)-Carboxylat-Katalysatoren ähnlich ist und Modifikationen der Liganden, wie sie für chirale Katalysatoren wie **15** üblich sind, kaum Einfluss auf die elektronische Struktur des reaktiven Metallzentrums und des transienten Carbens haben.

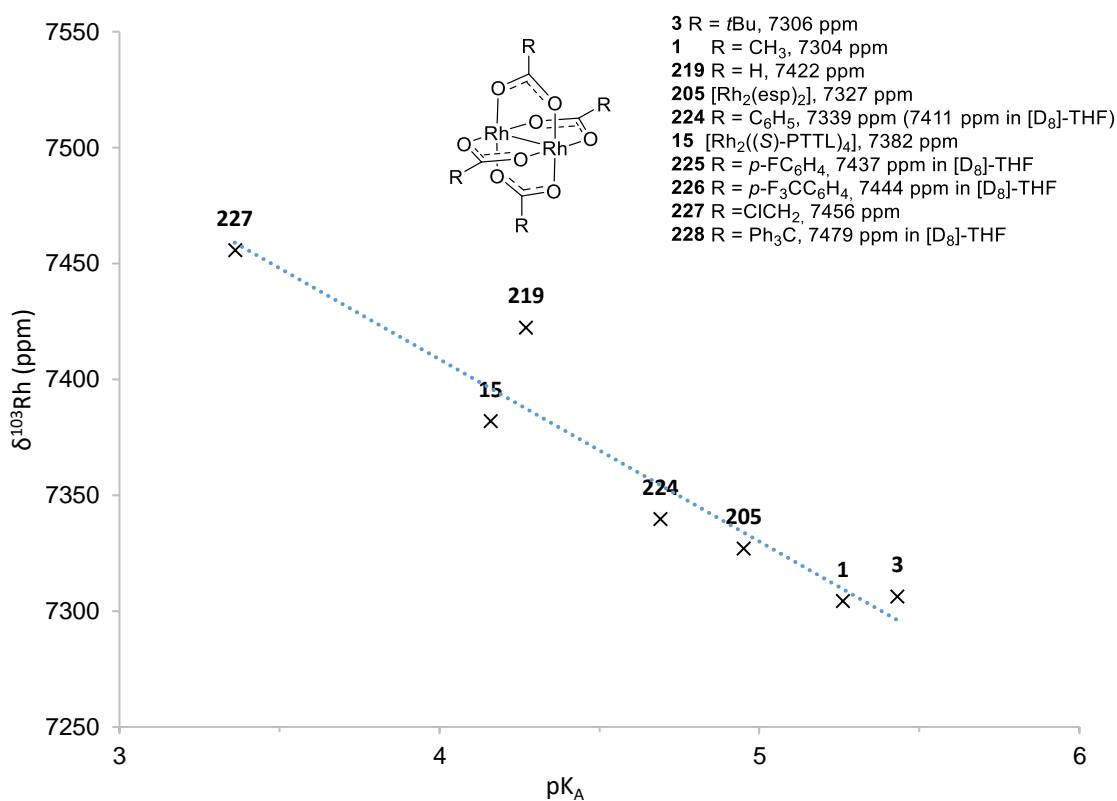


Abbildung 52: ^{103}Rh chemische Verschiebung in Abhängigkeit vom pK_A -Wert der protonierten äquatorialen Liganden (298 K, $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16\%$).

6.7.3. Dirhodium(II)-Komplexe mit äquatorialen N-Donor-Liganden

Vor dem Hintergrund, dass die chemischen Verschiebungen von Dirhodium(II)-Carboxylat-Komplexen relativ ähnlich sind, sind die chemischen Verschiebungen von Dirhodium(II)-Komplexen mit N-Donor-Liganden umso interessanter. Der Austausch eines Pivalat-Liganden gegen einen Acetamidat-Liganden in Komplex **3** führt zu zwei bemerkenswerten Effekten. Erstens werden nun für die zwei inäquivalenten Rhodium-Atome in **229** zwei separate chemische Verschiebungen gemessen. Ein Rhodium-Atom ist von vier Sauerstoff-Atomen koordiniert, das andere von drei Sauerstoff- und einem Stickstoff-Atom. Zweitens liegt einer der beiden Werte um mehr als 1000 ppm hochfeld-verschoben. Die chemische Verschiebung des einen Rhodium-Atoms von 7333 ppm ist sehr ähnlich zu der chemischen Verschiebung des homoleptischen Komplexes **3** von 7306 ppm und daher wahrscheinlich dem Rhodium-Atom zuzuordnen, an das vier Sauerstoff-Atome koordiniert sind. Der zweite Wert von 6288 ppm kann demnach dem Rhodium-Atom mit der 3-O,N-Koordinationssphäre zugeordnet werden. Dies bedeutet, dass der Wechsel des Donor-Atoms von O auf N einen extremen Einfluss auf die Abschirmung des entsprechenden Rhodium-Atoms hat (Abbildung 53).

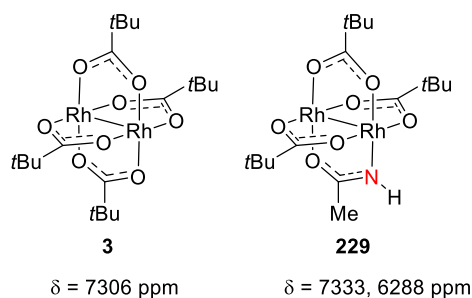


Abbildung 53: Vergleich der ^{103}Rh chemischen Verschiebung des homoleptischen Komplexes **3** und des heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexes **229** (298 K, $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16 \%$).

Durch Einführen von mehr N-Donor-Liganden wird der ^{103}Rh -Kern weiter abgeschirmt (Abbildung 54). Diese Ergebnisse können einen Erklärungsansatz liefern, warum Dirhodium(II)-Amidate ein anderes Reaktivitätsprofil aufweisen als Dirhodium(II)-Carboxylate. Durch die N-Donor-Liganden wird das Rhodium-Zentrum elektronenreicher und ist daher weniger Lewis-azid. Eine Implikation dieses Effekts in der Katalyse liegt darin, dass die bei der Zersetzung von Diazoverbindungen mit Dirhodium(II)-Amidat-Komplexen gebildeten Carbene weniger elektrophil sind.^[178, 230] Diese qualitativen Reaktivitätsbeobachtungen lassen sich durch die NMR-Untersuchungen quantitativ unterstützen.

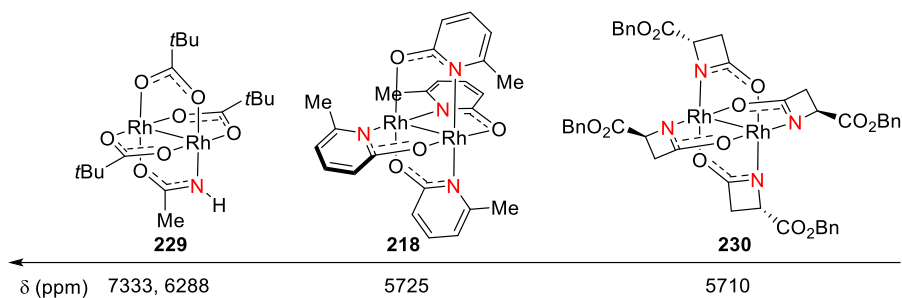


Abbildung 54: ^{103}Rh chemische Verschiebung von Dirhodium(II)-Schaufelrad-Komplexen mit N-Donor-Liganden.^{iv} CD_3CN ; Komplex **218** in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 1:1 V/v (298 K, $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16\%$).

Bei der Untersuchung von homoleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexen fiel auf, dass mittels des Triple-Resonanz-Experiments kein ^{103}Rh -Signal gemessen werden konnte. Bei Komplex **230** erlaubte eine $^4J_{\text{HRh}}$ -Kopplung die Messung der ^{103}Rh -Verschiebung über ein HMQC-Experiment. In ähnlichen Komplexen wie dem häufig als Katalysator verwendeten $[\text{Rh}_2(\text{MEPY})_4]$ (**16**) schlug sowohl das HMQC-NMR als auch das H(C)Rh-NMR fehl. Eine mögliche Ursache für das Scheitern der H(C)Rh-Experimente in Amidat-Komplexen könnte das Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns sein. Eine Kopplung mit dem Quadrupol- ^{14}N -Kern führt im Allgemeinen zu einer Linienverbreiterung in NMR-Spektren. Bei heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen mit Amidat- und Carboxylat-Liganden kann das ^{103}Rh -Signal über die Kopplungen zu den Carboxylat-Liganden bestimmt werden. Auf diese Weise wurde die ^{103}Rh -chemische Verschiebung von Komplex **229** gemessen. Um den Einfluss von ^{14}N -Kernen auf das H(C)Rh-Experiment zu untersuchen wurde eine mit dem ^{15}N -Isotop angereicherte Probe von **229** hergestellt und versucht, die ^{103}Rh chemische Verschiebung über die Methyl-Gruppe des Amidat-Liganden zu bestimmen, was jedoch nicht gelang. Auch in diesem Fall war wie bei dem ^{14}N -Isotop nur eine Messung über die Pivalat-Liganden möglich. Weitere Untersuchungen zu $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ - ^{103}Rh -Kopplungen wären an dieser Stelle notwendig um weitere homoleptische Dirhodium(II)-Amidat Komplexe zu analysieren. Für die Untersuchung von heteroleptischen Komplexen mit Amidat- und Carboxylat-Liganden können jedoch als einfacher Ausweg letztere für NMR-Experimente genutzt werden.

^{iv} Für Komplex **218** unterscheidet sich der gemessene Wert um 20 ppm von dem in der Literatur angegebenen Wert.^[223] Dies ist wahrscheinlich auf die starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung sowie Unterschiede in den Lösungsmittelmischungen zurückzuführen.

Der heteroleptische Dirhodium(II)-Komplex **229** hat die gleiche Koordinationssphäre wie der Katalysator **98** und kann daher als Modellsystem dienen.^v Besonders interessant ist hierbei, dass das 3-O,N-Rhodium-Zentrum das postulierte reaktive Zentrum des Katalysators ist. Die Reaktion würde also am Rhodium-Atom mit der kleineren chemischen Verschiebung stattfinden, welches vermutlich das elektronenreichere Rhodium-Atom wäre. Diese Annahme ist vermeintlich widersprüchlich, da die nukleophile Diazoverbindung das elektronenärmere Rhodium-Zentrum bevorzugt angreifen sollte. Es ist hierbei jedoch anzunehmen, dass die Ausbildung der inter-Ligand-Wasserstoffbrücke die elektronischen Präferenzen überwiegt. Weitere Untersuchungen zu dieser Fragestellung sollen klären, wie die Wechselwirkung zwischen Elektronik und inter-Ligand-Interaktionen genutzt werden kann, um die nächste Generation von Katalysatoren zu entwickeln.

6.8. Einflüsse der Metalloliganden auf die ^{103}Rh chemische Verschiebung

Mehrere Untersuchungen beschäftigen sich mit den Reaktivitätsunterschieden zwischen Dirhodium- und Bismut-Rhodium(II)-Komplexen.^[175, 191-192, 194, 231] Dabei lässt sich grundsätzlich sagen, dass Bismut-Rhodium-Katalysatoren bei der Zersetzung von Diazoverbindungen deutlich elektrophilere Carben-Komplexe bilden und sich dadurch vor allem bei der Cyclopropanierung von elektronenarmen Olefinen oder C-X-Insertionen von Dirhodium(II)-Komplexen unterscheiden.^[175, 183, 193] Die Ursache für die deutlich veränderte Reaktivität liegt in der elektronischen Struktur der jeweiligen Komplexe. In Dirhodium-Komplexen sind an der Rh-Rh-Bindung hauptsächlich die 4d-Orbitale der beiden Rh-Zentren beteiligt, während an der Bi-Rh Bindung jedoch 6p-Orbitale des Bismuts und 4d-Orbitale des Rhodiums beteiligt sind. Charakteristisch für die Bi-Rh-Bindung sind daher hochliegende unbesetzte Bi-zentrierte Orbitale und tiefliegende Rh-zentrierte besetzte Orbitale. Die Reaktivitätsunterschiede in Carben-Transferreaktionen resultieren daher, dass die π -Rückbindung vom Rhodium-Zentrum zum Carben-Kohlenstoff in Bismut-Rhodium(II)-Komplexen deutlich geringer ist als in Dirhodium(II)-Komplexen.^[191]

^v Für Komplex **98** konnte keine ^{103}Rh chemische Verschiebung bestimmt werden. Die wahrscheinlichen Ursachen dafür sind einerseits, dass alle Proton-Signale von nur jeweils einem Proton der Verbindung stammen, wodurch die Signalintensität schon in der ^1H -Dimension gering ist. Andererseits konnte bei Messungen mit Komplexen mit großen Liganden (>300 g/mol) nur selten das ^{103}Rh -Signal gemessen werden, was auf eine kürzere Relaxationszeit der ^{103}Rh -Kerne in Komplexen mit hohem Molekulargewicht hindeutet.

Mittels des neu entwickelten Triple-Resonanz-Experiments wurden im Folgenden mehrere Bismut-Rhodium(II)-Komplexe untersucht und die ^{103}Rh chemische Verschiebung mit den jeweiligen Dirhodium(II)-Komplexen gegenüber gestellt um die elektronische Umgebung der ^{103}Rh -Kerne in beiden Komplexen miteinander zu vergleichen. Die Messungen ergaben, dass ein Austausch des Metalloliganden von Rhodium zu Bismut in allen untersuchten Beispielen zu einer um etwa 1000 ppm niedrigeren chemischen Verschiebung führt (Abbildung 55). Daraus lässt sich schließen, dass das Rhodium-Atom in Bismut-Rhodium(II)-Komplexen stärker abgeschirmt ist als in den homobimetallischen Dirhodium(II)-Komplexen. Diese Schlussfolgerung steht in Übereinstimmung mit den berechneten Orbitalen der Bismut-Rhodium(II)-Komplexe, die eine stärkere Zentrierung am Rhodium-Atom aufweisen.^[192] Durch die ^{103}Rh -NMR-Messung kann folglich auch in homobimetallischen Komplexen die elektronische Umgebung der ^{103}Rh -Kerne veranschaulicht werden.

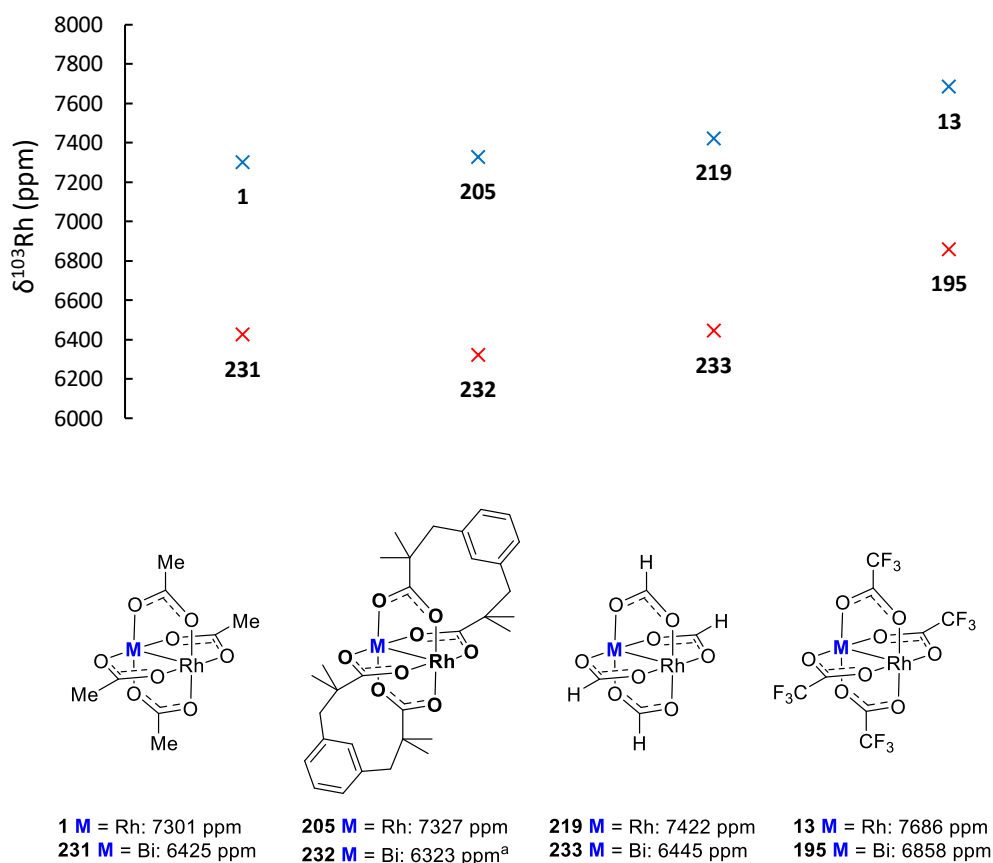
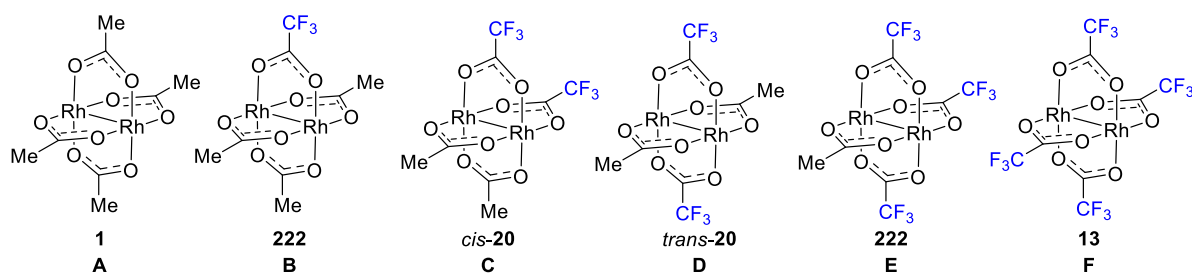


Abbildung 55: ^{103}Rh chemische Verschiebung von Dirhodium(II)- und Bismut-Rhodium(II)-Schaufelradkomplexen (298 K, $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16\%$). [a] in $[\text{D}_8]$ -THF.

6.9. Theoretische Studien zur ^{103}Rh chemischen Verschiebung

Die Interpretation der chemischen Verschiebungen, die durch ein NMR-Experiment erhalten werden, ist kompliziert, da viele verschiedene Parameter zur chemischen Verschiebung beitragen, diese jedoch die Gesamtheit aller Parameter in einem einzelnen Messwert wiedergibt. Besonders die Berechnung und Vorhersage von chemischen Verschiebungen ist oft eine Herausforderung. Während sich eine Vielzahl von Arbeiten mit der Berechnung von ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen beschäftigt,^[232-233] gibt es nur eine überschaubare Anzahl von Studien zur Berechnung von Cinderella-Nuclei wie ^{103}Rh .^[234-236] Die Reihe der heteroleptischen Dirhodium(II)-Acetat/Trifluoracetat-Komplexe (Schema 59) ist besonders für die Entwicklung und Untersuchung von Methoden zur Berechnung der ^{103}Rh chemischen Verschiebung geeignet, da die Reihe vollständig alle möglichen heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe mit Acetat- und Trifluoracetat-Liganden enthält und sich deren Geometrie nicht wesentlich unterscheidet. Die beobachtete Tieffeld-Verschiebung mit zunehmender Anzahl an Fluor-Atomen in den heteroleptischen Dirhodium(II)-Acetat/Trifluoracetat-Komplexen (Tabelle 26, A-F) muss ihren Ursprung daher in der elektronischen Struktur der jeweiligen Komplexe haben. Nach einer Geometrieoptimierung aller Komplexe durch DFT-Rechnungen (B3LYP-D3/def2-TZVPP, CPCM (MeCN)) konnten die ^{103}Rh chemischen Verschiebungen berechnet werden (GIAO-ZORA-TPSSH, CPCM (MeCN)). Zum Vergleich der Werte wurde die chemische Verschiebung von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) in CD_3CN bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ als Nullpunkt gewählt. Die berechneten Werte ($\delta^{103}\text{Rh}$ ber.) stimmen sehr gut mit den experimentellen überein ($\delta^{103}\text{Rh}$ exp.). Die Abweichungen liegen nur zwischen 2 und 36 ppm auf einer Skala von bis zu 12000 ppm (Tabelle 26).

Tabelle 26: Berechnete und experimentelle ^{103}Rh chemischen Verschiebungen der heteroleptischen Dirhodium(II)-Acetat/Trifluoracetat-Komplexe.

Rh-Komplex	A	B	C	D	E	F
$\delta^{103}\text{Rh exp.}$	0	78	161	184	269	382
$\delta^{103}\text{Rh ber.}$	0	80	152	169	275	346
q^a	-0.504	-0.492	-0.48	-0.48	-0.467	-0.455
HOMO	-0.1882	-0.1953	-0.2053	-0.2030	-0.2133	-0.2238
LUMO	-0.0601	-0.0709	-0.0790	-0.0828	-0.0906	-0.0997
ΔE^b	0.1281	0.1244	0.1263	0.1202	0.1227	0.1241

[a] Löwdin-Atom-Ladungen an Rh. [b] HOMO-LUMO Abstand.

Wie schon in Kapitel 6.7.1 gezeigt, steigt der Wert der chemischen Verschiebung mit zunehmendem Fluorierungsgrad an. Dass dies mit einer Verschiebung der Ladungsdichte vom Dirhodiumkern in die Ligandenperipherie zusammenhängt, zeigt die Korrelation der chemischen Verschiebung mit den Löwdin-Ladungen der Atome. Dennoch ist dieses Modell allzu sehr vereinfacht. Zwar sinkt die Energie des HOMOs mit zunehmender Fluorierung, die Energie des LUMOs sinkt jedoch ebenfalls um fast den gleichen Wert, sodass der Abstand zwischen HOMO und LUMO (ΔE , Tabelle 20) in der Reihe der untersuchten Komplexe nahezu konstant bleibt.

Für ein besseres Verständnis des Ursprungs der chemischen Verschiebung in der Reihe der untersuchten heteroleptischen Komplexe ist es unerlässlich die chemische Verschiebung als anisotrope Eigenschaft zu betrachten. Auch wenn die gemessene chemische Verschiebung in Lösung isotrop ist, ist es für ein genaues Verständnis wichtig die chemische Verschiebung als ein Zusammenspiel der Ladung am Metallzentrum und der Lage der Grenzorbitale der Metallkomplexe zu sehen. Daher bietet es sich an die berechnete chemische Verschiebung δ in die einzelnen Komponenten des Abschirmungstensors σ zu zerlegen (Gleichung 1). σ setzt sich aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Term zusammen (Gleichung 2), welcher jeweils in die entsprechenden anisotropen Tensoren zerlegt werden kann (Gleichung 3).

$$\delta = \sigma_{iso,ref} - \sigma_{ii} \quad 1$$

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para} \quad 2$$

$$\delta_{para} = \delta_{xx,para} + \delta_{yy,para} + \delta_{zz,para} \quad 3$$

Während der diamagnetische Term σ_{dia} hauptsächlich durch kernnahe Elektronen beeinflusst wird und, wie im weiteren Verlauf der Rechnung gezeigt, für alle untersuchten Komplexe nahezu konstant ist, wird der paramagnetische Term σ_{para} durch den Radius der d-Orbitale, die anisotropische Verteilung der Valenzelektronen, und die Energiedifferenz zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen beeinflusst. Mathematisch ergibt sich dieser Zusammenhang aus der Ramsey-Gleichung (Gleichung 4).^[237]

$$\sigma_{ii,para} = \sum \sum \frac{\langle \varphi_{occ} | \hat{L}_i | \varphi_{vir} \rangle \langle \varphi_{vir} | \hat{L}_i / r^3 | \varphi_{occ} \rangle}{E_{vir} - E_{occ}} \quad 4$$

Daraus lässt sich erkennen, dass $\sigma_{ii,para}$ davon abhängt, welche besetzten φ_{occ} und virtuellen Orbitale φ_{vir} durch den Drehmomentoperator \hat{L}_i miteinander wechselwirken können und wie groß ihre jeweilige Energiedifferenz ist. $\sigma_{ii,para}$ wird dann groß, wenn die Energiedifferenz der Orbitale $E_{vir} - E_{occ}$ klein ist. Relevant sind daher nur die höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Grenzorbitale. Für $\delta_{zz,para}$ ergibt sich demnach der relevante Beitrag aus der Wechselwirkung von HOMO-2 (d_{xy})^{vi} mit den virtuellen Orbitalen. Da das HOMO-2 (d_{xy}) Orbital über alle Liganden sowohl auf der x-Achse als auch auf der y-Achse delokalisiert ist, verändert sich die Energie von HOMO-2 (d_{xy}) bei jeder Fluorierung eines Liganden. Demnach verändert sich auch $\delta_{zz,para}$ nahezu linear mit steigender Anzahl an Fluor-Atomen (Abbildung 56). Für $\delta_{yy,para}$ ergibt sich der relevante Beitrag aus der Wechselwirkung von HOMO-1 (d_{xz}) mit den virtuellen Orbitalen. Dieses Orbital erstreckt sich hauptsächlich über die Liganden auf der x-Achse und daher verändert sich $\delta_{yy,para}$ auch nur bei Fluorierung dieser Liganden. Analog verhält sich $\delta_{xx,para}$; $\delta_{xx,para}$ wird durch das HOMO (d_{yz}) beeinflusst und verändert sich nur bei der Fluorierung der Liganden auf der y-Achse. Es ist hierbei zu beachten, dass $\delta_{xx,para}$ und $\delta_{yy,para}$ jeweils durch die Liganden auf der im rechten Winkel zu x bzw. y stehenden Achse beeinflusst werden.

^{vi} Für ein besseres Verständnis der Molekülorbitalsymmetrie ist das Rhodium-Atomorbital, das den Hauptbeitrag zum jeweiligen Molekülorbital beiträgt, in Klammern angegeben.

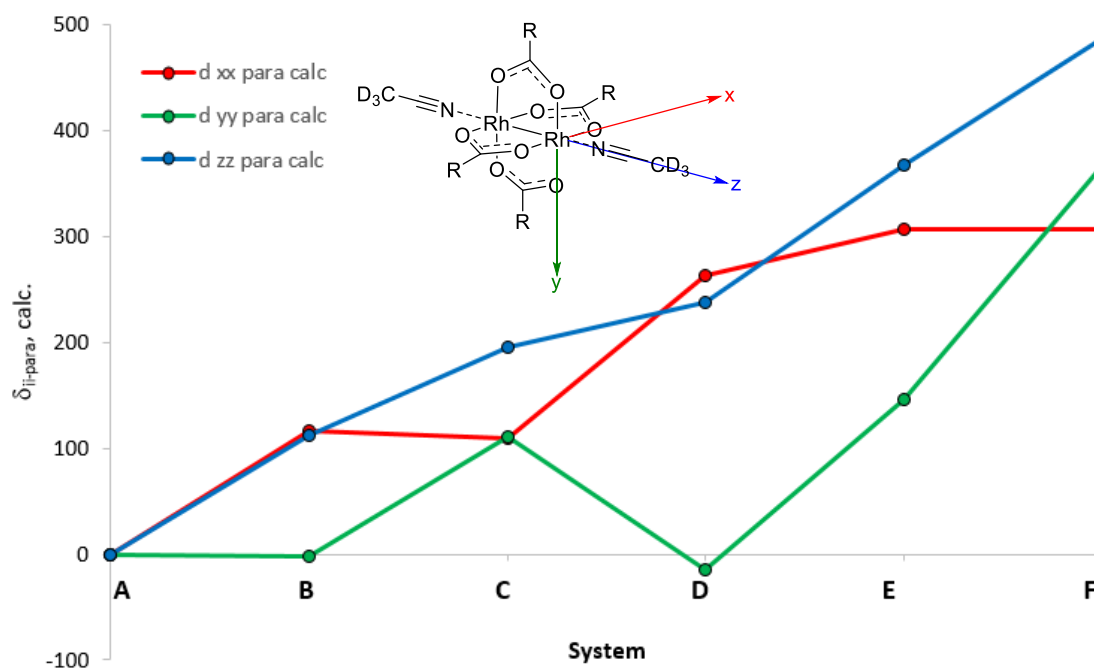


Abbildung 56: Berechnete anisotrope Abschirmungstensoren.

Insgesamt betrachtet ist folglich $\delta_{yy,para}$ für **A**, **B** und **D** fast gleich, da keine dieser Verbindungen einen fluorierten Liganden auf der x-Achse enthält. $\delta_{xx,para}$ ist für die Komplexe **D**, **E** und **F** nahezu gleich, da diese je zwei fluorierten Liganden auf der y-Achse enthalten. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung von *cis*-**20** (**C**) und *trans*-**20** (**D**) können so durch Analyse der anisotropen Abschirmungstensoren verstanden werden. Diese Art der Analyse ist nicht nur für die gegebene Reihe an heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen interessant, sondern erlaubt allgemein ein besseres Verständnis der ^{103}Rh chemischen Verschiebung in Dirhodium(II)-Schaufelrad-Komplexen. Die Analyse des Abschirmungstensors in einer gegebenen Richtung erlaubt demnach Rückschlüsse über die Donor-Stärke des Liganden im rechten Winkel in der Schaufelradstruktur zu dieser Richtung.

6.10. ^{103}Rh -NMR von Dirhodium(II)- und Rhodium(III)-Carben-Komplexen

Da Dirhodium und Bismut-Rhodium(II)-Komplexe wichtige Katalysatoren in Carben-Transfer-Reaktionen sind, ist es von großem Interesse die dabei gebildeten Carben-Intermediate genauer zu untersuchen. Während diese Carben-Intermediate oft eine hohe Reaktivität und Instabilität aufweisen, sind die analogen N-heterocyclischen Carben-Komplexe (NHC-Komplexe) stabil und leicht zu isolieren. In dieser Arbeit wurden daher zunächst NHC-Komplexe mittels ^{103}Rh -NMR untersucht. Sowohl das 1:1- (**234**) als auch das 1:2-Addukt (**235**)

von $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) und einem NHC-Liganden wurden bereits von Cloke *et al.* hergestellt und kristallographisch untersucht. Dabei wurde für **234** eine Rh-C-Bindungslänge von 2,127 Å bestimmt. ^[238] Nach der von Cloke *et al.* beschriebenen Methode wurden beide Addukte hergestellt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht (Abbildung 57). Erstaunlicherweise konnte jedoch nur für das 1:1-Addukt (**234**) die ^{103}Rh chemische Verschiebung eines der beiden Rhodium-Atome bestimmt werden. Für das 1:2-Addukt (**235**) konnte kein ^{103}Rh -Signal gemessen werden. Damit zeigen die NHC-Komplexe im Triple-Resonanz-NMR das gleiche Verhalten wie schon die Phosphin-Addukte von **1** (Kapitel 6.6).

Für den NHC-Komplex **236** mit $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]$ (**205**) wurde eine ^{103}Rh chemische Verschiebung von 7186 ppm gemessen, die sich stark von der des NHC-Komplexes **234** unterscheidet. Dieses Ergebnis ist überraschend, da sich die ^{103}Rh Verschiebungen der jeweiligen Dirhodium(II)-Stammverbindungen selbst in CD_3CN nur wenig unterscheiden. Die ^{103}Rh chemische Verschiebung ist demnach ein sehr sensitives Werkzeug zur Analyse von Metallcarben-Komplexen. Mittels der Kristallstruktur des NHC-Komplexes **236** konnte die Rh-C Bindungslänge von 2,087 Å bestimmt werden (Abbildung 58). Der Carben-Komplex **236** weist also eine kürzere Rh-C Bindung und eine geringere ^{103}Rh chemische Verschiebung auf als Komplex **234**. Demnach kann der NHC-Ligand in **236** insgesamt als stärkerer σ -Donor aufgefasst werden.

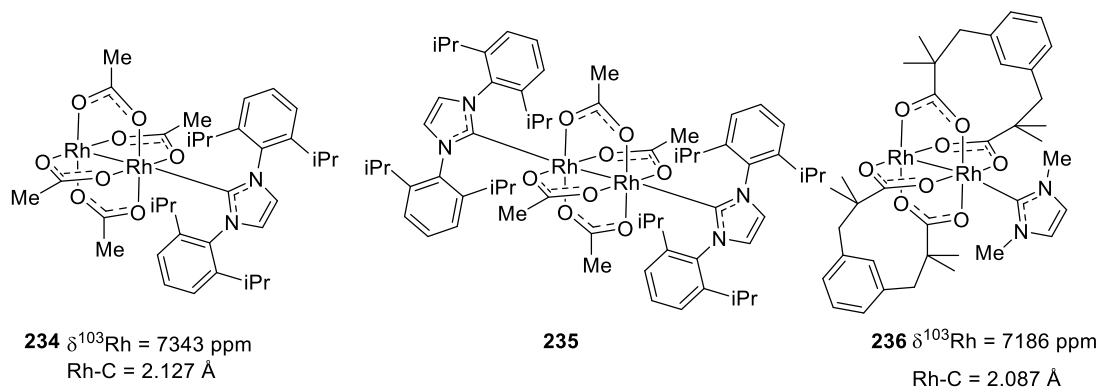


Abbildung 57: Dirhodium(II)-NHC Komplexe (298 K, $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16 \%$).

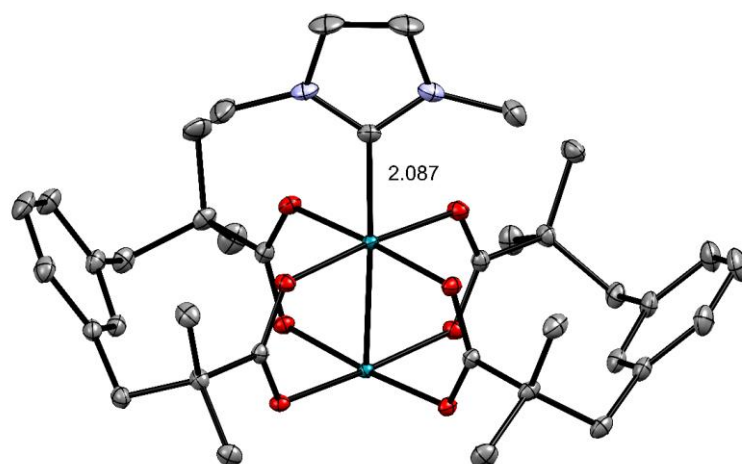
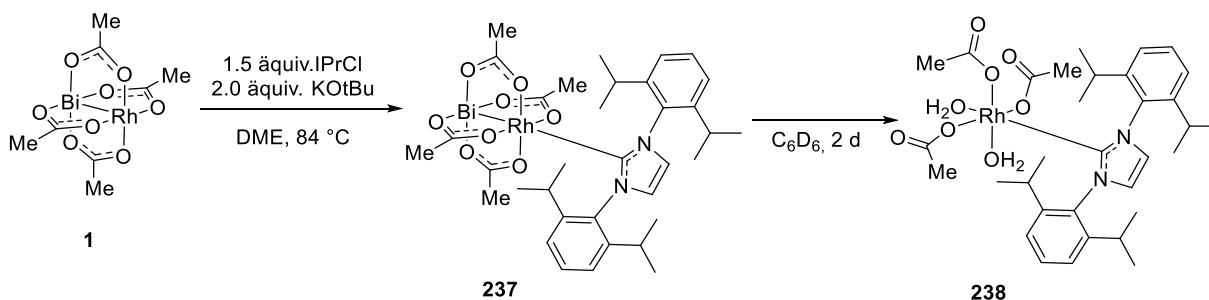


Abbildung 58: Einkristallstruktur von **236**. Lösungsmittelmoleküle und H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Im Unterschied zu den gut untersuchten Dirhodium(II)-NHC-Komplexen wurde bisher noch kein Bi-Rh-NHC-Komplex beschrieben. Daher wurde analog zu **234** der heterobimetallische NHC-Komplex **237** hergestellt und charakterisiert. Bei dem Versuch, das ^{103}Rh -NMR zu messen, wurde jedoch festgestellt, dass der Komplex sich in Lösung in C_6D_6 zersetzt hatte (Schema 60). Dabei ist anzumerken, dass der Dirhodium(II)-NHC-Komplex **234** unter den gleichen Bedingungen nahezu unbegrenzt stabil ist. Die Kristallstrukturanalyse des Zersetzungsproduktes zeigte, dass es sich dabei um den Rh(III)-NHC-Komplex **238** handelt (Abbildung 59). Bei der Bildung von **238** muss demzufolge die Bismut-Rhodium-Bindung gebrochen worden sein. Da diese Reaktivität ausschließlich beim Bi-Rh-NHC-Komplex **237** beobachtet wurde, lässt sich der Rückschluss ziehen, dass die heterobimetallische Bi-Rh-Bindung deutlich schwächer ist als die homobimetallische Rh-Rh-Bindung.



Schema 60: Bildung und Zersetzung des Bi-Rh-NHC Komplexes **237**.

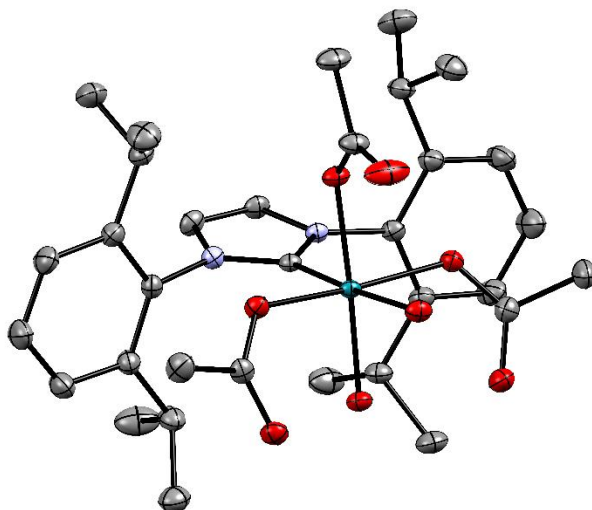
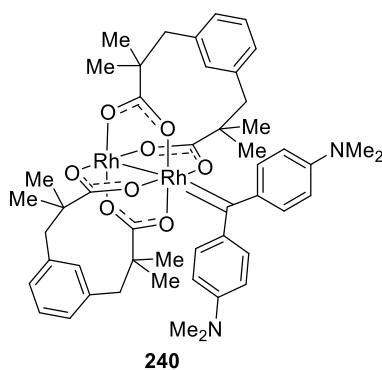


Abbildung 59: Einkristallstruktur von **238**. Lösungsmittelmoleküle und H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Ergänzend zu den Ergebnissen zu Dirhodium(II)-NHC-Komplexen wurde das reaktive Carben-Intermediat **240** aus $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]$ (**205**) und der Bisaryl-Diazoverbindung **239** hergestellt (Schema 61).^[53] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung stimmten mit den berichteten Literaturwerten überein. Dennoch konnte kein ^{103}Rh -Signal im Triple-Resonanz-Experiment gemessen werden. Eine mögliche Ursache dafür könnte ein Ausbleiben der $^n\text{C}_{\text{Rh}}$ -Kopplung sein, welche durch die Koordination des reaktiven Carbens und die Ausbildung der $4e/3z$ -Bindung verursacht wird. Obwohl die exakte Ursache nicht bekannt ist, lassen sich die reaktiven Dirhodium(II)-Carbene praktisch nicht mittels Triple-Resonanz-NMR untersuchen.



Schema 61: Reaktiver Dirhodium(II)-Carben-Komplex **240**.

Im weiteren Verlauf wurden reaktive Rh(III)-Carbene untersucht, die aus der Zersetzung einer Diazoverbindung mit einem $\text{Rh(III)Cp}^*\text{X}_2$ -Komplex gebildet werden.^[32] Dazu wurde Carben **242** durch die Reaktion von Diazoverbindung **239** mit $[\text{Rh(III)Cp}^*\text{Cl}_2]$ (**241**) hergestellt und mittels Triple-Resonanz-NMR untersucht. Die ^{103}Rh chemische Verschiebung von **242** beträgt 2200 ppm, während die chemische Verschiebung des Ausgangskomplexes **241**, 2268 ppm

beträgt. Die Koordination des Carbens führt folglich zu einer Hochfeldverschiebung, was auf dessen starken σ -Donor-Effekt zurückzuführen ist. Interessanterweise scheint dieser σ -Donor-Effekt die π -Rückbindung vom Metall zum Carben zu überwiegen. Im Vergleich zum reaktiven Dirhodium(II)-Carben **240** funktioniert das Triple-Resonanz-Experiment in diesem Fall so gut, dass das Signal aus dem Magnetisierungstransfer über den Carben-Liganden und das Signal über den Cp^* -Liganden in einem Spektrum dargestellt werden können (Abbildung 60).

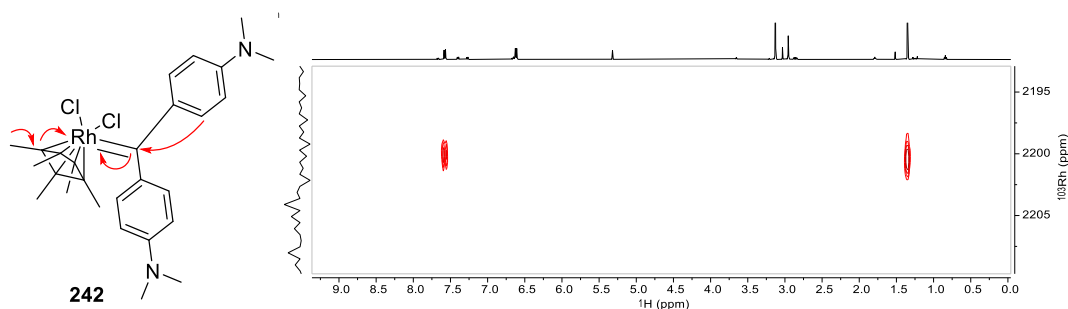


Abbildung 60: $^1\text{H}(^1\text{C})\text{Rh}$ -NMR von Carben-Komplex **242** (298 K, $\Xi(^{103}\text{Rh}) = 3,16\%$).

Ein Wechsel des Halogenids von Chlorid zu Iodid hat enorme Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Rh(III)Cp^* -Komplexe. So beträgt die ^{103}Rh chemische Verschiebung von $[\text{Rh(III)Cp}^*\text{I}_2]$ (**243**), 1394 ppm, was auf ein deutlich elektronenreicheres Rhodium-Zentrum hinweist. Die Isolierung des entsprechenden Carbens mit **243** und Diazoverbindung **239** schlug jedoch fehl, was ebenfalls auf eine deutlich veränderte Reaktivität des Komplexes hinweist.

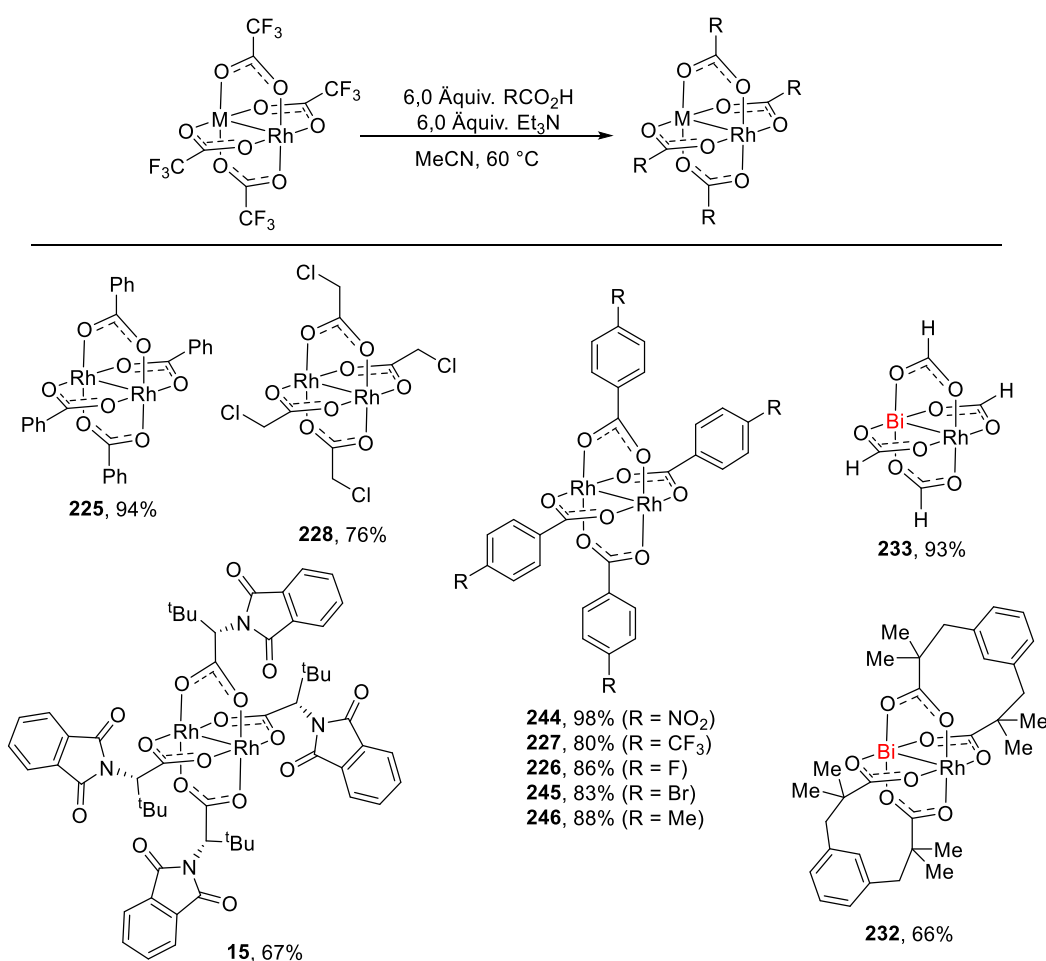
6.11. Fazit

Das 3D-H(C)Rh-Triple-Resonanz-NMR-Experiment vereinfacht die Detektion der chemischen Verschiebung von ^{103}Rh -Kernen deutlich im Vergleich zu herkömmlichen 1D- oder 2D-NMR-Experimenten. Mittels dieser neuen Methode konnten zum ersten Mal die ^{103}Rh chemischen Verschiebungen einer Vielzahl von Dirhodium(II)-Schaufelrad-Komplexen bestimmt werden, welche wichtige Katalysatoren in Carben-Transferreaktionen sind. Dabei konnten die Einflüsse von axialen, äquatorialen und Metalloliganden bestimmt werden. Bei den axialen Liganden verändert sich die ^{103}Rh chemische Verschiebung in Relation zur Donor-Stärke des Liganden. Bei den äquatorialen Liganden wurde eine annähernd lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom pK_A -Wert des Liganden festgestellt und außerdem ein deutlicher Unterschied zwischen Carboxylat- und Carboxamidat-Liganden beobachtet. Bei den Metalloliganden konnte eine Hochfeldverschiebung von etwa 1000 ppm bei einem Wechsel von Rh zu Bi beobachtet werden. Die theoretischen Hintergründe der ^{103}Rh chemischen Verschiebung konnten mittels DFT-Rechnungen und Zerlegung der chemischen Verschiebung in anisotrope Abschirmungstensoren erörtert werden. Die berechneten chemischen Verschiebungen stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten überein.

7. Ligandenaustauschreaktionen an Dirhodium(II)-Komplexen

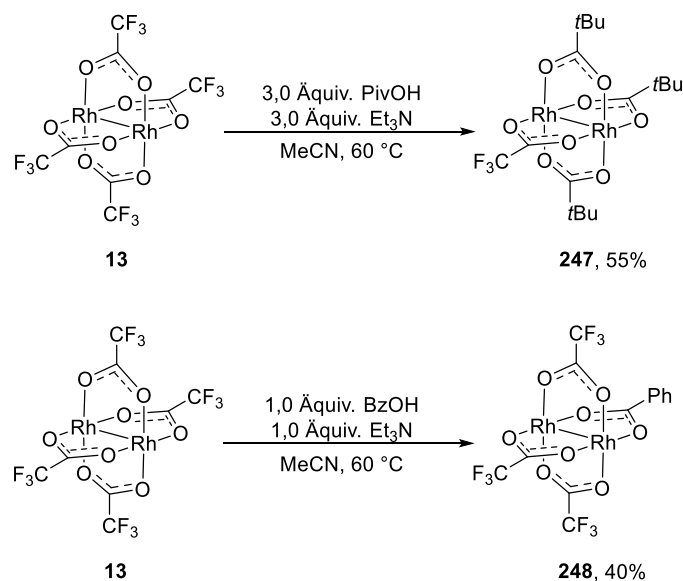
7.1. Ligandenaustausch-Reaktionen an $\text{Rh}_2(\text{OTf})_4$ (**13**)

Die in Kapitel 6.5 vorgestellte Methode zur Darstellung von ^{13}C -isotopenmarkierten Dirhodium(II)-Komplexen ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{OTf})_4]$ (**13**) ist ein vergleichsweise milder und einfach durchzuführender Herstellungsweg für Dirhodium(II)-Carboxylat-Komplexe. In dieser Reaktion wird $[\text{Rh}_2(\text{OTf})_4]$ (**13**) mit dem entsprechenden Liganden in Gegenwart einer organischen Base zum gewünschten Komplex umgesetzt. Vor allem die komplexe Reaktionsführung mittels *Soxhlet*-Extraktor, welche für traditionelle Ligandenaustauschreaktionen notwendig ist, entfällt. Daher wurde im Folgenden untersucht, ob sich diese Methode allgemein zur Herstellung von Dirhodium(II)-Komplexen und Bismut-Rhodium(II)-Komplexen eignet (Schema 62).



Schema 62: Darstellung von homoleptischen Dirhodium(II)-Komplexen ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{OTf})_4]$ (**13**).

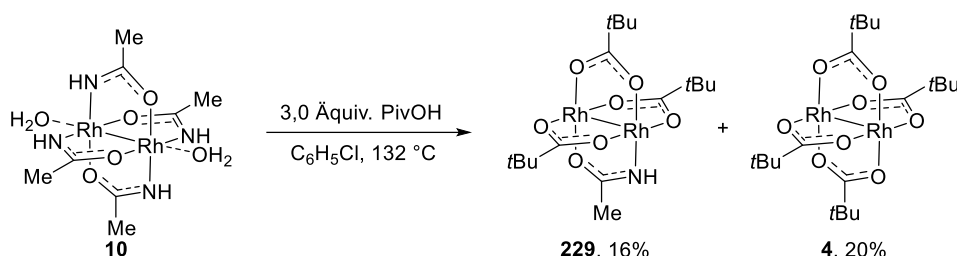
Wie in Schema 62 zu erkennen ist, können durch eine Ligandenaustausch-Reaktion ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) eine Vielzahl homoleptischer Dirhodium(II)-Komplexe in guten bis exzellenten Ausbeuten hergestellt werden. Anhand einer Reihe an Dirhodium(II)-Benzoat-Komplexen mit unterschiedlichen Substituenten lässt sich erkennen, dass die Dirhodium(II)-Komplexe unabhängig von den elektronischen Eigenschaften der Liganden auf diese Weise darstellbar sind. Auch chirale Liganden eignen sich für den Ligandenaustausch (**15**). In diesem Fall wurde trotz Zugabe von sechs Äquivalenten Triethylamin keine Epimerisierung des Stereozentrums des PTTL-Liganden beobachtet. Anstelle von $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) eignet sich auch $[\text{BiRh}(\text{OTfa})_4]$ (**195**) als Substrat. Davon ausgehend sind die entsprechenden Bismut-Rhodium(II)-Komplexe **233** und **234** in guten Ausbeuten erhältlich. $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) eignet sich auch als Ausgangsverbindung zur Darstellung von heteroleptischen Komplexen. Durch die Kontrolle der Äquivalente der zugegebenen Carbonsäure sowie des Triethylamins lässt sich beeinflussen, welcher heteroleptische Komplex gebildet wird. Komplex **247** mit drei Pivalat- und einem Trifluoracetat-Liganden ist mit 55 % Ausbeute erhältlich. Komplex **248**, in dem selektiv ein Trifluoracetat-Ligand ausgetauscht wurde, wird mit 40 % Ausbeute gebildet (Schema 63).



Schema 63: Darstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**).

7.2. Heteroleptische Dirhodium(II)-Amidat-Trifluoracetat Komplexe

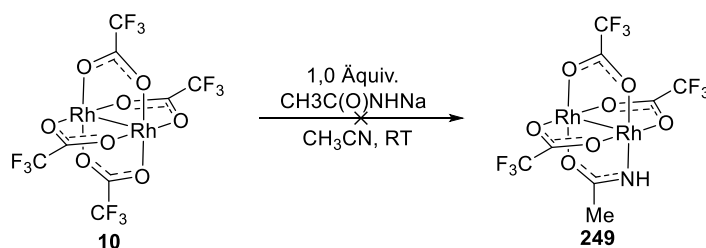
Mit den in Kapitel 4.1 vorgestellten Bedingungen für den unvollständigen Ligandenaustausch an Dirhodium(II)-Amidat Komplexen lassen sich ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) eine Vielzahl heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe mit einem Acetamidat-Liganden und drei chiralen Cyclopropylcarboxylat-Liganden herstellen. Dabei werden Ausbeuten von bis zu 65 % erreicht und es können so sehr effektive Katalysatoren für die asymmetrische Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen dargestellt werden (Kapitel 4.2). Für die in Kapitel 6 vorgestellten NMR-Studien wurde der Modellkomplex **229** benötigt, der einen Acetamidat-Liganden und drei Pivalat-Liganden trägt. Bei der Herstellung des Komplexes durch unvollständigen Ligandenaustausch ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) fiel auf, dass neben der gewünschten Zielverbindung **229** (16 %) auch signifikante Mengen an $[\text{Rh}_2(\text{OPiv})_4]$ (**4**, 20 %) gebildet wurden, obwohl nur drei Äquivalente Pivalinsäure in der Reaktionsmischung vorhanden waren (Schema 64). Dies zeigt, dass für „kleine“ Liganden wie Pivalinsäure der unvollständige Ligandenaustausch nicht zwangsläufig zum dreifach-substituierten Dirhodium(II)-Komplex führt. Die Größe der Liganden spielt also eine wichtige Rolle bei der bisherigen Methode zur Darstellung heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe durch unvollständigen Ligandenaustausch.



Schema 64: Darstellung des heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexes **229** durch unvollständigen Ligandenaustausch ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**).

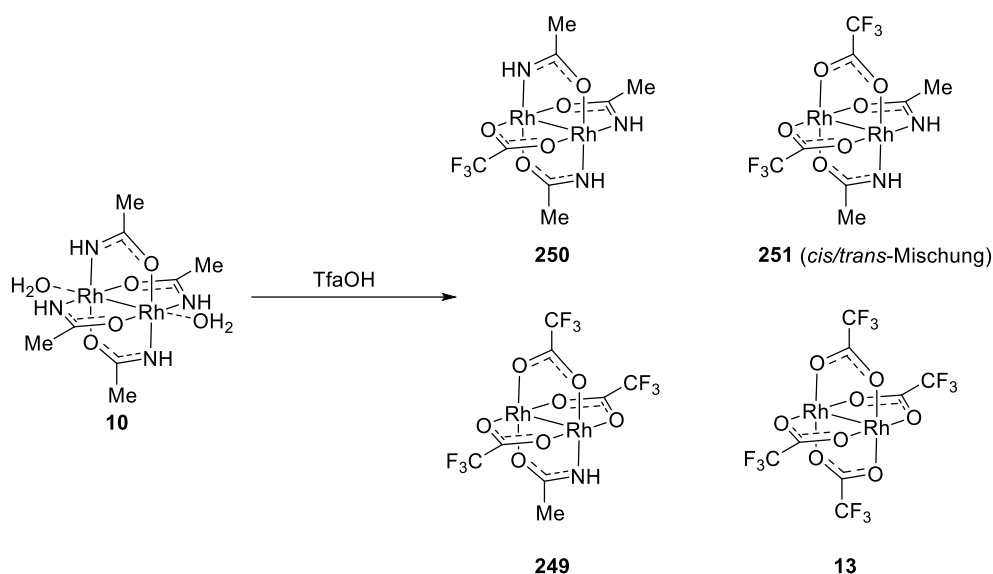
Im Folgenden wurde daher nach einer Möglichkeit gesucht, unterschiedliche Liganden unabhängig von sterischen Effekten gezielt in die Schaufelradstruktur der Dirhodium(II)-Komplexe einzufügen. Auf diese Weise sollten gezielt heteroleptische Komplexe dargestellt werden und ein synthetischer Zugang zu bisher nicht oder nur schwer zugänglichen heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen geschaffen werden. In Kapitel 3.4 wurde bereits gezeigt, dass Trifluoracetat-Liganden vergleichsweise leicht durch weniger azide Carbonsäure-Liganden ersetzt werden können. Außerdem konnten durch den Ligandenaustausch von Trifluoracetat-Liganden mit Essigsäure in Gegenwart von

Triethylamin (Kapitel 6.5) ^{13}C -markierte Dirhodium(II)-Komplexe selektiv dargestellt werden. Trifluoracetat-Liganden scheinen daher ideal als Austrittsgruppen für die Darstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen geeignet zu sein. Der selektive Austausch eines Trifluoracetat-Liganden in $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) mit Natriumacetamidat führte allerdings zur teilweisen Zersetzung der Ausgangsverbindung, ohne dass die gewünschte Zielverbindung **249** mit einem Acetamidat-Liganden und drei Trifluoracetat-Liganden erhalten werden konnte (Schema 65).



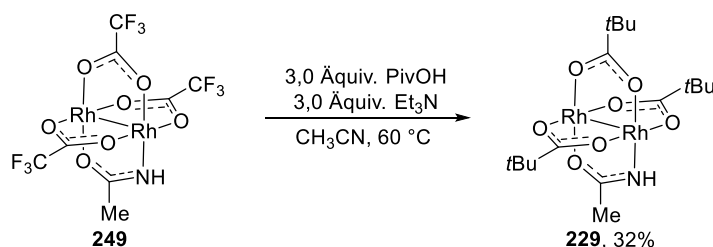
Schema 65: Versuchter Austausch von Trifluoracetat mit Acetamidat.

Die umgekehrte Reaktion, d.h. der Austausch von Acetamidat-Liganden mit Trifluoressigsäure führt hingegen in einer vergleichsweise sauberen Reaktion zu den verschiedenen heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen mit unterschiedlicher Anzahl an Trifluoracetat- und Acetamidat-Liganden. Durch die Auswahl von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit ist sogar eine gewisse Kontrolle möglich. Durch den Austausch von Acetamidat- mit Trifluoracetat-Liganden bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ ist der heteroleptische Komplex **249** in bis zu 72 % Ausbeute erhältlich (Tabelle 27, Eintrag 3). Bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit findet auch der vierte Austausch statt und der homoleptische Komplex $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) wird gebildet. Bei Raumtemperatur ist das Hauptprodukt der Reaktion jedoch auch nach 180 min noch der heteroleptische Komplex mit zwei Acetamidat-Liganden (**251**). Eine detaillierte Analyse der Isomeren in **251** war jedoch aufgrund der geringen Löslichkeit und hohen Polarität von **251** nicht möglich. Mit dem heteroleptischen Komplex **249** wurde im Folgenden der selektive Austausch der Trifluoracetat-Liganden gegen Pivalinsäure untersucht. Mit den Bedingungen für den Austausch von Trifluoracetat-Liganden (Kapitel 7.1) konnte der gewünschte Komplex **229** mit drei Pivalat-Liganden und einem Acetamidat-Liganden in 32 % Ausbeute erhalten werden (Schema 66).

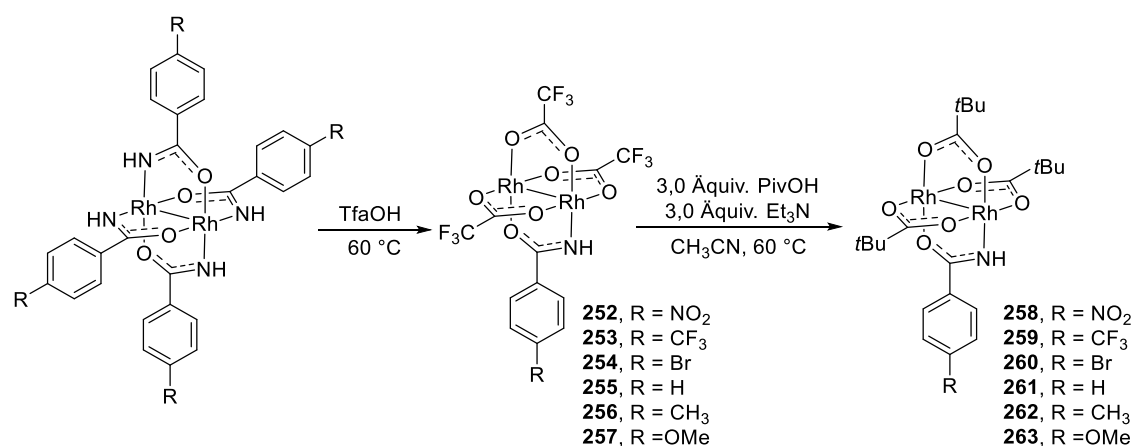
Tabelle 27: Darstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Acetamidat/Trifluoracetat-Komplexen.^[a]


#	T [°C]	t [min]	251 [%]	249 [%]	13 [%]
1	RT	180	45	24	0
2	72	15	0	43	47
3	60	7	19	72	4

[a] Die angegebenen Ausbeuten sind isolierte Ausbeuten. **250** konnte nicht isoliert werden.


Schema 66: Darstellung des heteroleptischen Amidat-Komplexes **229**.

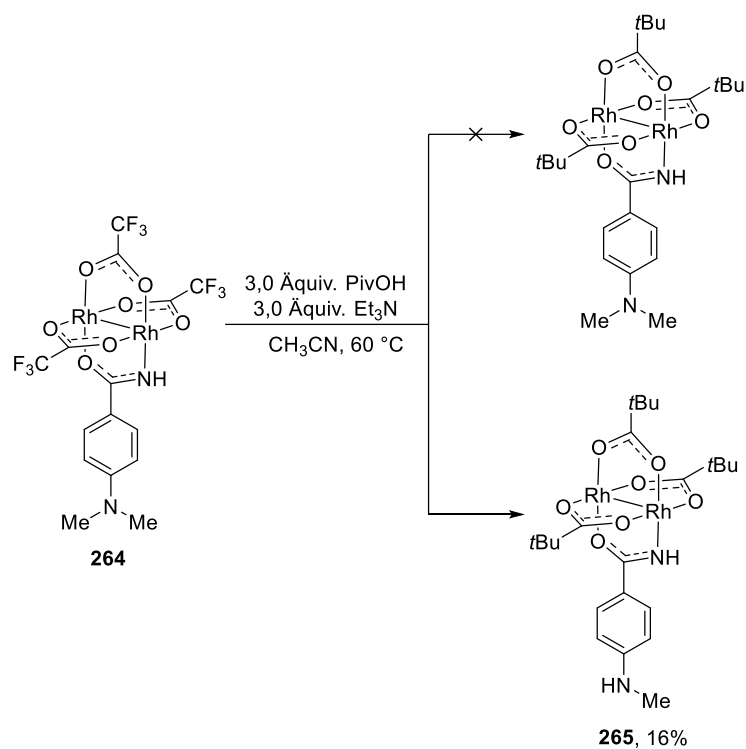
Ausgehend von Komplexen mit drei Trifluoracetat- und einem Amidat-Liganden lassen sich eine Vielzahl weiterer heteroleptischer Amidat-Komplexe darstellen. Im Folgenden wurden auf analoge Weise heteroleptische Komplexe mit Substituenten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften in der *para*-Position des Benzamidat-Liganden dargestellt (Tabelle 28).

Tabelle 28: Darstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Benzamidat-Komplexen.^[a]


#	R	Produkt	Ausbeute[%]	Produkt	Ausbeute [%]	Ausbeute insgesamt [%]
1	NO ₂	252	46	258	36	17
2	CF ₃	253	42	259	23	10
3	Br	254	29	260	42	12
4	H	255	69	261	45	31
5	Me	256	81	262	32	26
6	OMe	257	68	263	58	39

[a] Reaktionsbedingungen: 1. Schritt: 100-500 Äquiv. TfaOH, 60 °C, 5 min – 3 h. 2. Schritt: 3,0 Äquiv. PivOH, 3,0 Äquiv. Et₃N, CH₃CN, 60 °C, 1-4 h.

Bei Versuchen, den entsprechenden Dimethylaminobenzamidat-Komplex darzustellen, wurde interessanterweise nicht das gewünschte Produkt, sondern der Methylamino-benzamidat-Komplex **265** erhalten. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen muss folglich eine Methylgruppe der Dimethylamino-Gruppe abgespalten worden sein (Schema 67).



Schema 67: Darstellung von **265**.

Die Dirhodium(II)-Komplexe **258-265** zeichnen sich dadurch aus, dass sie die gleiche Carboxylat-Ligandensphäre mit drei Pivalat-Liganden besitzen und sich nur in Bezug auf den Benzamidat-Liganden voneinander unterscheiden. Die Einkristallstruktur von **258** zeigt, dass dieser Komplex die erwartete Schaufelradstruktur aufweist (Abbildung 61).

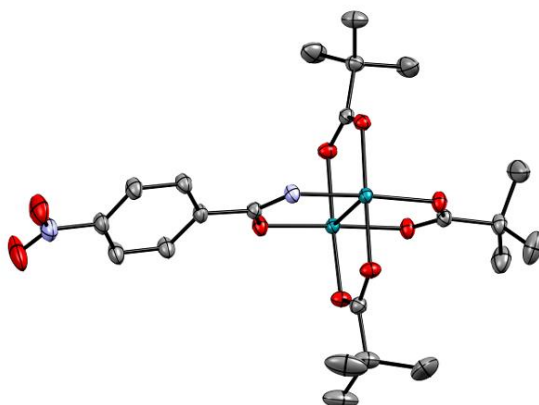
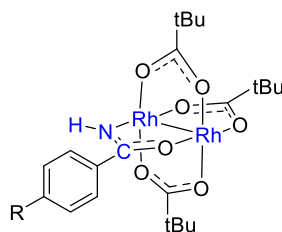


Abbildung 61: Einkristallstruktur von **258**. H-Atome und Lösungsmittel wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

7.3. ^{103}Rh -NMR von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen

Durch die 27 Protonen der drei Pivalat-Liganden ist diese Reihe an Verbindungen ideal zur Bestimmung der ^{103}Rh chemischen Verschiebung mittels des in Kapitel 6 vorgestellten Triple-Resonanz-NMR Experiments geeignet. Veränderungen in der ^{103}Rh chemischen Verschiebung sind in dieser Reihe von Komplexen mit gleicher Grundstruktur auf die elektronischen Eigenschaften der substituierten Benzamidat-Liganden zurückzuführen und können daher zu einem besseren Verständnis der Ligand-Metall Interaktionen beitragen. Die elektronischen Eigenschaften der Substituenten lassen sich dazu am besten mittels des Hammett-Parameters σ_p quantifizieren (Tabelle 29).^[239-240]

Tabelle 29: Chemische Verschiebungen von ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{103}Rh -Kernen in heteroleptischen Dirhodium(II)-Benzamidat-Komplexen in CD_3CN .



#	Komplex	R	σ_p ^[239]	δ ^{103}Rh [ppm]	δ ^{103}Rh [ppm]	δ ^{13}C [ppm]	δ ^1H [ppm]	δ ^{15}N [ppm]
1	258	NO_2	0,78	6268	7367	181,9	6,11	-291,0
2	259	CF_3	0,54	6272	7362	182,4	5,98	-294,4
3	260	Br	0,23	6274	7360	182,6	5,81	-297,9
4	261	H	0	6274	7360	183,9	5,73	-299,9
5	262	Me	-0,17	6277	7352	183,8	5,64	-301,8
6	263	OMe	-0,27	6283	7354	183,2	5,55	-304,3
7	265	NHMe	-0,70	6288	7349	183,7	5,29	-309,6

Wie auch schon im heteroleptischen Komplex **229** weisen diese heteroleptischen Dirhodium(II)-Benzamidat-Komplexe zwei um etwa 1000 ppm voneinander verschiedene ^{103}Rh chemische Verschiebungen für die entsprechenden Rhodium-Atome mit jeweils unterschiedlicher Koordinationsphäre auf. Ein Vergleich mit dem heteroleptischen Benzoat-Komplex **266** ($\delta^{103}\text{Rh} = 7318,5$) deutet erneut darauf hin, dass die chemischen Verschiebungen

zwischen 6260 und 6290 ppm dem Rhodium-Atom zuzuordnen sind, dass von drei O-Atomen und einem N-Atom koordiniert wird (Abbildung 62).

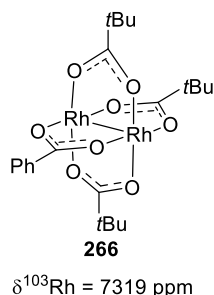


Abbildung 62: Heteroleptischer Benzoat-/Pivalat-Komplex **266**.

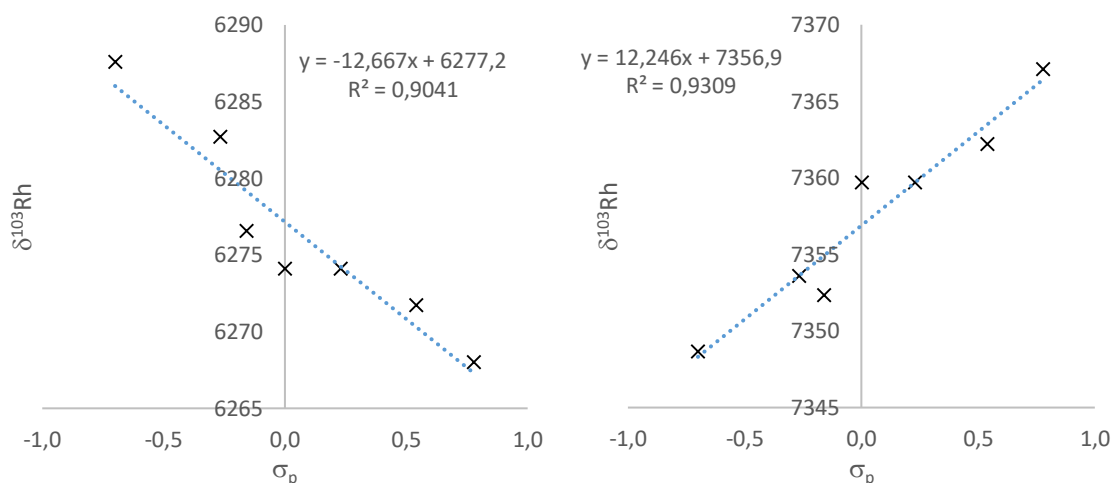


Abbildung 63: ^{103}Rh chemische Verschiebung der heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe in Tabelle 29 in Abhängigkeit des jeweiligen Hammett-Parameters.

Separat betrachtet weisen beide Rh-Verschiebungen eine lineare Korrelation ($R^2 > 0,9$) zu den Hammett-Parametern der jeweiligen Substituenten des Benzamidat-Liganden auf, was darauf hinweist, dass die Abschirmung der Rhodium-Atome unter anderem vom Benzamidat-Liganden beeinflusst wird. Interessanterweise zeigen die chemischen Verschiebungen der beiden Rhodium-Atome jedoch eine entgegengesetzte Abhängigkeit von den Hammett-Parametern. Während das tieffeld-verschobene Rhodium-Atom mit zunehmend elektronenziehenden ($\sigma_p > 1$) Benzamidat-Liganden weiter tieffeld-verschoben wird, verhält sich das andere Rhodium-Atom entgegengesetzt: Mit zunehmend elektronenziehenden Liganden sinkt dessen chemische Verschiebung, was auf einen stärker abgeschirmten und damit elektronenreicheren Rh-Kern hindeutet. Der genaue Ursprung dieses Effekts ist noch nicht aufgeklärt, jedoch zeigt sich hier nochmals sehr deutlich, wie unterschiedlich sich N- und O-Donor-Atome in überbrückenden Amidat-Liganden verhalten und dass eine elektronische Manipulation der Rhodium-Kerne in diesem Fall kontraintuitiv verläuft. Eine mögliche

Erklärung des beobachteten Effekts könnte die Rh-Rh-Bindung liefern. Die Bindung zwischen den unterschiedlichen Rhodium-Atomen ist sicherlich polarisiert und könnte dementsprechend auf die elektronischen Eigenschaften der Liganden reagieren. Insgesamt betrachtet kann der beobachtete Effekt für die untersuchten heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe so interpretiert werden, dass das postulierte reaktive Rhodium-Zentrum durch stärker elektronenziehende Liganden scheinbar elektronenreicher wird. NMR-Spektroskopie der anderen in die Ligand-Rhodium-Bindung involvierten Kerne zeigt, dass sowohl die ^{15}N - als auch die ^1H -chemische Verschiebung eine sehr gute Korrelation mit den Hammet Parametern zeigen ($R^2 > 0,99$) und wie erwartet mit zunehmend elektronenziehenden Substituenten steigen. Die ^{13}C Verschiebungen der Carboxamidat-Kohlenstoffe zeigen hingegen keine Korrelation ($R^2 = 0,7$) zu den Hammet-Parametern, was darauf hinweist, dass weitere Faktoren die ^{13}C chemische Verschiebung beeinflussen (Abbildung 64).

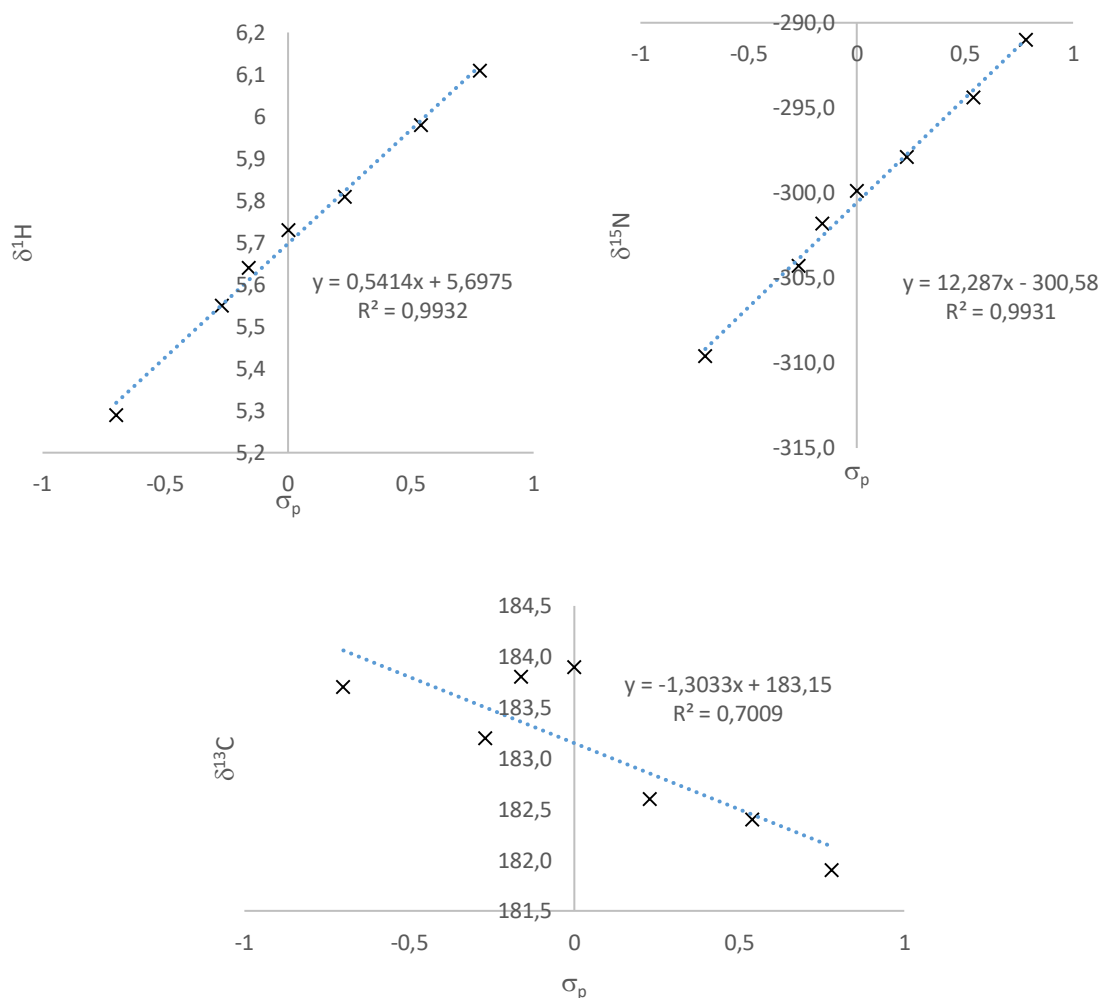


Abbildung 64: oben links: ^1H -chemische Verschiebung des N-H-Protons der heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexe aus Tabelle 29. oben rechts: ^{15}N -chemische Verschiebung der heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexe aus Tabelle 29. unten: ^{13}C -chemische Verschiebung des Amidat-Kohlenstoffs der heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat Komplexe aus Tabelle 29.

Im Folgenden wurde untersucht, ob durch Modifikationen der Liganden die Abschirmung der Rhodium-Atome noch stärker beeinflusst werden kann. Durch das formale Ersetzen eines Benzamidat-Liganden mit einem Thiobenzoat-Liganden in Komplex **267** wird eines der Rhodium-Atome noch weiter hochfeld-verschoben. Im Thiobenzoat-Komplex **267** sind die ^{103}Rh chemischen Verschiebungen um ca. 1700 ppm voneinander verschieden, was den enormen Effekt des S-Atoms und somit den Unterschied zwischen einer Rh-O-Bindung und einer Rh-S-Bindung verdeutlicht.

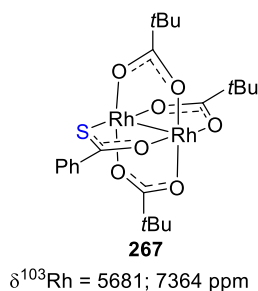
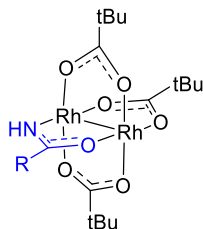


Abbildung 65: Heteroleptischer Thiobenzoat-Komplex **267**.

Der formale Austausch des Acetamids gegen Trifluoracetamid in Komplex **268** scheint interessanterweise nur Auswirkungen auf eines der zwei Rhodium-Atome zu haben. Während das Rhodium-Atom, welches wahrscheinlich vom N-Atom des Amidat-Liganden koordiniert wird, nur um 2 ppm verschoben ist, weist das andere Rhodium-Atom einen Unterschied in der chemischen Verschiebung von 90 ppm auf. Auch das Proton des Amidat-Liganden hat in beiden Komplexen eine deutlich unterschiedliche chemische Verschiebung. Der elektronenziehende Effekt der CF_3 -Gruppe hat also Auswirkungen auf das Amidat-Proton und das an das O-Atom gebundene Rhodium-Atom, aber nicht auf die Rh-N-Bindung (Tabelle 30).

Tabelle 30: ^{103}Rh chemische Verschiebung der Amidat-(**229**) und Trifluoramidat- (**268**) Komplexe.



#	Komplex	R	$\delta^{103}\text{Rh}$ [ppm]	$\delta^{103}\text{Rh}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]
1	229	CH_3	6288	7333	4,86
2	268	CF_3	6290	7420	6,47

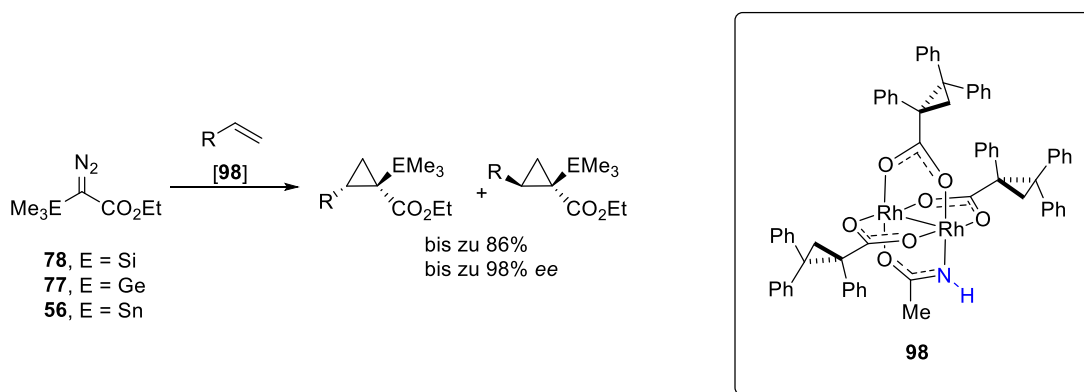
Fazit

Trifluoracetat-Liganden eignen sich sehr gut als „Dummy“-Liganden für die Darstellung heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe. Sie lassen sich leicht in Rhodium-Amidat-Komplexe einfügen und anschließend durch andere Carbonsäuren ersetzen. Diese Methode ermöglichte die Darstellung einer Reihe heteroleptischer Dirhodium(II)-Amidat-Komplexe, die mittels ^{103}Rh -NMR analysiert werden konnten.

Insgesamt zeigt sich, dass die ^{103}Rh chemische Verschiebungen der beiden inäquivalenten Rhodium-Atome durch Variation der Substituenten der Liganden beeinflusst werden. Die chemischen Verschiebungen der Rhodium-Atome korrelieren dabei mit den Hammett-Parametern der jeweiligen Substituenten. Für das Rhodium-Atom, welches an das N-Atom des Amidat-Liganden gebunden ist, ist die Abhängigkeit zu den Hammett-Parametern jedoch invers und elektronenziehende Substituenten führen paradoxerweise zu einem „elektronenreicheren“ Rhodium-Zentrum. Obwohl der Ursprung dieser Effekte noch nicht genau geklärt ist, zeigt sich an dieser Stelle doch ein enormes Potential für ein elektronisches Feintuning von neuen heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Katalysatoren.

8. Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurde die asymmetrische Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen untersucht. Bis auf ein einziges Beispiel einer intramolekularen Reaktion (Schema 18), wurde bisher keine hoch enantioselektive Variante dieser Reaktion beschrieben. Diese methodische Lücke ist bedauerlich, da die resultierenden, optisch aktiven, α -metallierten Cyclopropane nützliche Bausteine für Totalsynthesen oder die medizinische Chemie sind. In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Cyclopropanierung der leicht zugänglichen und stabilen, mit einem Gruppe IV Metall(oid) substituierten Derivate von Ethyl-Diazoacetat: **56**, **77** und **78**. Erste Untersuchungen zeigten, dass klassische homoleptische Dirhodium(II)-Komplexe zwar die Cyclopropanierung von Olefinen mit α -metallierten Diazoverbindungen katalysieren, jedoch nur geringe Enantioselektivität erhalten wurden. Diese Problemstellung wurde erstmals durch den neuen, chiralen, heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplex **98** gelöst, welcher die Cyclopropanierung von Olefinen mit **56**, **77** und **78** mit ausgezeichneter Enantioselektivität ermöglicht (Schema 68).



Schema 68: Asymmetrische Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen mit **98**.

Interessanterweise ist der homoleptische Vetter $[\text{Rh}_2((R)\text{-TPCP})_4]$ (**86**) kein geeigneter Katalysator für die Cyclopropanierung mit **56**. Der heteroleptische Dirhodium(II)-Komplex **98** wurde anfangs als Verunreinigung in Proben von **86** gefunden und mittels HPLC isoliert und anschließend charakterisiert. Mehrere heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe, die drei chirale (R)-TPCP-Liganden und einen achiralen Liganden tragen sind geeignete Katalysatoren für die Cyclopropanierung mit **56**; jedoch nur mit Komplex **98**, welcher einen Acetamidat-Liganden trägt wird eine exzellente Enantioselektivität erzielt. Kinetische Experimente zeigen außerdem, dass die Cyclopropanierung mit dem Amidat-Komplex **98** wesentlich schneller ablaufen als mit dem verwandten Acetat-Komplex **94**. Die Schlüsselrolle des Acetamidat-Liganden im enantiobestimmenden Schritt der Cyclopropanierung lässt sich durch eine inter-

Liganden Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Amidat-H-Atom und dem O-Atom des Ester-Substituenten des Carbens erklären. Die hohe Reaktivität des Carben-Intermediates **112** verhinderte, dass es isoliert und analysiert werden konnte. DFT-Rechnungen von **112** bestätigen die postulierte inter-Liganden Wasserstoffbrücke (Abbildung 66).

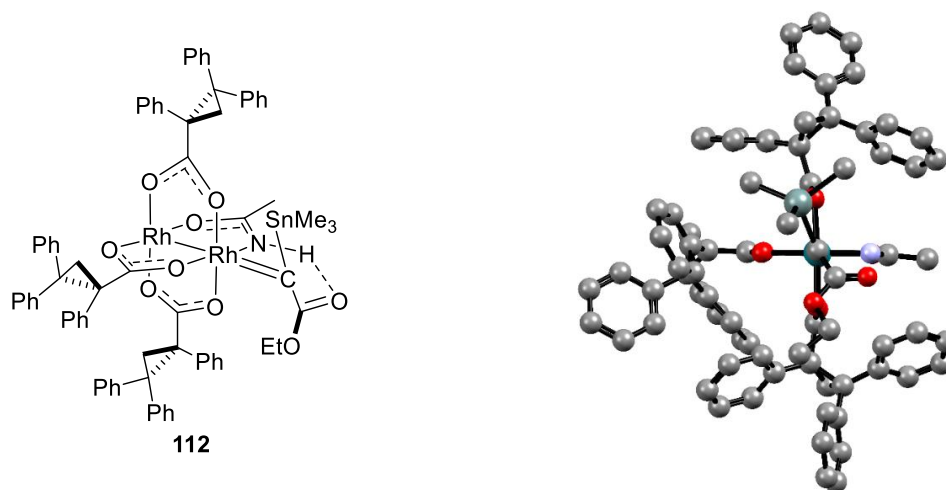


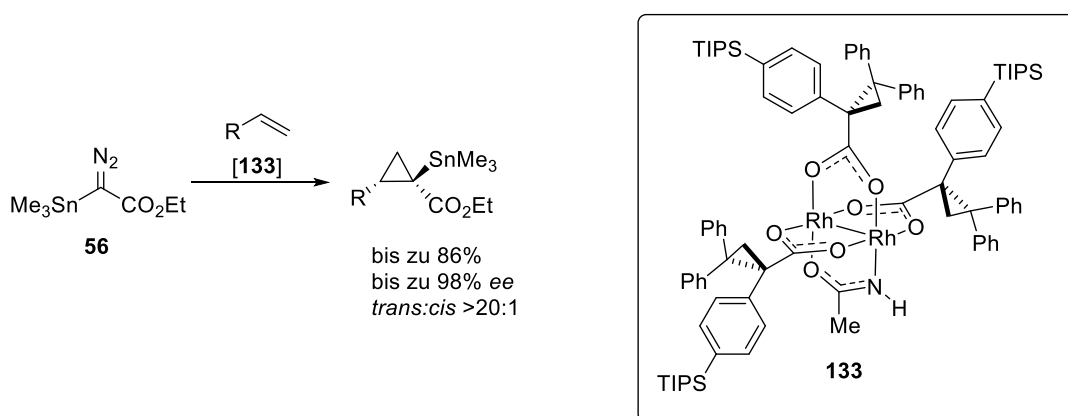
Abbildung 66: Links: Carben-Intermediat **112**. Rechts: Optimierte Struktur des Carben-Intermediats **112** auf dem B3LYP-D3/def2-svp Level.

Aus den DFT-Rechnungen ergibt sich, dass die inter-Ligand Wasserstoffbrücke die Enantioselektivität der Cyclopropanierung auf zwei Arten beeinflusst. Erstens wird dadurch die Rotation um die Rh-C Bindung in Intermediat **112** blockiert und die Konformation des Carbens so fixiert. Zweitens blockiert die Wasserstoffbrücke den Angriff des Olefins von der Seite des Amidat-Liganden. Für einen Angriff von dieser Seite müsste die Wasserstoffbrückenbindung aufbrechen, was die entsprechenden Übergangszustände energetisch deutlich benachteiligt. Diese inter-Liganden Wasserstoffbrücke ist bisher einzigartig in Dirhodium(II)-Komplexen und eröffnet neue Perspektiven zur Entwicklung von enantioselektiven Carben-Transfer-Katalysatoren

Bisher bot die anorganische Koordinationschemie keinen Zugang zu heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen wie **98**, was deren Anwendungen deutlich einschränkte. Im Folgenden wurde daher die Herstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplexen verbessert, indem die Reihenfolge der Einführung der Liganden invertiert wurde. In der ursprünglichen Synthese war vor allem die Koordination des Amidat-Liganden problematisch und mit geringen Ausbeuten verbunden. In der verbesserten Synthese wurde ausgehend von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) in einer Stufe ein dreifacher Ligandenaustausch durchgeführt, welcher die gewünschten heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexe je nach Ligand mit Ausbeuten von 12 % (**179**) bis 65 % (**98**) ergibt. Mittels dieser verbesserten

Darstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen ist es nun erstmals möglich diese wertvollen Katalysatoren gezielt darzustellen.

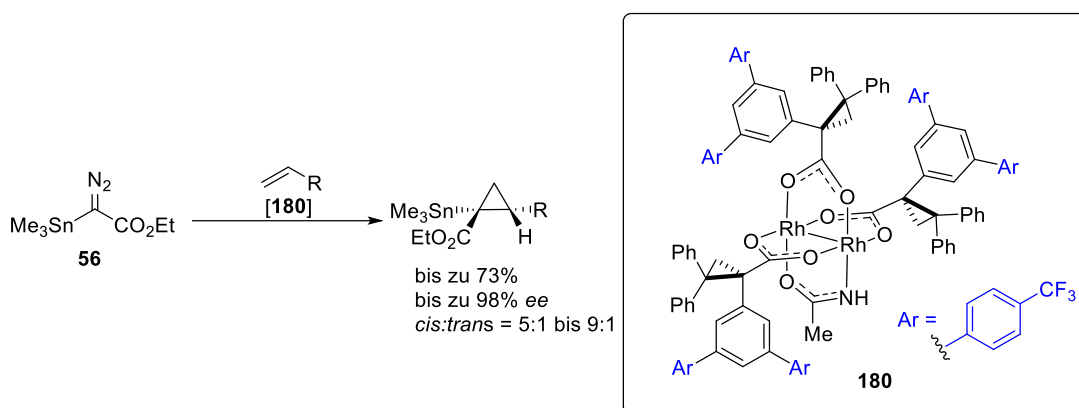
Katalysator **98** ermöglichte zwar die enantioselektive Darstellung verschiedener α -metallierter Cyclopropane, jedoch wurden stets beide möglichen Diastereomere gebildet. Daher wurde durch rationales Katalysator-Design eine zweite Generation von Dirhodium(II)-Katalysatoren entwickelt, welche eine sowohl enantio- als auch diastereoselektive Cyclopropanierung mit **56** ermöglichen sollten. Im Fokus stand dabei zunächst die Darstellung von *trans*-Cyclopropylstannanen, welche wertvolle Ausgangsverbindungen für anderweitig nicht zugängliche Cyclopropane sind. Dabei dirigierten sterisch anspruchsvolle Reste in *para*-Position des α -Phenylrings des TPCP-Liganden das angreifende Olefin in die zum gewünschten *trans*-Produkt führende Trajektorie. Mit Komplex **133**, welcher sterisch anspruchsvolle Triisopropylsilyl-Gruppen enthält, wurde die beste *trans*-Diastereoselektivität von bis zu >20:1 erhalten. **133** ermöglichte die enantio- und diastereoselektive Cyclopropanierung mit **56** mit einer Vielzahl von unterschiedlichen monosubstituierten Olefinen (Schema 69).



Schema 69: Asymmetrische und *trans*-diastereoselektive Cyclopropanierung mit **56** mit **133**.

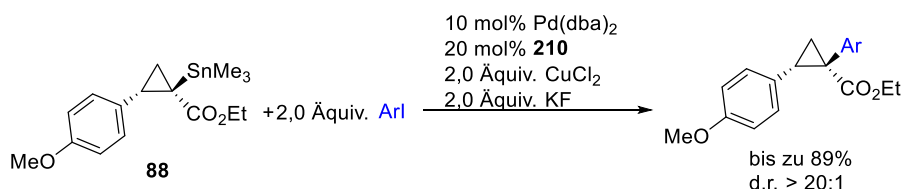
Durch Modifikationen des Amidat-Liganden, sowie an den 3,5-Positionen des α -Phenyl-Rings des TPCP-Liganden konnte eine dritte Katalysatorgeneration entwickelt werden, mit der in Cyclopropanierungen von α -metallierten Diazoverbindungen bevorzugt das *cis*-Diastereomer erhalten wird. Mit dem heteroleptische Dirhodium(II)-Komplex **180** konnte in Cyclopropanierungen von **56** mit einer Reihe von Styrol-Derivaten ein *cis:trans* Verhältnis von bis zu 9:1 (**100**) erreicht werden. Allerdings war ein deutlich eingeschränkter Substratumfang zu verzeichnen. Die Analyse der Kristallstruktur des *cis*-selektiven Katalysators **187** zeigt, dass einer der chiralen Liganden von **187** eine um 180° gedrehte Konformation im Vergleich zum ursprünglichen Katalysator **98** aufweist. Die veränderte Form der chiralen Tasche von **187** ist

demnach der Grund für die Schwierigkeiten diese Katalysatorgeneration weiter zu verbessern (Schema 70).



Schema 70: *cis*-diastereoselektive Cyclopropanierung mit **56** und **180**.

Ebenfalls wurde eine stereoretentive Stille-Kupplung von Cyclopropylstannanen entwickelt, die das erste Beispiel der Bildung eines quartären Stereozentrums durch Stille-Kupplung darstellt. Sowohl *cis*- als auch *trans*-Cyclopropylstannane sind geeignete Substrate. Cyclopropane mit funktionellen Gruppen, die nicht in der klassischen Carben-Cyclopropanierung toleriert werden würden, sind nun zugänglich (Schema 71).



Schema 71: Stereoretentive Stille-Kupplung von **88**.

^{103}Rh -NMR ist theoretisch eine ideale Methode zur Analyse der elektronischen Umgebung der Rhodium-Kerne in Rhodium-Katalysatoren. Bisher war die Detektion von ^{103}Rh chemischen Verschiebungen jedoch, aufgrund des geringen gyromagnetischen Momentes des ^{103}Rh -Kerns sowie vergleichsweise langer Relaxationszeiten, nur schwierig möglich. Ein neues H(C)Rh-Triple-Resonanz-NMR-Experiment ermöglicht jedoch die schnelle Bestimmung der ^{103}Rh chemischen Verschiebung einer Vielzahl von Dirhodium(II)-Komplexen (Abbildung 67). Durch diese bisher unzugänglichen Daten wurden neue Einblicke in die Koordinationschemie dieser Komplexe gewonnen.

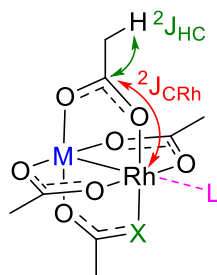


Abbildung 67: Schematische Darstellung des H(C)Rh-Triple Resonanz-NMR-Experiments mit Dirhodium(II)-Komplexen mit unterschiedlichen Metalloliganden (M), axialen Donor-Liganden (L), sowie äquatorialen Donor-Atomen (X).

Mittels der ^{103}Rh chemischen Verschiebungen der untersuchten Dirhodium(II)-Komplexe konnten die Einflüsse von axialen-, äquatorialen- und Metalloliganden ermittelt werden. Bei den axialen Liganden verändert sich die ^{103}Rh chemische Verschiebung in Relation zur Donorstärke des Liganden. Bei den äquatorialen Liganden wurde eine annähernd lineare Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom pK_A -Wert des Liganden und außerdem ein deutlicher Unterschied zwischen Carboxylat und Carboxamidat-Liganden festgestellt. Bei den Metalloliganden konnte eine Hochfeldverschiebung von etwa 1000 ppm bei einem Wechsel von Rh zu Bi beobachtet werden. Die theoretischen Hintergründe der ^{103}Rh chemischen Verschiebung konnten mittels DFT-Rechnungen und Zerlegung der chemischen Verschiebung in anisotrope Abschirmungstensoren erörtert werden. Die berechneten chemischen Verschiebungen stimmen sehr genau mit den gemessenen Werten überein. Durch gezielte Darstellung heteroleptischer Dirhodium-Komplexe mit unterschiedlichen Benzamidat-Liganden und deren Analyse mittels H(C)Rh-NMR ließen sich ferner die elektronischen Einflüsse der Amidat-Liganden auf die inäquivalenten Rhodium-Atome in heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen untersuchen. Darüber hinaus eröffnet das H(C)Rh-NMR-Experiment vielfältige Perspektiven zur Analyse von anderen Rhodium-Komplexen.

Insgesamt stellt die in dieser Arbeit entwickelte asymmetrische, intermolekulare Cyclopropanierung mit α -metallierten Diazoverbindungen einen wertvollen Zugang zu bisher nur schwierig oder gar nicht zugänglichen Cyclopropanen dar. Durch Variation der Olefine in der Cyclopropanierungsreaktion und weitere Diversifikation in der vorgestellten stereoretentiven Kreuzkupplung sind strukturell vielfältige Cyclopropane zugänglich. Ausschlaggebend für die hohe Enantioselektivität der Cyclopropanierung war die Entdeckung eines neuen heteroleptischen Dirhodium(II)-Amidat-Komplex. Dieser ist ein deutlich besserer Katalysator als alle traditionellen homoleptischen Komplexe und zeigt das Potential heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe in Carben-Transferreaktionen. Außerdem wurden verschiedene Methoden zur Herstellung von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen vorgestellt und eine Vielzahl von heteroleptischen Dirhodium(II)-Komplexen dargestellt.

Durch die systematischen Herstellungsmethoden für heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe eröffnen sich neue Perspektiven für dieses bisher kaum beachtete Feld. Die durchgeführten ^{103}Rh -NMR-Studien ermöglichten eine bisher undenkbbare Analyse der elektronischen Eigenschaften der Dirhodium(II)-Komplexe. In Zukunft können diese gewonnenen Erkenntnisse für die Entwicklung neuer Katalysatoren genutzt werden. Es stehen noch viele potentielle Anwendungen für heteroleptische Dirhodium(II)-Komplexe offen. Das gezielte Design und ein genaues Verständnis heteroleptischer Dirhodium(II)-Komplexe eröffnet damit vielfältige Perspektiven an der Grenze von organischer- und metallorganischer Synthesechemie.

9. Experimental

9.1. General

Unless stated otherwise, all reactions were carried out under argon atmosphere in flame dried Schlenk glassware, ensuring inert conditions. The solvents were purified by distillation over the indicated drying agents under argon: THF, Et₂O (Mg/anthracene); pentane, toluene (Na/K); CH₂Cl₂, chlorobenzene (CaH₂); MeCN was dried by an absorption solvent purification system based on molecular sieves. Flash chromatography: Merck Geduran silica gel 60 (40 – 63 μm).

NMR spectra were recorded on Bruker DPX 300, AVIII 400, AVIII 500 or AVNeo 600 spectrometers in the solvents indicated; chemical shifts are given in ppm relative to TMS, coupling constants (*J*) in Hz. Measurements were taken at 298 K unless indicated otherwise. The solvent signals were used as internal references and the chemical shifts converted to the TMS scale (CDCl₃: δ_C = 77.16 ppm; residual CHCl₃: δ_H = 7.26 ppm; CD₂Cl₂: δ_C = 54.0 ppm; residual CHDCl₂: δ_H = 5.32 ppm; C₆D₆: δ_C = 128.1 ppm; residual C₆HD₅: δ_H = 7.16 ppm; CD₃CN: δ_C = **1.32**, 118.3 ppm; residual CD₂H₂CN: δ_H = 1.94 ppm).^[241] Signal assignments were established using ¹H-¹³C-*edited*-HSQC and ¹H-¹³C-HMBC experiments. ¹⁹F and ¹⁰³Rh NMR shifts were referenced indirectly to the ¹H NMR frequency of the sample with the 'xiref'-macro in Bruker TOPSPIN 3.6.2 (for ¹⁰³Rh)/TOPSPIN 4.0.6.^[242] ¹⁹F shifts are reported relative to δ(CFCl₃)=0 ppm (Ξ(¹⁹F)=94.094011 %). ¹⁰³Rh NMR shifts are referenced to Ξ(¹⁰³Rh)=3.16 % unless indicated otherwise. 1D ¹⁰³Rh NMR (pulse sequence: zg) and 2D ¹H-¹⁰³Rh-HMBC spectra (pulse sequence: hmbcgpqfnd) were acquired on a AVIII 500 MHz NMR spectrometer equipped with a 5 mm BBFO probe (¹H, ¹⁹F & ³¹P-¹⁰⁹Ag) with z-gradient which could be tuned on the X-channel to ¹⁰³Rh beyond the specifications. The typical π/2 ¹⁰³Rh pulse length was 40 μs when a pulse power of 180 W was used. For the 1D ¹⁰³Rh NMR measurements, saturated samples in 5 mm NMR tubes were used. After excitation with a 70° pulse with a 32k complex data points were acquired. The total acquisition time per scan was approximately 4s. To obtain an acceptable SNR 15000 scans were averaged (17 h measurement time). The 1D ¹³C{¹H, ¹⁰³Rh} (pulse sequence: zgigf2igf3), 2D ¹³C{¹H}-¹⁰³Rh-HMBC and 2D H(C)Rh spectra were acquired on a AVIII 500 MHz NMR spectrometer equipped with a 5 mm TBI probe (¹H, ³¹P-¹⁰⁹Ag, ¹³C) with z-gradient coil which could be tuned on the broadband X-channel to ¹⁰³Rh beyond the specifications. The typical π/2 ¹⁰³Rh pulse length was 90 μs when a pulse power of 180 W was used. Spectra with ¹⁰³Rh in the indirect dimension (X-¹⁰³Rh-HMBC, H(C)Rh) were generally sparsely sampled (10 % - 15 % NUS). This reduced the measurement time significantly.

IR: Alpha Platinum ATR (Bruker), wavenumbers ($\tilde{\nu}$) in cm^{-1} . Most medium and weak resonances are omitted.

MS (EI): Finnigan MAT 8200 (70 eV), ESI-MS: ESQ 3000 (Bruker) or Thermo Scientific LTQ-FT or Thermo Scientific Exactive Spectrometer. HRMS: Bruker APEX III FT-MS (7 T magnet), MAT 95 (Finnigan), Thermo Scientific LTQ-FT or Thermo Scientific Exactive Spectrometer. GC-MS spectra were measured on a Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra instrument. LC analyses were conducted on a Shimadzu LC 2020 instrument equipped with a Shimadzu SPD-M20A UV/VIS detector. GC analyses were conducted on an Agilent technologies 7890B instrument with a FID detector.

Unless stated otherwise, all commercially available compounds (abcr, Acros, Aldrich, Alfa Aesar, FluoroChem, Strem, TCI) were used as received.

9.2. Preparation of Diazo Compounds

Caution Note: Diazo compounds are potentially explosive. Although no incident occurred during this work, caution is required during the work with diazo compounds.

Ethyl (trimethylstannyl)diazoacetate (56): A flame dried 50 mL Schlenk flask was charged with commercial N,N,1,1,1-pentamethylstannanamine (**55a**) (1.55 mL, 9.50 mmol) and diethyl ether (20 mL). A solution of ethyl diazoacetate in CH_2Cl_2 (6.4 mol/L, 1.5 mL, 9.60 mmol) was added dropwise via syringe over the course of 1 min at ambient temperature. The resulting orange mixture was stirred for 6 h before all volatile materials were removed in vacuo. The resulting orange greasy solid was purified by sublimation at 60 °C and $1 \cdot 10^{-3}$ mbar (*for safety reasons the sublimation was performed behind an additional protective shield even though no problems were encountered in different runs*) to give the title compound as a crystalline orange solid (2.60 g, 99 % yield). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 4.11 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.22 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 0.37 (s, $J_{\text{Sn-H}}$ = 56.4 Hz, 59.0 Hz, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz CD_2Cl_2): δ = 61.1, 14.8, -7.7 ppm (C-N₂ not detected, C-O detected in ^1H - ^{13}C -HMBC at 170.8 ppm); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CD_2Cl_2) = 25.5 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2982, 2109, 2067, 1672, 1464, 1376, 1350, 1275, 1172, 1095, 1046, 772, 738, 534, 508, 468 cm^{-1} ; HRMS (EI): m/z calcd. for $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ [M]: 278.0077; found: 278.0074. The analytical data is consistent with the literature.^[127]

The compound rapidly decomposes when exposed to air.

Ethyl (triethylsilyl)diazoacetate (64): To a solution of ethyl diazo acetate (6.4 mol·L⁻¹ in CH₂Cl₂, 1.0 mL, 6.40 mmol) and N-ethyl-diisopropylamine (1.5 mL, 8.60 mmol) in diethyl ether (20 mL) in a 100 mL Schlenk flask was added dropwise TES-Triflate (1.6 mL, 7.08 mmol) at -78 °C. The yellow solution was allowed to warm to ambient temperature and stirred for 24 h at this temperature. A colorless solid precipitated and the yellow solution was transferred into another 50 mL Schlenk-flask via cannula filtration. Then the volatiles were removed under reduced pressure to give the title compound as a yellow oil (1.10 g, 4.8 mmol, 75 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.15 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.04 – 0.89 (t, *J* = 7.8 Hz, 9H), 0.75 (q, *J* = 7.8 Hz, 6H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 167.11, 58.35, 11.99, 4.61, 0.90 ppm (C-N₂ not detected); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956, 2877, 2084, 1685, 1462, 1366, 1258, 1205, 1183, 1070, 1005, 721, 701, 588 cm⁻¹; HRMS (ESI+): *m/z* calcd. for C₁₀H₂₀N₂O₂Si₁Na₁ [M+Na]: 251.1186; found: 251.1190.

Ethyl (tributylstannyl)diazoacetate (65): To a flame dried 100 mL Schlenk flask was added a solution of dimethylamine (2.0 mol·L⁻¹ in THF, 23 mL, 27.60 mmol) and Bu₃Sn diethyl ether (10 ml). Then *n*-BuLi (1.60 mol·L⁻¹ in hexane, 15 mL, 24.00 mmol) was added slowly at -78 °C and the resulting colorless suspension was allowed to warm to ambient temperature. Tributyltin chloride (5 mL, 18.43 mmol) was added and the mixture stirred at 50 °C for 6 h, then transferred to another flame dried Schlenk flask through a cannula filter. Volatiles were removed under vacuum at ambient temperature and the resulting oil was distilled at 5·10⁻³ mbar and 80 °C to give 1,1,1-tributyl-N,N-dimethylstannanamine (**55b**) as a colorless oil (3.88 g, 9.70 mmol, 52 %), which was directly used for the next step.

A flame dried 50 ml Schlenk flask was charged with 1,1,1-tributyl-N,N-dimethylstannanamine (3.80 g, 11.37 mmol) and diethyl ether (50 ml). Then a solution of ethyl diazoacetate in CH₂Cl₂ (6.4 mol·L⁻¹, 1.8 mL, 11.52 mmol) was added dropwise with a syringe over the course of 1 minute at ambient temperature. The resulting orange mixture was stirred at ambient temperature for 12 h. The volatiles were removed under reduced pressure at 40 °C. The resulting orange liquid was further purified by distillation through a 70 mm vigreux-column at 5·10⁻³ mbar and 140 °C to yield ethyl (tributylstannyl)diazoacetate (3.19 g, 7.92 mmol, 69 % yield) as an orange oil, which decomposed when exposed to air. ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.11 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.74 – 1.53 (m, 6H), 1.45 – 1.26 (m, 6H), 1.22 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.18 – 1.06 (m, 6H), 0.90 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H) ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CD₂Cl₂) = 7.00 ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz CD₂Cl₂): δ = 61.1, 29.2, 27.7, 14.9, 14.0, 12.0 ppm (C-N₂ not detected, C-O detected in ¹H-¹³C-HMBC at 171.1 ppm); HRMS (ESI +): *m/z* calcd. for C₁₆H₃₂N₂O₂SnNa [M+Na]: 427.1378; found: 427.1380. The analytical data is consistent with the literature.^[127]

Ethyl (trimethylgermyl)diazoacetate (77): A flame dried 25 mL Schlenk flask was charged

with a solution of dimethylamine (1.2 mol·L⁻¹ in THF, 4 mL, 4.80 mmol) and diethyl ether (10 mL). *n*-BuLi (1.6 mol·L⁻¹ in hexane, 3 mL, 4.16 mmol) was added slowly at -78 °C and the resulting colorless suspension was allowed to warm to ambient temperature. After stirring for 30 min, the mixture was concentrated to dryness under reduced pressure to give a white solid. A solution of Me₃GeCl (496 mg, 3.24 mmol) in diethyl ether (5 mL) was added at 0 °C and the resulting mixture was stirred at 50 °C (bath temperature) for 1.5 h. The resulting light yellow slurry was transferred into a 25 mL two neck round bottom flask through a cannula-filter and then distilled at ≈ 110 °C into a 10 mL Schlenk flask which was cooled in a dry ice/acetone bath to give N,N,1,1,1-pentamethylgermanamine (76) as a colorless oil, which was directly used for the next step.

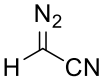
A solution of ethyl diazoacetate in CH₂Cl₂ (6.4 mol·L⁻¹, 0.3 mL, 1.92 mmol) was added via syringe over the course of 1 min to N,N,1,1,1-pentamethylgermanamine (220 mg, 1.13 mmol). The resulting orange mixture was stirred at 80 °C for 2 h in the Schlenk flask, which was connected to a cooling trap at -78 °C to capture all volatile materials formed. The resulting orange liquid was purified by distillation at 5·10⁻³ mbar, collecting the fraction that distilled at ≈70 °C to yield ethyl (trimethylgermyl)diazoacetate as a yellow liquid (72 mg, 0.31 mmol, 28 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.14 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.24 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.43 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 61.1, 14.8, -1.2. (C-N₂ and C-O detected in ¹H-¹³C-HMBC at 44.2 ppm and 170.5 ppm respectively); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1911, 2075, 1680, 1447, 1399, 1366, 1274, 1203, 1180, 1061, 828, 768, 737, 610, 574, 554, 475 cm⁻¹; HRMS (ESI+): *m/z* calcd. for C₇H₁₄GeN₂O₂Na [M+Na]: 255.0159; found: 255.0160. The analytical data is consistent with the literature.^[110]

Ethyl (trimethylsilyl)diazoacetate (78): A flame dried 50 mL Schlenk flask was charged with

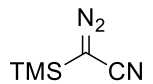
a solution of ethyl diazoacetate in CH₂Cl₂ (87 %, 0.5 mL, 4.14 mmol), N-ethyl-diisopropylamine (0.9 mL, 4.96 mmol) and diethyl ether (20 mL). The mixture was cooled to -78 °C before a solution of TMSOTf (0.8 mL, 4.14 mmol) in diethyl ether (5 mL) was added dropwise at this temperature. The resulting yellow mixture was allowed to warm to ambient temperature and stirring was continued for 20 h, during which time a colorless solid precipitated. The mixture was cannula filtered into a flame dried 50 mL two neck flask and all volatile materials were evaporated. The resulting oily, orange residue was purified by distillation at 1·10⁻³ mbar; the fraction that distilled at 29 °C was collected to give the title compound as an orange oil (562 mg, 73 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.19 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.26 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.25 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 60.8, 14.6, -13 ppm (C-N₂ and C-O detected in ¹H-¹³C-HMBC at 44.9 ppm and 171.1 ppm

respectively); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2096, 1683, 1366, 1211, 1185, 1074, 764, 698, 629, 485, 410 cm^{-1} ; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{SiNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 209.0717; found: 209.0718. The analytical data is consistent with the literature.^[243]

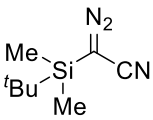
Diazoacetoneitrile (42):^[244] Aminoacetoneitrile hydrochloride (1050 mg, 11.30 mmol, 1.0 eq)

 was dissolved in water (5 mL) and cooled to 0 °C. Then CH_2Cl_2 (10 mL) was added and the mixture was vigorously stirred. NaNO_2 (780 mg, 11.30 mmol, 1.0 eq) was added in portions over 5 min. The yellow mixture was stirred for 15 min at 0 °C and then extracted with CH_2Cl_2 (4 x 10 mL). The combined organic extracts were washed with saturated aqueous sodium bicarbonate solution (15 mL) and then dried over sodium sulfate. The compound was not isolated and rather handled and stored in diluted form, since isolation of this compound poses a risk (*Diazoacetoneitrile (42) is explosive in isolated form and therefore should only be handled in diluted solutions*). Analysis was performed in a CH_2Cl_2 solution. ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 4.44 (s, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 111.2, 28.9 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ =3095, 2218, 2155, 2100, 1343, 502 cm^{-1} .

Trimethylsilyldiazoacetoneitrile (199): Trimethylsilyl triflate (2.02 mL, 11.18 mmol, 1.0 eq)

 was dissolved in dry CH_2Cl_2 (10 mL) and the solution was cooled to 0 °C. A solution of diazoacetoneitrile (750 mg, 11.18 mmol, 1.0 eq) and DIPEA (1.95 mL, 11.18 mmol, 1.0 eq) in CH_2Cl_2 (20 mL) was added slowly over 10 min. The mixture was stirred for 30 min at 0 °C and then allowed to warm to room temperature and stirred overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the orange residue was dispersed in diethyl ether (20 mL) and filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure to give the title compound as an orange oil (270 mg, 1.94 mmol, 17 %). ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.24 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 113.7, 23.6 (HMBC), -1.9 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ =2961, 2062, 1621, 1398, 1252, 1170, 1088, 1031, 909, 729, 638, 575, 517, 437 cm^{-1} ; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Si}$ [$\text{M}+\text{H}$]: 140.0639; found: 140.0640.

tert-Butyldimethylsilyldiazoacetoneitrile (200): tert-Butyldimethylsilyl triflate (2.50 mL,

 10.89 mmol, 2.0 eq) was dissolved in dry CH_2Cl_2 (10 mL) and the solution was cooled to 0 °C. A solution of diazoacetoneitrile (362 mg, 5.40 mmol, 1.0 eq) and DIPEA (2.00 mL, 11.48 mmol, 2.1 eq) in CH_2Cl_2 (20 mL) was added slowly over 10 min. The mixture was stirred for 30 min at 0 °C and then allowed to warm to room temperature and stirred overnight. Pentane (50 mL) was added to the reaction mixture and the formed suspension was filtered. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes: 1:99) to give the title compound as a yellow oil (437 mg, 2.41 mmol, 45 %). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.24 –

1.13 (m 3H), 1.10 – 1.05 (m, 18 H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 114.1, 26.0, 21.4$ (HMBC), 19.2, -6.8 ppm; HRMS (API-MS): m/z calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{SiNa}$ [M+Na]: 204.0927; found: 204.0931.

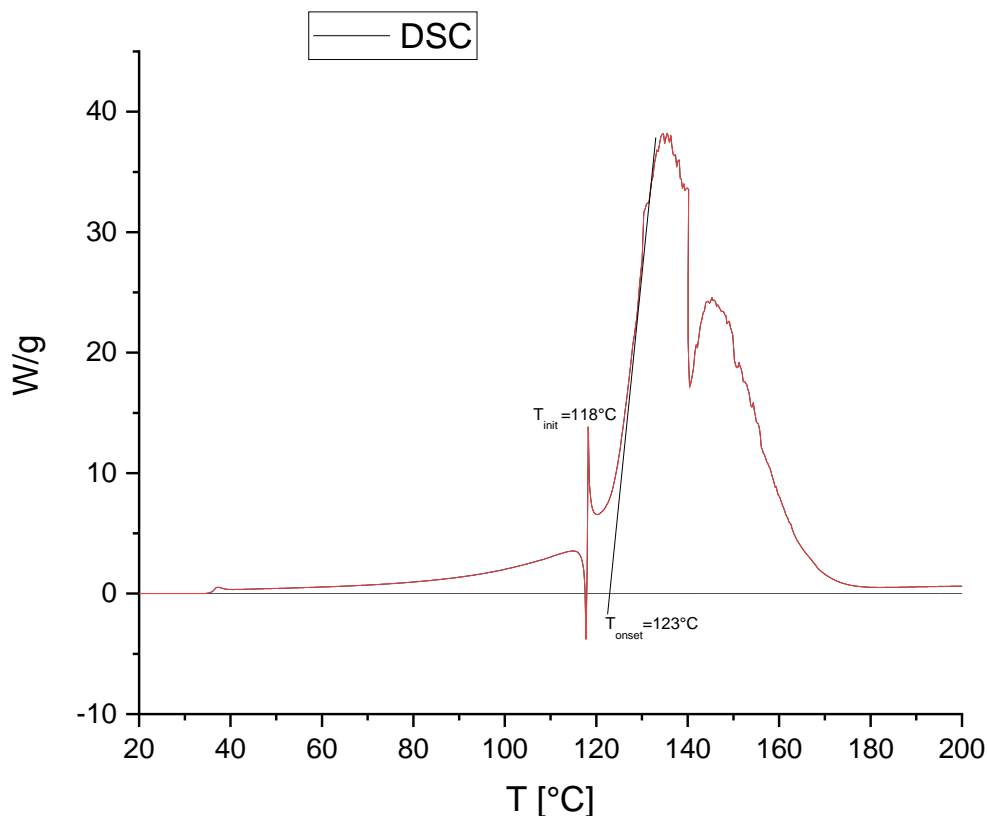
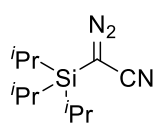


Figure S1: DSC of diazo compound **200** (heating rate: $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) (with Pascal Unkel).

Tri-*iso*-propylsilyldiazoacetonitrile (201): Tri-*iso*-propylsilyl triflate (2.20 mL, 8.18 mmol, 1.5 eq) was dissolved in dry CH_2Cl_2 (10 mL) and the solution was cooled to 0°C . A solution of diazoacetonitrile 362 mg, 5.40 mmol, 1.0 eq) and DIPEA (1.50 mL, 8.64 mmol, 1.6 eq) in CH_2Cl_2 (20 mL) was added slowly over



10 min. The mixture was stirred for 30 min at 0°C and then allowed to warm to room temperature and stirring was continued for 4 h. Then NaHCO_3 solution (30 mL, aqueous, saturated) was added and the resulting mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 30 mL). The combined organic extracts were washed with brine (30 mL), dried over MgSO_4 and concentrated. The crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes: 1:99) to give the title compound as a yellow oil (950 mg, 4.25 mmol, 79 %). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.99$ (s 9H), 0.25 (s, 6H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 114.2, 18.11, 17.74, 11.26$ ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{SiNa}$ [M+Na]: 246.1397; found: 246.1399.

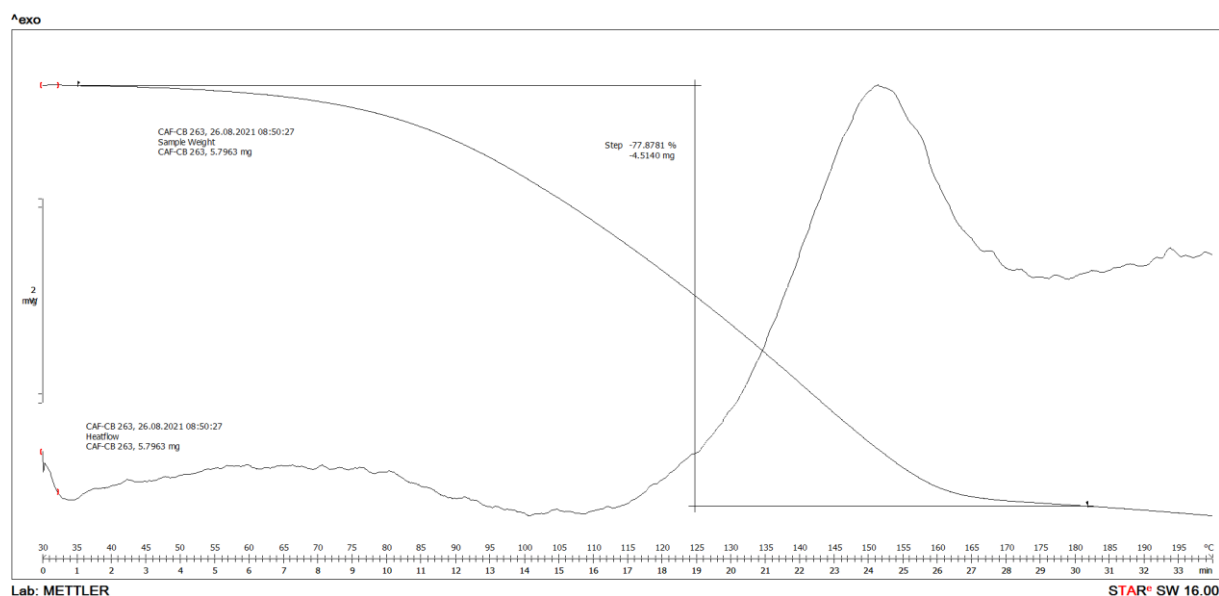
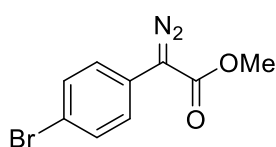


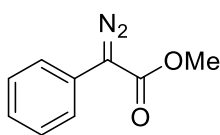
Figure S2: Thermogravimetric DSC of diazo compound **201** (sample weight: 5.79 mg, heating rate: 5 K·min⁻¹) (with Andre Pommerin).

Methyl 2-(4-bromophenyl)-2-diazoacetate (118): Prepared analogously. Orange crystalline



material (2.54 g, 9.96 mmol, 90 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.5 – 7.47 (m, 2H), 7.38 – 7.33 (m, 2H), 3.87 (s, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 165.4, 132.2, 125.5, 124.8, 119.5, 52.3 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2953, 2088, 1705, 1492, 1435, 1406, 1350, 1278, 1246, 1194, 1156, 1077, 1043, 1006, 910, 823, 740; EI-MS: *m/z* (%) = 254 (21, [M]), 228 (12), 196 (16), 185 (99), 183 (100), 169 (11), 155 (32), 117 (3), 104 (4), 88 (18), 76 (11), 62 (13), 50 (6); HR-MS (ESI-pos): *m/z* calcd. for [M+Na]⁺: 276.9583, found: 276.9581. The analytical data is consistent with the literature.^[245]

Methyl 2-diazo-2-phenylacetate (183): In a Schlenk tube, dry acetonitrile (2.5 mL) was

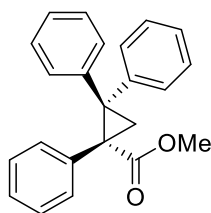


cooled to 0 °C in an ice bath. Then methyl phenylacetate (0.19 mL, 1.35 mmol) and 4-acetamidobenzenesulfonyl azide (p-ABSA) (479.0 mg, 1.99 mmol) were added. After the dropwise addition of DBU (0.32 mL, 2.14 mmol) the color changed from red to orange-brown. The mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. Upon full conversion, the mixture was diluted with water (10 mL) and CH₂Cl₂ (10 mL) and extracted three times with CH₂Cl₂ (10 mL each). The combined organic layers were washed twice with water (20 mL each), dried over MgSO₄, filtered and the solvent was removed in vacuo. The crude material was purified via flash chromatography (SiO₂, hexane/ethyl acetate 95:5) to give the title compound as an orange oil (225 mg, 1.28 mmol, 95 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.53 – 7.50 (m, 2H), 7.44 – 7.39 (m, 2H), 7.23 – 7.19 (m, 1H), 3.90 (s, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 165.7, 129.0,

125.9, 124.0, 52.1 ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3092, 3060, 3026, 3002, 2953, 2845, 2080, 1697, 1598, 1576, 1498, 1434, 1351, 1286, 1245, 1190, 1151, 1077, 1050, 1024, 907, 837, 793, 752, 689, 667, 534 496. The analytical data is consistent with the literature^[246].

9.3. Preparation of Ligands

Methyl (*R*)-1,2,2-triphenylcyclopropane-1-carboxylate (92-Me**):** A solution of **183** (2.00 g,



11.35 mmol) in pentane (10 mL) was added with syringe pump over a course of 3 h to a mixture of diphenylethylene (3.00 mL, 17.03 mmol) and $[\text{Rh}_2((R)\text{-DOSP})_4]$ (**85**) (100 mg, 0.05 mmol) in pentane (30 mL) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirring was continued for 12 h. The solvent was evaporated and the

residue purified by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate, 99:1) to give the title compound as a colorless solid (2.57 g, 7.83 mmol, 69 %, 98 % *ee*). Recrystallization from refluxing hexanes/ethyl acetate (1:99) gave the title compound as a crystalline solid with >99 % *ee* (2.05 g, 6.24 mmol, 55 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.51 (m, 2H), 7.33 (m, 4H), 7.24 (m, 1H), 7.17-7.08 (m, 3H), 6.99-6.91 (m, 5H), 3.36 (s, 3H), 2.69 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 2.42 (d, J = 5.6 Hz, 1H) ppm. The analytical data is consistent with the literature.^[166]

The racemic ligand was prepared analogously but with $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]$ (**205**) instead of $[\text{Rh}_2((R)\text{-DOSP})_4]$ (**85**). The optical purity was determined by HPLC (250 mm Chiralpak IA, $3\text{ }\mu\text{m}$, 4.6 mm, 10 % 2-propanol in *n*-heptane, $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min, UV 220 nm): 5.45 min (major) and 6.63 min (minor) (Figure S3).

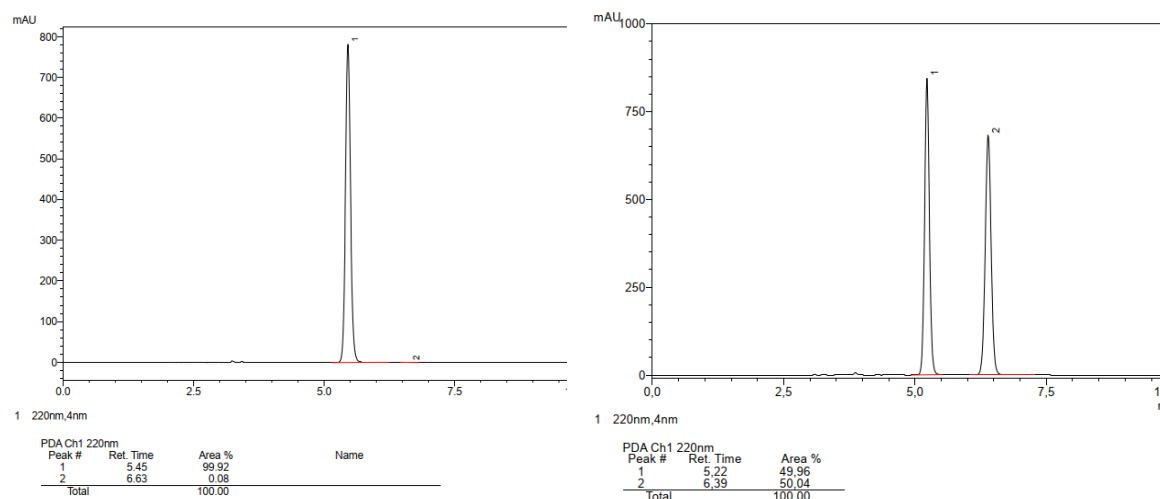
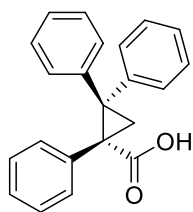


Figure S3: HPLC traces of methyl (*R*)-1,2,2-triphenylcyclopropane-1-carboxylate (**92-Me**) (left) and the corresponding racemate (right).

(R)-1,2,2-Triphenylcyclopropane-1-carboxylic acid (92): TMSOK (3.070 g, 21.56 mmol)



was added to a solution of **92-Me** (708 mg, 2,16 mmol) in THF (10 mL) and the resulting mixture was stirred at room temperature for 12 h. The solution was cooled to 0 °C before a solution of citric acid in water (3.0 mol·L⁻¹, 1.0 mL) was added. After stirring for 30 min, the mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL) and the combined organic extracts were washed

with brine (20 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate, 4:1) to give title compound as a colorless solid. (543 mg, 173 mmol, 80 %, >99 % *ee*). ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.51 (m, 2H), 7.35-7.28 (m, 4H), 7.14 -6.85(m, 9H), 2.54 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 2.48 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H) ppm; ¹³C-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 174.4, 142.1, 139.7, 135.4, 131.9, 129.7, 128.9, 128.4, 127.7, 127.4, 127.0, 126.9, 126.3, 45.9, 42.1, 25.6 ppm; HRMS (ESI⁻): *m/z* calcd. for C₂₂H₁₇O₂ [M-H]: 313.1234; found: 313.1236; [α]_D²⁰: -306.3° (c = 1.0 g·100 mL⁻¹, CHCl₃) [Lit.^[166]: [α]_D²⁰: -223.5° (c = 1.0 g·100 mL⁻¹, CHCl₃)]. The analytical data is consistent with the literature.^[166]

The enantiomeric excess (*ee*) was determined by converting a sample of the acid (10 mg, 0.03 mmol) back into the methyl ester by stirring it in DMF (1 mL) in the presence of methyl iodide (4 μL, 0.06 mmol) and potassium carbonate (8.8 mg, 0.06 mmol) for 12 h followed by extraction into CH₂Cl₂ (2 mL). HPLC for corresponding methyl ester (250 mm Chiralpak IA, 3μm, 4.6 mm, 10 % 2-propanol in n-heptane, 1 mL·min⁻¹, 10 min, UV 220 nm): 5.45 min (major) and 6.63 min (minor) (Figure S4).

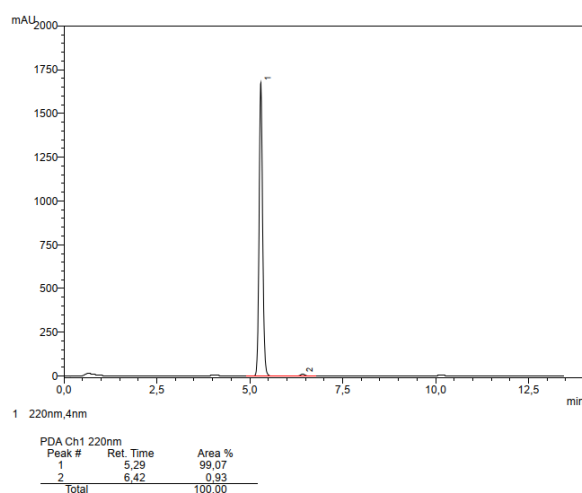
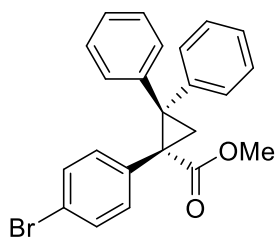
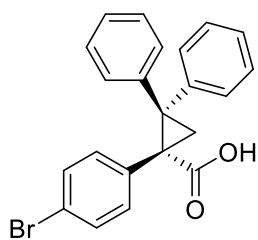


Figure S4: HPLC trace of **92-Me**, obtained by methylation of **92**.

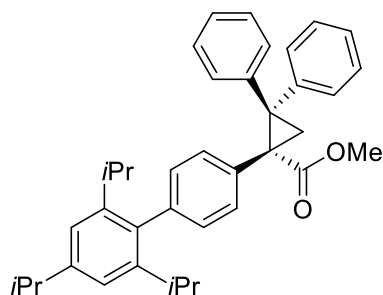
Methyl (*R*)-1-(4-bromophenyl)-2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylate (120):^[64] The

title compound was prepared according to the procedure for Methyl 1,2,2-triphenylcyclopropane-1-carboxylate described above. It was obtained as a white solid (3.19 g, 7.83 mmol, 80 %). $[\alpha]_D^{20} = -244.9^\circ$ ($c = 1.01$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.49 - 7.44$ (m, 2H), 7.34 - 7.29 (m, 2H), 7.26 - 7.21 (m, 3H), 7.20 - 7.15 (m, 2H), 7.03 - 6.93 (m, 5H), 3.34 (s, 3H), 2.67 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 1H), 2.37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.1, 141.8, 139.3, 135.0, 133.6, 130.8, 129.9, 128.7, 128.5, 127.9, 127.2, 126.5, 121.3, 52.3, 44.7, 42.6, 22.8$ ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3025, 2948, 1722, 1600, 1491, 1448, 1433, 1394, 1305, 1259, 1217, 1141, 1075, 1010, 956, 872, 824, 750, 705, 595, 533; EI-MS: m/z (%) = 408 (12, [M]), 376 (15), 347 (100), 295 (4), 268 (57), 191 (24), 165 (31), 133 (15), 102 (6), 77 (4); HR-MS (ESI-pos): m/z calcd. for $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 429.046074, found: 429.045760. HPLC: 150 mm Chiralpak IB-N-3, 4.6 mm i.D. (10 min, 1.0 mL/min, n-heptane/2-propanol = 98 : 2, UV 225 nm) tR: Major: 4.59 min, Minor: 5.25 min, 97 % *ee*. The analytical data is consistent with the literature.^[64]

(*R*)-1-(4-Bromophenyl)-2,2-diphenylcyclopropane-1-carboxylic acid (115):^[64] The title

compound was prepared analogously to 1,2,2-triphenylcyclopropane-1-carboxylic acid (**92**) as a white solid (2.56 g, 6.50 mmol, 88 %, > 99 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -289.7$ ($c = 1.08$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.49 - 7.43$ (m, 2H), 7.34 - 7.26 (m, 3H), 7.26 - 7.22 (m, 2H), 7.17 - 7.12 (m, 2H), 7.04 - 6.93 (m, 5H), 2.59 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 1H), 2.43 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.5, 141.4, 139.1, 134.6, 133.6, 130.8, 129.9, 128.8, 128.6, 128.0, 127.3, 126.7, 121.5, 45.9, 42.0, 23.4$ ppm; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3025, 2868, 2632, 1689, 1490, 1449, 1413, 1305, 1263, 1241, 1076, 1012, 990, 868, 754, 704, 669, 536; EI-MS: m/z (%) = 392 (9, [M]), 347 (100), 268 (52), 236 (19), 191 (25), 165 (31), 133 (9), 105 (10), 77 (5); HR-MS (ESI-pos): m/z calcd. for $[\text{M}+\text{H}]^+$: 393.048480, found: 393.048330. The analytical data is consistent with the literature. ^[64] The optical purity was determined by HPLC (Chiralcel OD-3R, 4.6 mm i.D., methanol/0.1 % TFA 85:15, 1.0 mL/min) [t_{R}] = 4.92 min (minor), 5.45 min (major).

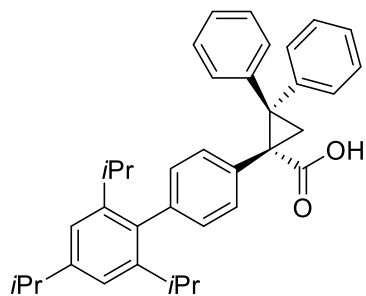
Compound (R)-121: A flame dried two neck flask with an attached reflux condenser was



charged with **120** (285 mg, 0.70 mmol), 2,4,6-triisopropylphenyl-boronic acid (327 mg, 1.28 mmol), K_3PO_4 (600 mg, 2.83 mmol) and a THF/water mixture (4:1, 15 mL). To degas the mixture, it was stirred at reflux temperature for 5 min, cooled to ambient temperature before $Pd(dppf)Cl_2$ (17 mg, 0.02 mmol) was added. The red reaction mixture was

stirred at reflux temperature for 12 h. After it had cooled to ambient temperature, it was diluted with ethyl acetate (20 mL) and water (5 mL). The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2 x 20 mL) and the combined organic phases were dried over $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 1:9) to give the title compound as a colorless solid (313 mg, 0.59 mmol, 84 %). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.57 – 7.49 (m, 2H), 7.39 – 7.31 (m, 4H), 7.30 – 7.21 (m, 2H), 7.09 – 6.49 (m, 8H), 3.39 (s, 3H), 2.97 – 2.85 (m, 1H), 2.71 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 2.55 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 2.42 – 2.28 (m, 2H), 1.32 – 1.22 (m, 6H), 1.00 (dd, J = 6.9, 2.1 Hz, 12H) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 171.7, 147.8, 146.6, 142.1, 139.8, 139.3, 136.9, 133.8, 131.4, 130.1, 129.0, 128.9, 128.5, 127.5, 127.1, 126.0, 120.5, 52.2, 44.9, 42.8, 34.4, 30.1, 24.4, 24.3, 24.2, 22.4 ppm; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $C_{38}H_{42}O_2Na$ [$M+Na$]: 553.3077; found: 553.3079.

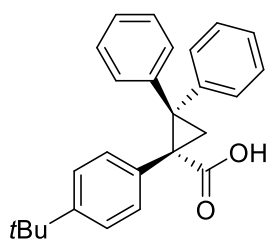
Compound (R)-122: **121** (307 mg, 0.58 mmol) was dissolved in THF (10 mL). TMSOK



(870 mg, 6.10 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 12 h. The mixture was cooled to 0 °C. Aqueous citric acid solution (3 mol·L⁻¹, 1 mL) was added and the mixture was stirred for 30 min. Then the reaction mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL) and the combined organic extracts were washed with brine (20 mL) and dried

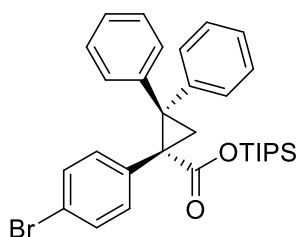
over Na_2SO_4 . The solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 1:4) to give title compound as a colorless solid. (207 mg, 0.40 mmol, 69 %). $[\alpha]_D^{20}$ = -180,3° (c = 0.9, $CDCl_3$). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.60 – 7.46 (m, 2H), 7.46 – 7.27 (m, 5H), 7.08 – 6.81 (m, 9H), 2.91 (p, J = 6.9 Hz, 1H), 2.64 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 2.60 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 2.33 (p, J = 6.8 Hz, 2H), 1.28 (d, J = 6.9 Hz, 6H), 0.99 (dd, J = 6.9, 2.6 Hz, 12H) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ = 175.6, 147.9, 146.6, 141.6, 139.5, 139.5, 136.8, 133.4, 131.5, 130.1, 129.0, 129.0, 128.6, 127.5, 127.2, 126.2, 120.5, 46.1, 42.2, 34.4, 30.1, 24.4, 24.3, 24.2, 23.1 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3026, 2959, 2868, 1692, 1605, 1450, 1238, 1069, 876, 757, 703 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $C_{37}H_{40}O_2Na$ [$M+Na$]: 539.2920; found: 539.2920.

(R)-1-(4-Bromophenyl)-2,2-diphenylcyclopropanecarboxylic acid (124): The title



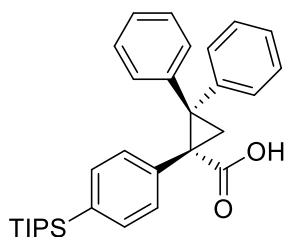
compound was prepared according to a reference.^[99] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.62 – 7.40 (m, 2H), 7.40 – 7.22 (m, 3H), 7.22 – 7.07 (m, 4H), 7.00 – 6.80 (m, 5H), 2.57 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 2.41 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 1.21 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 176.3, 150.0, 141.8, 139.7, 132.2, 131.6, 130.1, 128.8, 128.5, 127.6, 127.1, 126.2, 124.5, 60.6, 45.5, 42.4, 34.5, 31.4, 23.6, 14.3 ppm; HRMS (ESI –): *m/z* calcd. for C₂₆H₂₅O₂ [M–H]: 369.1860; found: 369.1862.

(R)-Triisopropylsilyl-1-(4-bromophenyl)-2,2-diphenylcyclopropanecarboxylate (125):



TIPS-Cl (0.32 mL, 1.49 mmol) was added to a solution of **115** (534 mg, 1.36 mmol) and imidazole (120 mg, 1.76 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL). The clear reaction mixture became opaque and was stirred for 2 h at ambient temperature, before it was diluted with MTBE (10 mL) and extracted with water (10 mL). The aqueous phase was extracted with MTBE (3 x 10 mL) and the combined organic phases were dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The resulting crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 1:99 – 1:9) to give the title compound as a colorless oil (735 mg, 98 %). $[\alpha]_D^{20} = -165.0^\circ$ (*c* = 0.90, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.59 – 7.46 (m, 2H), 7.40 – 7.28 (m, 2H), 7.26 – 7.10 (m, 5H), 7.06 – 6.92 (m, 5H), 2.64 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 2.39 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 1.31 – 0.95 (m, 3H), 0.85 (dd, *J* = 10.4, 7.4 Hz, 18H) ppm; ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 170.5, 141.6, 139.7, 136.0, 133.6, 130.6, 130.2, 128.7, 128.5, 127.8, 127.0, 126.3, 120.8, 45.1, 44.0, 23.9, 17.7, 17.6, 11.8 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2945, 2867, 1706, 1491, 1464, 1450, 1303, 1260, 1221, 1146, 1073, 1012, 883, 734, 703$ cm⁻¹; EI-MS: *m/z* (%) = 550 (46, [M]), 507 (100), 426 (13), 376 (51), 348 (11), 295 (5), 268 (37), 191 (10), 165 (23), 115 (12), 59 (21); HRMS (ESI +): *m/z* calcd. for C₃₁H₃₇BrO₂SiNa [M+Na]: 571.1639; found: 571.1641.

(R)-1-(4-Triisopropylphenyl)-2,2-diphenylcyclopropanecarboxylic acid (126): A flame

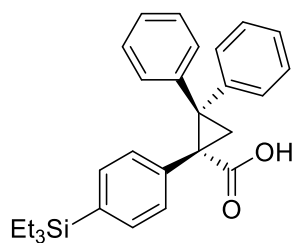


dried Schlenk flask under argon atmosphere was charged with **125** (735 mg, 1.34 mmol) and THF (10 mL). The mixture was cooled to –78° C in a dry ice acetone bath and then *t*-BuLi (1.7 mol·L⁻¹ in pentane, 2.0 mL, 3.4 mmol) was added. The colorless mixture became orange and was stirred at –78 °C for 15 min before TIPS-Cl (0.35 mL, 1.64 mmol) was added and the mixture was allowed to warm to ambient temperature and further stirred for 12 h. Concentrated aqueous NH₄Cl solution (10 mL) was added slowly and the mixture was extracted with MTBE (3 x 25 mL). The combined organic phases were washed

with brine, dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The obtained material was dissolved in THF (6 mL) and transferred to a 25 mL round bottom flask. Then MeOH (24 mL) and KF (85 mg, 1.47 mmol) were added. The mixture was stirred for 1 h at ambient temperature, before it was diluted with ethyl acetate (20 mL) and concentrated aqueous NH_4Cl solution (10 mL). The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL). The combined organic phases were washed with brine (20 mL), dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 5:95 - 1:9) to give the title compound as a colorless solid (308 mg, 0.65 mmol, 49 %). $[\alpha]_D^{20} = -182.8^\circ$ ($c = 1.00$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.57 - 7.43$ (m, 2H), 7.38 - 7.14 (m, 7H), 6.98 - 6.77 (m, 5H), 2.58 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 2.50 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 1.34 - 1.22 (m, 3H), 1.03 - 0.86 (m, 18H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 176.5, 141.5, 139.4, 135.5, 134.5, 133.3, 131.0, 130.1, 128.7, 128.5, 127.5, 127.1, 126.1, 45.8, 42.6, 23.2, 18.6, 18.6, 10.8$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 3061, 3024, 2942, 2890, 2864, 1691, 1495, 1450, 1251, 883, 757, 703, 693, 678$ cm^{-1} ; EI-MS: m/z (%) = 470 (31, [M]), 427 (100), 385 (43), 357 (39), 296 (20), 268 (8), 236 (10), 191 (15), 167 (11), 115 (7), 75 (7); HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{O}_2\text{Si}$ [M-H]: 469.2568; found: 469.2569.

The following silylated ligands were prepared accordingly:

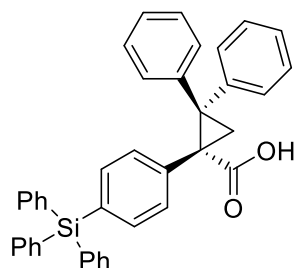
(R)-1-(4-Triisopropylphenyl)-2,2-diphenylcyclopropanecarboxylic acid (127): Colorless



solid (90 mg, 0.21 mmol, 77 %). $[\alpha]_D^{20} = -204.2^\circ$ ($c = 1.00$ g·100 mL $^{-1}$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.51 - 7.47$ (m, 2H), 7.38 - 7.13 (m, 7H), 7.07 - 6.79 (m, 5H), 2.60 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.46 (dd, $J = 5.5, 2.6$ Hz, 1H), 1.28 - 0.79 (m, 9H), 0.77 - 0.61 (m, 6H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 175.4, 141.6, 139.5, 136.0, 135.7, 133.5, 132.0,$

131.2, 130.2, 130.1, 129.2, 128.8, 128.7, 128.6, 128.4, 127.7, 127.5, 127.1, 126.2, 45.6, 42.7, 23.5, 7.4, 3.4 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 3060, 3023, 2953, 2909, 2874, 1969, 1495, 1449, 1414, 1237, 1004, 704$ cm^{-1} ; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Si}$ [M-H]: 427.2099; found: 427.2102.

(R)-1-(4-(Triphenylsilyl)phenyl)-2,2-diphenylcyclopropanecarboxylic acid (128):

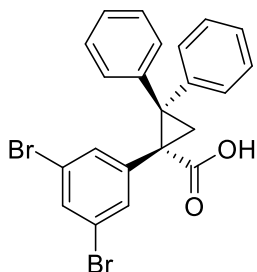


Colorless solid (122 mg, 0.21 mmol, 78 %). $[\alpha]_D^{20} = -168.8^\circ$ ($c = 1.00$, CDCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.59 - 7.38$ (m, 12H), 7.38 - 7.19 (m, 11H), 7.06 - 6.70 (m, 6H), 2.59 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 2.51 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 176.1, 141.5,$

139.4, 136.8, 136.5, 135.7, 134.3, 132.7, 132.0, 131.5, 130.0, 129.7, 128.8, 128.6, 127.9, 127.7, 127.7, 127.6, 127.2, 127.2, 126.2, 46.0, 42.6, 23.3 ppm; IR (film, ATR)

$\tilde{\nu}$ = 3066, 3024, 1689, 1600, 1428, 1302, 1110, 909, 736, 701, 511 cm^{-1} ; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Si}$ [$\text{M}-\text{H}$]: 571.2099; found: 571.2104.

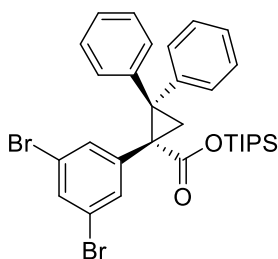
(*R*)-1-(3,5-Dibromophenyl)-2,2-diphenylcyclopropanecarboxylic acid (169**):** prepared



according to a reference.^[99] The *S*-enantiomer was prepared accordingly using $[\text{Rh}_2((R)\text{-PTAD})_4]$ (**(*R*)-83**) instead of $[\text{Rh}_2((S)\text{-PTAD})_4]$ (**(*S*)-83**). $[\alpha]_D^{20} = -26,0^\circ$ ($c = 1.0$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.47 - 7.43$ (m, 2H), 7.38 (m, 1H), 7.35 - 7.28 (m, 5H), 7.09 - 7.05 (m, 2H), 7.03 - 6.99 (m, 3H), 2.58 (d, 1H), 2.44 (d, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 174.82$, 141.00, 133.88, 132.92, 129.77,

128.71, 128.66, 128.17, 127.45, 127.08, 121.88, 46.41, 41.58, 23.25 ppm; HRMS (ESI $+$): m/z calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ [$\text{M}+$]: 469.9445; found: 469.9444; HPLC: 150 mm Chiralpak IB-N3, 4.6 mm i.d. (15 min, 1.0 mL/min, acetonitrile/0.1 % TFA in water = 65 % : 45 %, UV 220 nm) tR: Major: 5.82 min, Minor: 5.14 min, 97.5 % *ee*.

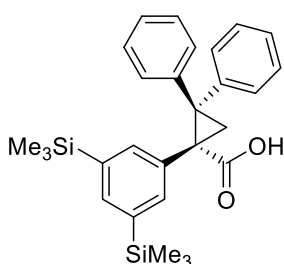
(*R*)-170: A solution of (**(*R*)-169**) (200 mg, 0.51 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) was added to a flame



dried Schlenk flask under argon atmosphere charged with imidazole (60 mg, 0.88 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL). TIPS-Cl (0.16 mL, 0.75 mmol) was added to this mixture. The clear reaction mixture became opaque and was stirred for 2 h at ambient temperature, before it was diluted with MTBE (10 mL) and extracted with water (10 mL). The aqueous

phase was extracted with MTBE (3 x 10 mL) and the combined organic phases were dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The resulting crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 1:99 - 1:9) to give the title compound as a colorless oil (297 mg, 93 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.40$ (dd, $J = 8.2$, 1.3 Hz, 2H), 7.24 - 7.11 (m, 6H), 7.02 - 6.81 (m, 5H), 2.52 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.30 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 1.07 - 0.93 (m, 3H), 0.84 - 0.70 (m, 18H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 169.7$, 141.3, 141.1, 139.2, 134.0, 132.5, 130.2, 128.7, 128.7, 128.1, 127.3, 126.8, 121.8, 45.8, 43.7, 23.7, 21.2, 17.9, 17.8, 17.7, 12.0 ppm.

(*R*)-171: A flame dried Schlenk flask under argon atmosphere was charged with (**(*R*)-170**

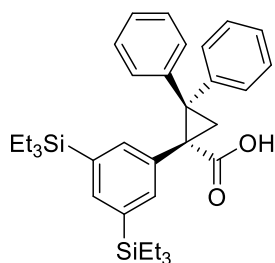


(261 mg, 0.43 mmol) and THF (10 mL). The mixture was cooled to -78°C in a dry ice acetone bath and then *t*-BuLi (1.7 mol·L $^{-1}$ in pentane, 1.1 mL, 1.9 mmol) was added. The colorless mixture became orange and was stirred at -78°C for 15 min. TMS-Cl (0.12 mL, 0.95 mmol) was added and the mixture was allowed to warm to ambient temperature and stirred for 12 h. Concentrated aqueous

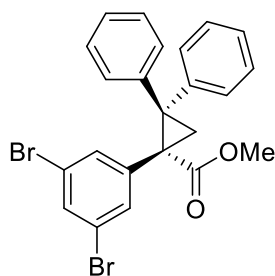
NH_4Cl solution (10 mL) was added slowly and the mixture was extracted with MTBE (3 x 25 mL). The combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude material was dissolved in THF (6mL) and the resulting solution transferred to a 25 mL round bottom flask. MeOH (24mL) and KF (28 mg, 0.48 mmol) were added and the mixture stirred for 1 h at ambient temperature before it was diluted with ethyl acetate (20 mL) and concentrated aqueous NH_4Cl solution (10 mL). The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL). The combined organic phases were washed with brine (20 mL), dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 5:95 - 1:9) to give the title compound as a colorless solid (117 mg, 0.26 mmol, 61 %). $[\alpha]_D^{20} = -175.0^\circ$ ($c = 0.90$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.56 - 7.49$ (m, 2H), 7.42 - 7.25 (m, 6H), 7.05 - 6.84 (m, 5H), 2.62 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.46 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 0.17 (s, 18H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 174.4, 138.7, 137.7, 136.7, 130.3, 128.7, 128.6, 127.7, 127.2, 126.3, 44.5, 43.2, 23.7, -1.0$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 3025, 2953, 2896, 1689, 1246, 855, 831, 750, 692$ cm^{-1} ; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Si}_2$ [M-H]: 457.2025; found: 457.2031.

The following silylated ligand was prepared accordingly:

(R)-172: Colorless solid (175 mg, 0.32 mmol, 63 %). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.52$ (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.41 - 7.22 (m, 6H), 6.87 (q, $J = 4.4, 3.9$ Hz, 5H), 2.62 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.51 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 0.88 (t, $J = 7.8$ Hz, 18H), 0.78 - 0.60 (m, 12H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 174.6, 141.6, 138.8, 138.2, 135.1, 133.2, 130.1, 128.4, 127.5, 127.0, 126.1, 45.0, 42.4, 23.0, 7.4, 3.3$ ppm; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{Si}_2$ [M-H]: 541.2964; found: 541.2964.



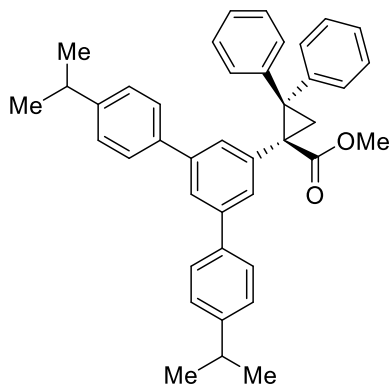
(R)-Methyl-1-(3,5-dibromophenyl)-2,2-diphenylcyclopropanecarboxylate ((R)-173):



(R)-1-(3,5-dibromophenyl)-2,2-diphenylcyclopropanecarboxylic acid ((R)-169) (400 mg, 0.85 mmol) was dissolved in DMF (2 mL). Methyl iodide (0.1 mL, 1.6 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 12 h. The reaction mixture was diluted with ethyl acetate (10mL) and water (10 mL), the aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL) and the combined organic extracts were washed with brine (20 mL) and dried over MgSO_4 . The solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by flash chromatography (silica, hexanes / ethyl acetate, 98:2) to give title compound as a colorless foam. (420 mg, 0.85 mmol, 99 %). The *S*-Enantiomer was prepared accordingly with (*S*)-169. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.53 - 7.43$ (m, 2H), 7.42 -

7.37 (m, 3H), 7.37 – 7.30 (m, 2H), 7.29 – 7.21 (m, 1H), 7.16 – 6.96 (m, 5H), 3.38 (s, 3H), 2.67 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 2.40 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 170.5, 141.5, 140.0, 138.8, 133.9, 132.8, 129.9, 128.7, 128.6, 128.1, 127.4, 126.9, 121.8, 52.6, 45.2, 42.2, 22.7$ ppm.

(S)-174-Me: A flame dried two neck flask with an attached reflux condenser was charged with

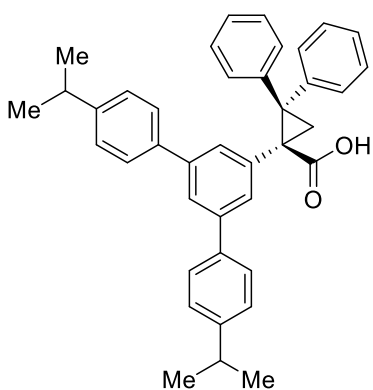


(S)-173 (250 mg, 0.51 mmol), 4-isopropyl-phenylboronic acid (253 mg, 1.54 mmol), K_3PO_4 (655 mg, 3.09 mmol) and a THF/water mixture (4:1, 15 mL). To degas the mixture, it was stirred at reflux temperature for a few minutes and then $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (38 mg, 0.05 mmol) was added. The red reaction mixture was stirred at reflux temperature for 12 h. After it had cooled to ambient temperature the mixture was diluted with ethyl acetate (20 mL) and water (5 mL). The aqueous

phase was extracted with ethyl acetate (2 x 20 mL) and the combined organic phases were dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 1:9) to give the title compound as a colorless solid (287 mg, 0.51 mmol, 99 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.63 - 7.47$ (m, 3H), 7.44 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.41 – 7.27 (m, 12H), 7.18 – 6.92 (m, 5H), 3.40 (s, 3H), 2.95 (p, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.74 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 2.49 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 1.29 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 171.5, 148.2, 142.0, 140.9, 139.7, 138.9, 136.7, 130.3, 129.9, 128.9, 128.5, 127.8, 127.3, 127.2, 126.9, 126.4, 124.8, 52.5, 44.4, 43.5, 34.0, 24.2, 23.3$ ppm; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{O}_2$ [M+H]: 565.3101; found: 565.3105.

(S)-174: **(S)-174-Me** (285 mg, 0.51 mmol) was dissolved in THF (10 mL). TMSOK (730 mg,

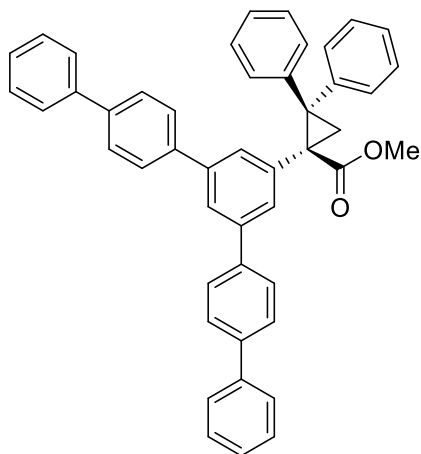


5.12 mmol) was added and the mixture was stirred at room temperature for 12 h. The mixture was cooled to 0 °C, aqueous citric acid solution (3 mol·L⁻¹, 1 mL) was added and the mixture was stirred for additional 30 min. The reaction mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL) and the combined organic extracts were washed with brine (20 mL) and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed *in vacuo*. The residue was purified by flash chromatography (silica,

hexanes/ethyl acetate, 4:1) to give title compound as a colorless solid. (231 mg, 0.42 mmol, 82 %). $[\alpha]_D^{20} = +110.8^\circ$ ($c = 0.8$ g·100 mL⁻¹, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.62 - 7.44$

(m, 3H), 7.42 – 7.14 (m, 13H), 7.13 – 6.80 (m, 5H), 2.95 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.64 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.53 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 1.29 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 175.9, 148.2, 141.5, 141.0, 139.5, 138.8, 136.2, 130.2, 129.8, 128.9, 128.6, 127.8, 127.3, 127.2, 126.9, 126.5, 124.9, 45.5, 42.8, 34.0, 24.2, 24.2, 23.7$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 3056, 3025, 2959, 2927, 2869, 1691, 1598, 1513, 1450, 1260, 829, 756, 704$ cm^{-1} ; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]$: 549.2799; found: 549.2804.

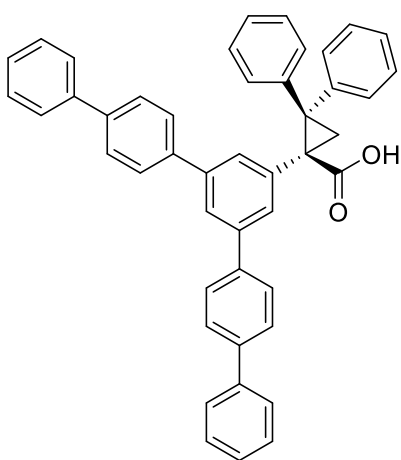
(S)-175-Me: A flame dried two neck flask with an attached reflux condenser was charged with



(S)-173 (150 mg, 0.31 mmol), 4-biphenylboronic acid (183 mg, 0.93 mmol), K_3PO_4 (393 mg, 1.85 mmol) and a THF/water mixture (4:1, 15 mL). To degas the mixture, it was stirred at reflux temperature for a few minutes before $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (23 mg, 0.03 mmol) was added. The red reaction mixture was stirred at reflux temperature for 12 h. After it had cooled to ambient temperature it was diluted with ethyl acetate (20 mL) and water (5 mL). The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2 x

20 mL) and the combined organic phases were dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 1:9) to give the title compound as a colorless, poorly soluble solid (153 mg, 0.24 mmol, 78 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.75 - 7.43$ (m, 23H), 7.42 – 7.33 (m, 4H), 7.08 (d, $J = 4.3$ Hz, 4H), 3.42 (s, 3H), 2.78 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 2.55 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H) ppm; HRMS (ESI $+$): m/z calcd. for $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]$: 633.2788; found: 633.2788.

(S)-175: TMSOK (352 mg, 2.47 mmol) was added to a solution of **(S)-175-Me** (150 mg,

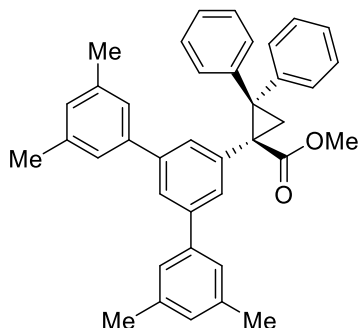


0.24 mmol) in THF (20 mL). The resulting mixture was stirred at room temperature for 12 h. Then the mixture was cooled to 0°C . Aqueous citric acid solution ($3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 mL) was added and the mixture stirred for 30 min. The reaction mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 30 mL) and the combined organic extracts were washed with brine (20 mL) and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate, 4:1) to give title compound as

a colorless poorly soluble solid. (125 mg, 0.20 mmol, 84 %). $[\alpha]_D^{20} = +116.2^\circ$ ($c = 0.6, \text{CHCl}_3$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.00 - 7.43$ (m, 22H), 7.43 – 7.32 (m, 4H), 7.18 – 6.90 (m, 5H), 2.73 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.61 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H) ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 3055, 3028, 1688, 1486, 1302,$

834, 763, 731, 695 cm^{-1} ; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]$: 617.2486; found: 617.2485.

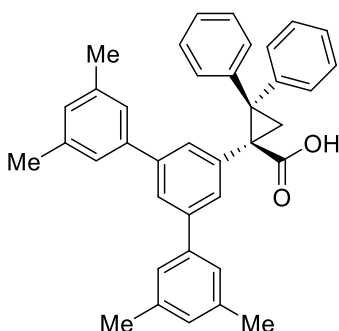
(S)-176-Me: A flame dried two neck flask with an attached reflux condenser was charged with



(S)-173 (150 mg, 0.31 mmol), 3,5-dimethylphenylboronic acid (140 mg, 0.93 mmol), K_3PO_4 (393 mg, 1.85 mmol) and a THF/water mixture (4:1, 15 mL). To degas the mixture, it was stirred at reflux temperature for a few minutes and then $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (22 mg, 0.03 mmol) was added. The red reaction mixture was stirred at reflux temperature for 12 h and after it had cooled to ambient temperature was diluted with ethyl acetate (20 mL) and water (5 mL). The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2 x 15 mL) and the combined organic phases were dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 1:9) to give the title compound as a colorless solid (185 mg, 0.31 mmol, 99 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.57 – 7.50 (m, 2H), 7.47 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 7.42 – 7.32 (m, 4H), 7.32 – 7.27 (m, 1H), 7.17 – 6.86 (m, 11H), 3.41 (s, 3H), 2.75 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 2.48 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 2.37 (s, 12H) ppm; ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 171.6, 142.0, 141.4, 141.2, 139.7, 138.3, 136.7, 130.4, 130.2, 129.0, 129.0, 128.5, 127.9, 127.2, 126.5, 125.3, 125.1, 113.1, 52.5, 44.2, 43.5, 23.5, 21.5 ppm; HRMS (ESI $+$): m/z calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 559.2607; found: 559.2612.

(S)-176: TMSOK (440 mg, 3.09 mmol) was added to a solution of **(S)-176-Me** (185 mg,

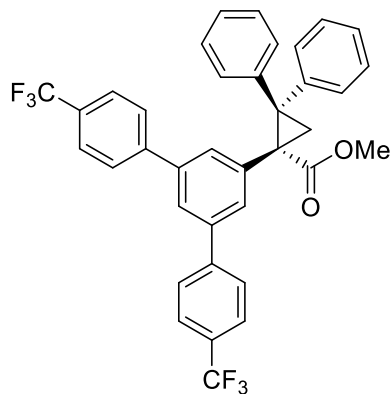


0.31 mmol) in THF (10 mL). The resulting mixture was stirred at room temperature for 12 h. Then the mixture was cooled to 0 °C. Aqueous citric acid solution (3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 mL) was added and the mixture was stirred for 30 min. The reaction mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL) and the combined organic extracts were washed with brine (20 mL) and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed *in vacuo* and the residue was

purified by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate, 4:1) to give title compound as a colorless solid. (231 mg, 0.42 mmol, 82 %). $[\alpha]_D^{20}$ = +118.9° (c = 1.0, CHCl_3). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.54 (dq, J = 7.3, 1.3 Hz, 2H), 7.46 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 7.41 – 7.18 (m, 5H), 7.14 – 6.91 (m, 11H), 2.68 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 2.53 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 2.37 (s, 12H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 174.1, 141.4, 141.2, 139.5, 138.3, 136.3, 130.3, 130.0, 129.0, 129.0, 128.6, 127.9, 127.3, 126.6, 125.3, 125.3, 45.3, 42.8, 24.0, 21.5 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3023, 2918,

1689, 1592, 1495, 1448, 1306, 1263, 1241, 1216, 847, 752, 703 cm^{-1} ; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]$: 521.2486; found: 521.2483.

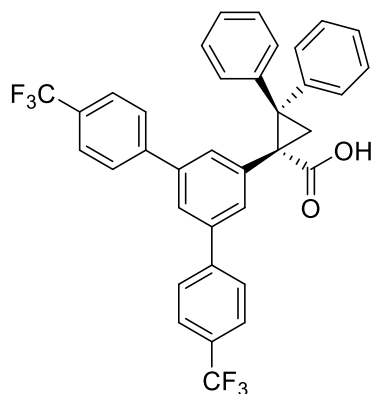
(R)-177-Me: A flame dried two neck flask with an attached reflux condenser was charged with



(R)-173 (400 mg, 0.84 mmol), 4-(trifluoromethyl)-phenylboronic acid (483 mg, 2.54 mmol), K_3PO_4 (1080 mg, 5.09 mmol) and a THF/water mixture (4:1, 20 mL). To degas the mixture, it was stirred at reflux temperature for a few minutes and then $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (62 mg, 0.08 mmol) was added. The red reaction mixture was stirred at reflux temperature for 12 h and after it had cooled to ambient temperature was diluted with ethyl acetate (30 mL) and

water (10 mL). The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2 x 30 mL) and the combined organic phases were dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 1:9) to give the title compound as a colorless solid (420 mg, 0.85 mmol, 99 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.74 – 7.63 (m, 4H), 7.62 – 7.46 (m, 9H), 7.45 – 7.27 (m, 3H), 7.11 – 6.96 (m, 5H), 3.39 (s, 3H), 2.79 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 2.53 (d, J = 5.7 Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 144.4, 140.0, 137.8, 131.1, 130.2, 128.9, 128.6, 128.0, 127.7, 127.4, 126.6, 125.8, 125.2, 53.6, 52.5, 44.6, 23.2 (CF_3 and carbonyl not detected) ppm; ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3) δ = -67.8 ppm; HRMS (ESI $+$): m/z calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{F}_6$ $[\text{M}+\text{H}]$: 617.1910; found: 617.1918.

(R)-177: TMSOK (352 mg, 2.47 mmol) was added to a solution of **(R)-177-Me** (150 mg,

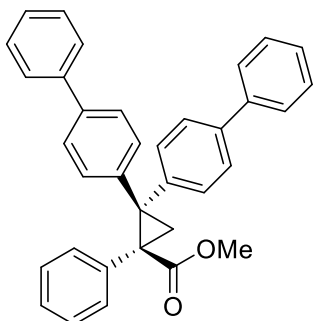


0.24 mmol) in THF (10 mL). The mixture was stirred at room temperature for 12 h. Then the mixture was cooled to 0 °C. Aqueous citric acid solution (3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 mL) was added and the mixture was stirred for 30 min. Then the reaction mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL) and the combined organic extracts were washed with brine (20 mL) and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed *in vacuo* and the residue purified by flash chromatography (silica,

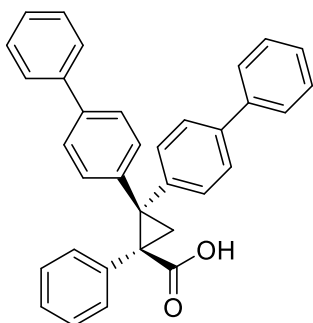
hexanes/ethyl acetate, 4:1) to give title compound as a colorless solid. (125 mg, 0.20 mmol, 84 %). $[\alpha]_D^{20}$ = -205.2° (c = 1.0, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.68 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 7.61 – 7.41 (m, 9H), 7.41 – 7.29 (m, 3H), 7.13 – 6.85 (m, 5H), 2.69 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 2.57 (d, J = 5.6 Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 175.5, 144.3, 141.2, 140.1, 139.2, 137.3, 131.0, 130.1, 130.0, 129.6, 128.8, 128.7, 128.0, 127.7, 127.7, 127.4, 126.8, 125.9, 125.9, 125.8, 125.8, 125.7, 125.3, 123.0, 45.8, 42.5, 23.6 ppm (CF_3 not detected); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3)

$\delta = -62.5$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 3058, 3027, 1693, 1324, 1167, 1125, 1067, 837, 705$ cm^{-1} ; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{F}_6$ $[\text{M}-\text{H}]$: 601.1608; found: 601.1615.

(R)-184: A flame dried Schlenk flask was charged with 4,4''-(ethene-1,1-diyl)di-1,1'-biphenyl^[247] (615 mg, 1.85 mmol), $[\text{Rh}_2((R)\text{-DOSP})_4]$ (**85**) (14 mg, 0.007 mmol) and pentane (10 mL). The mixture was cooled to -78 $^\circ\text{C}$ in a dry ice acetone bath and under stirring a solution of methyl-2-diazo-2-phenylacetate (**183**) (270 mg, 1.53 mmol) in pentane (4 mL) was added over the course of 3h using a syringe pump. After the addition was completed, the mixture was allowed to warm to ambient temperature and was further stirred for 12h, before it was concentrated under reduced pressure. The obtained crude material was purified by flash chromatography (silica, CH_2Cl_2 /hexanes, 1:9 – 1:4) to give the title compound as a colorless solid (291 mg, 0.61 mmol, 40 %, 97 % *ee*). The optical purity was determined via chiral HPLC: (150 mm Chiralpak IA-3, 3 μm , 4.6 mm i. D.; *n*-heptane/2-propanol = 90:10, 1 mL/min, 298K, 262 nm, retention time of the enantiomers: Major: 6.49 min, minor: 7.34 min). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.62$ (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 7.60 (s, 5H), 7.50 – 7.29 (m, 10H), 7.24 – 7.01 (m, 7H), 3.40 (s, 3H), 2.77 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.47 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H) ppm; HRMS (ESI $+$): m/z calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 503.1981; found: 503.1984.

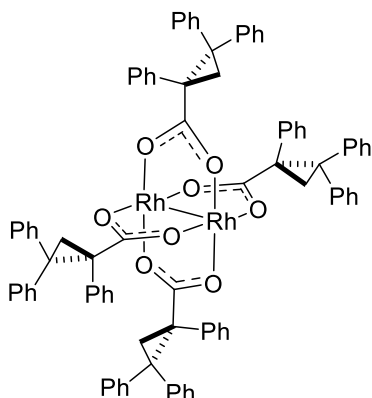


(R)-185: TMSOK (440 mg, 3.09 mmol) was added to a Solution of **(R)-184** (185 mg, 0.31 mmol) in THF (10 mL). The mixture was stirred at room temperature for 12 h, before it was cooled to 0 $^\circ\text{C}$. Aqueous citric acid solution (3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1 mL) was added and the mixture was stirred for 30 min. The reaction mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL) and the combined organic extracts were washed with brine (20 mL) and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate, 4:1) to give title compound as a colorless solid. (231 mg, 0.42 mmol, 82 %). $[\alpha]_D^{20} = -282.3^\circ$ ($c = 1.0$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.83$ – 7.53 (m, 7H), 7.53 – 7.33 (m, 10H), 7.33 – 7.21 (m, 1H), 7.18 – 7.09 (m, 3H), 7.04 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 2.69 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.51 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 174.6, 140.5, 140.0, 139.0, 138.6, 135.3, 132.0, 130.5, 129.2, 128.9, 128.8, 127.8, 127.4, 127.4, 127.3, 127.0, 126.4, 45.1, 42.8, 23.9$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 3058, 3028, 1688, 1487, 1407, 1302, 1257, 1237, 1007, 848, 763, 751, 737, 697$ cm^{-1} ; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{O}_2$ $[\text{M}-\text{H}]$: 465.1860; found: 465.1859.



9.4. Preparation of Dirhodium Complexes

[Rh₂((*R*)-TPCP)₄] (86): Method A A 25 mL two-neck flask was equipped with a Soxhlet



extractor (returning-arm frit), which in turn was topped by a reflux condenser. The Soxhlet extractor was filled with an oven-dried mixture of K₂CO₃ and sand (1:1, ca. 3 g). The flask was charged with [Rh₂(OAc)₄] (**1**) (90 mg, 0.19 mmol), (*R*)-**92** (470 mg, 1.50 mmol), and toluene (20 mL). The mixture was stirred at reflux temperature and the condensing solvent passed through the Soxhlet extractor. After

12 h, the mixture was cooled to room temperature and concentrated under reduced pressure. The green residue was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile/toluene, 1:9) to give the title compound as a green solid (205 mg, 0.14 mmol, 75 %).

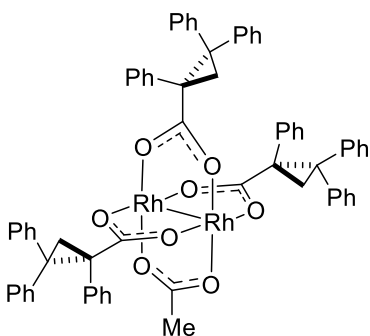
Method B [Rh₂(OAc)₄] (**1**) (500 mg, 1.13 mmol) was suspended in an aqueous solution of sodium carbonate (2 mol·L⁻¹, 20 mL) and the resulting mixture was stirred at reflux temperature for 30 min, during which time the color changed from green to purple. The precipitate was filtered off and washed with water, methanol and *tert*-butyl methyl ether to yield [Na₄Rh₂(HCO₃)₄] (**18**) as a purple solid, which was directly used for the next step (495 mg, 81 %). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3311, 1689, 1478, 1413, 1074, 836, 761, 726 \text{ cm}^{-1}$

A mixture of [Na₄Rh₂(HCO₃)₄] (**18**) (100 mg, 0.19 mmol) and (*R*)-**92** (500 mg, 1.59 mmol) in water (20 mL) was stirred at reflux temperature for 4 h, during which time the mixture turned from purple to green. Saturated sodium bicarbonate solution (20 mL) was then added and the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). The organic phase was washed with saturated sodium bicarbonate solution (2 x 20 mL) until the aqueous phase was clear. After the organic phase had been dried with Na₂SO₄, the solvent was removed in vacuo to yield the title complex as a green solid which was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile/toluene, 1:9) (96 mg, 35 %); this material appeared to be pure by NMR and was used for the first screenings but actually contained several trace impurities. Analytically pure samples of complex **86** (>99 %) and three trace impurities were obtained by HPLC (Zorbax 300 SB-C8, 21 x 150 mm, 5 μm, 15 mL·min⁻¹, acetonitrile / water 85:15). Single crystals were obtained by slow evaporation of a concentrated acetonitrile solution at ambient temperature over 7 d.

$[\alpha]_D^{20} = -23.3^\circ$ ($c = 0.03 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl₃) [Lit.<sup>[166]]: $[\alpha]_D^{20} = -12.8^\circ$ ($c = 1.0 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl₃).
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.39 – 6.60 (m, 60H), 2.40 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H), 1.92 (d, $J = 5.2 \text{ Hz}$, 2H)</sup>

ppm; ^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3): 189.1, 142.5, 141.1, 136.4, 131.1, 129.9, 129.2, 128.0, 127.4, 127.3, 127.2, 127.2, 126.3, 125.7, 46.4, 43.2, 23.4 ppm; The analytical data is consistent with the literature.^[166]

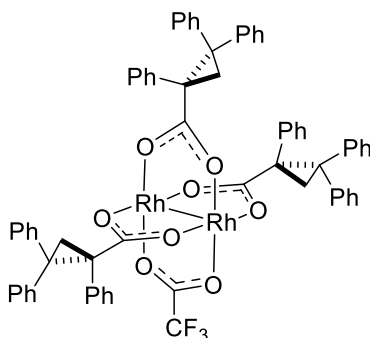
$[\text{Rh}_2(\text{OAc})((R)\text{-TPCP})_3](\mathbf{94})$: A 25 mL two-neck flask was equipped with Soxhlet extractor (returning-arm frit) which in turn was topped by a reflux condenser. The Soxhlet extractor was filled with an oven-dried mixture of K_2CO_3 and sand (1:1, ca. 3 g).



The flask was charged with $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) (99 mg, 0.21 mmol), (*R*)-**92** (193 mg, 0.62 mmol) and toluene (20 mL).

The green mixture was stirred at reflux temperature and the condensing solvent passed through the Soxhlet extractor. After 12 h, the reaction mixture was cooled to room temperature and concentrated under reduced pressure. The green residue was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile/ toluene, 5:95 – 3:7) and the resulting product dried under high vacuum to give the title complex as a green solid material (191 mg, 77 %). ^1H -NMR (600 MHz, CD_3CN): δ = 7.44 – 6.59 (m, 45H), 2.37 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 2.27 – 2.23 (m, 1H), 2.04 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 1.38 (m, 4H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz CD_3CN): δ = 190.7, 190.2, 190.0, 144.6, 144.0, 142.9, 142.7, 138.9, 138.4, 138.1, 132.4, 130.7, 130.5, 130.4, 130.4, 129.9, 129.2, 129.0, 128.8, 128.5, 128.3, 128.1, 127.6, 127.3, 127.1, 126.8, 126.5, 126.5, 126.2, 47.5, 45.5, 44.6, 43.0, 24.3, 24.0, 22.5, 21.4 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 1657, 1439, 1189, 1153, 859, 786, 736, 714, 529 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{54}\text{O}_8\text{Rh}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 1227.1821; found: 1227.1819; $[\alpha]_D^{20}$ = +252.0° (c = 0.2 $\text{g}\cdot 100\text{ mL}^{-1}$, CHCl_3).

$[\text{Rh}_2(\text{OTfa})((R)\text{-TPCP})_3](\mathbf{95})$: A 50 mL two-neck flask was equipped with Soxhlet extractor (returning-arm frit) which in turn was topped by a reflux condenser. The Soxhlet extractor was filled with an oven-dried mixture of K_2CO_3 and sand (1:1, ca. 3 g).



The flask was charged with $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) (250 mg, 0.36 mmol), (*R*)-**92** (339 mg, 1.08 mmol) and *tert*-butyl acetate (15 mL). The green-blue mixture was

degassed by bubbling argon through it for 15 min. The stirred mixture was then heated in an oil bath (100 °C bath temperature) so that the condensing solvent passes through the Soxhlet extractor. Reaction progress was checked by HPLC chromatography (Eclipse Plus C-8, 1.8 μm , 3.0 x 50 mm, acetonitrile/water gradient 60:40 – 90:10 in 10 min, 0.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 min, 230 nm; retention time of product: 8.79 min). After 44 h, ligand **92** was consumed and the

mixture allowed to cool to room temperature before it was concentrated under reduced pressure. The green residue was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile/toluene, 1:99) and the resulting product was dried under high vacuum to give the title compound as a green solid (303 mg, 66 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ = 7.50 – 6.71 (m, 45H), 2.40 (m, 3H), 1.87 (d, J = 5.3 Hz, 2H), 1.71 (d, J = 5.4 Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): δ = 192.21, 191.39, 173.1 (q $J_{^{13}\text{C}-^{19}\text{F}}$ = 38.2 Hz), 144.2, 144.1, 142.5, 138.9, 137.9, 137.7, 132.4, 130.7, 130.4, 129.9, 129.3, 129.1, 129.0, 128.6, 128.5, 128.4, 128.1, 127.9, 127.4, 127.2, 127.0, 126.8, 126.8, 126.3, 47.3, 46.9, 44.3, 43.6, 24.1, 23.7 ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CD_3CN): δ = -74.5 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3058, 3026, 1635, 1600, 1548, 1494, 1448, 1383, 1198, 1150, 1077, 1031, 988, 863, 782, 739, 693, 669, 618, 603, 54, 485 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{51}\text{F}_3\text{O}_8\text{Rh}_2$ [M]: 1258.1641; found: 1258.2623; $[\alpha] = -133.0^\circ$ ($c = 0.2 \text{ g}\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl_3).

A second fraction collected during flash chromatography contained a mixture of *cis*- and *trans*- $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((R)\text{-TPCP})_2]$ (**97**) (green solid, 140 mg, 33 %). Reaction of this mixture (550 mg, 0.52 mmol) with (*R*)-**92** (163 mg, 0.52 mmol) under the conditions described above also gave the title complex **95** (442 mg, 68 %).

Single crystals of pure *trans*- $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((R)\text{-TPCP})_2]\cdot 2\text{MeCN}$ (**97** $\cdot 2\text{MeCN}$) could be grown from a concentrated solution of the mixture in MeCN. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3CN): δ = 7.32 – 7.21 (m, 4H), 7.20 – 6.98 (m, 20H), 6.95 – 6.90 (m, 4H), 6.88 – 6.82 (m, 2H), 2.37 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 2.15 (d, J = 5.4 Hz, 2H), [2.14 (s, H_2O)] ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): 193.0, 174.9 (q, J = 39.0 Hz), 143.8, 142.1, 137.4, 132.1, 130.3, 130.2, 129.0, 128.6, 128.1, 127.5, 127.3, 127.0, 47.0, 44.7, 24.0 ppm; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CD_3CN): -75.0 ppm.

With this pure sample of known structure in hand, the HPLC peaks of identical mass corresponding to these two geometric isomers could be assigned (Figure S5). With this additional information, one can deduce from the data recorded during reaction monitoring that (i) *trans*- $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((R)\text{-TPCP})_2]$ (*trans*-**97**) is more readily formed than *cis*- $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((R)\text{-TPCP})_2]$ (*cis*-**97**), and (ii) the conversion of *trans*- $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((R)\text{-TPCP})_2]$ (*trans*-**97**) into **95** is also somewhat faster than that of *cis*- $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((R)\text{-TPCP})_2]$ (*cis*-**97**); representative HPLC chromatograms are shown in (Figure S5). This differential reactivity might provide a handle for a further optimization of the preparation of heteroleptic dirhodium complexes.

Experimental

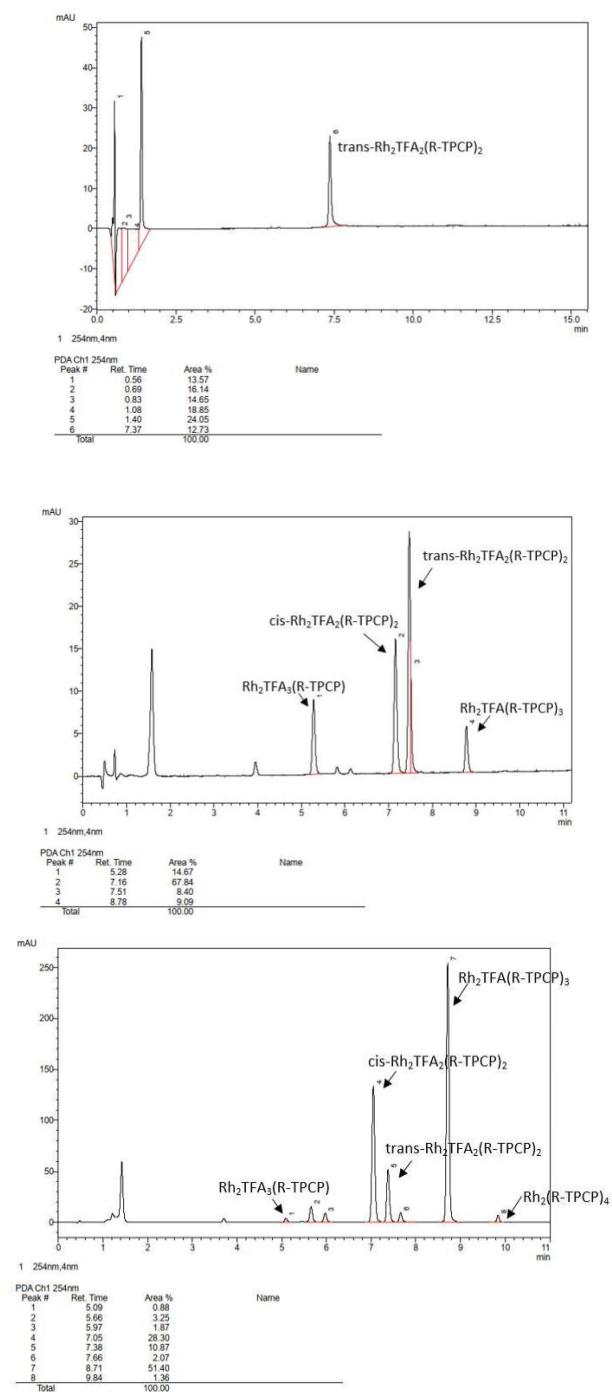
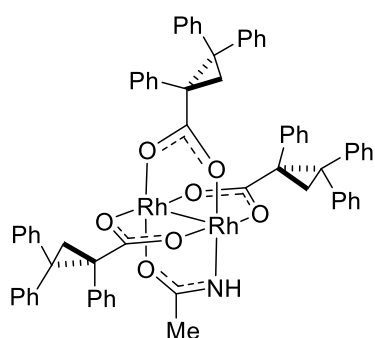


Figure S5: HPLC chromatograms: $trans\text{-}[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_2((\text{R})\text{-TPCP})_2]$ ($trans\text{-}97$) (top); reaction mixture after 20 h reaction time (middle); reaction mixture after 84 h reaction time (bottom).

[Rh₂acam((*R*)-TPCP)₃] (98): Method A) A 25 mL two-neck flask was equipped with a Soxhlet



extractor (returning-arm frit), which in turn was topped by a reflux condenser. The Soxhlet extractor was filled with an oven-dried mixture of K₂CO₃ and sand (1:1, ca. 3 g).

The flask was charged with [Rh₂(OTfa)((*R*)-TPCP)₃] (**95**) (200 mg, 0.16 mmol), acetamide (10.0 mg, 0.17 mmol), and chlorobenzene (15 mL). The mixture was stirred at reflux temperature and the condensing solvent passed through the Soxhlet extractor. Reaction progress was checked by HPLC chromatography (Eclipse Plus C-8, 1.8 μm, 3.0 x 50 mm, acetonitrile/water gradient 60:40 – 90:10 in 10 min 0.5 mL·min⁻¹, 308 K, 20 min, 230 nm; retention time of product: 7.14 min). After 12 h, the mixture was cooled to room temperature and concentrated under reduced pressure. The green residue was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile/ toluene, 1:4) to give the title compound as a green solid (72 mg). Remaining traces of [Rh₂(acam)₂((*R*)-TPCP)₂] were removed by HPLC (YMC-C18 Triart, 5.0 μm, 30 x 150 mm, acetonitrile/water, 80:20, 35 mL·min⁻¹, 308 K, 20 min, retention time of impurity 7.1 min, retention time of product: 13.6 min; analytical HPLC conditions: Zorbax Eclipse, 1.8 μm, 4.6 x 50 mm, acetonitrile/ water, 85:15, 0.8 mL·min⁻¹, 308 K, 8 min, retention time of product: 3.22 min) (Figure S6). The compound-containing fractions were combined and evaporated, and the residue was dried under vacuum to give the title complex as a green solid (60.0 mg, 31 %). Single crystals for X-ray diffraction were obtained by layer diffusion of pentane into a solution of the complex in DMF/benzene (1:20) at room temperature over 48 h.

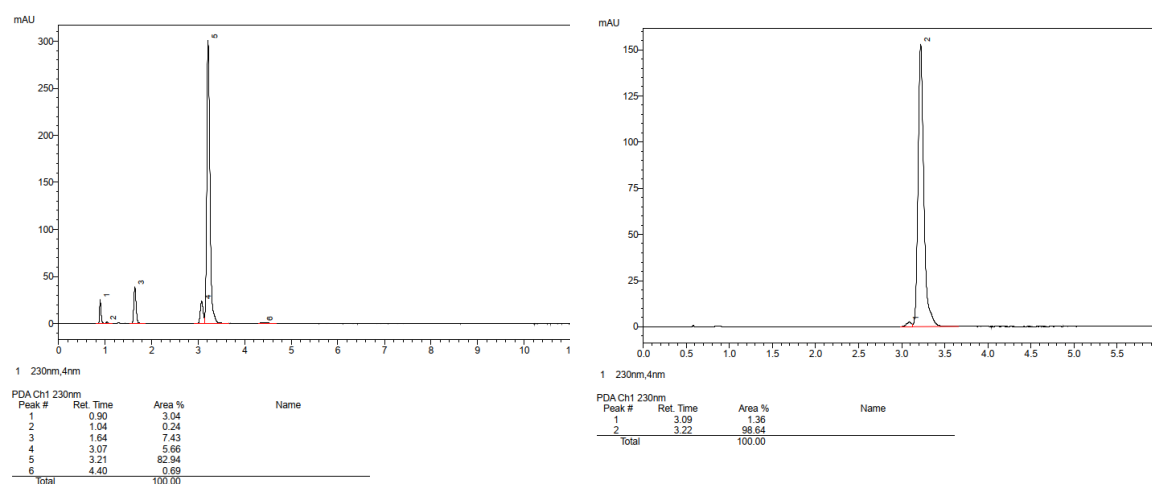
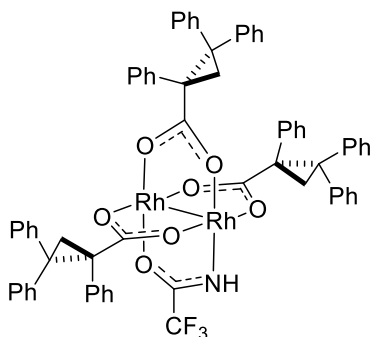


Figure S6: HPLC traces of complex **96** prepared according to method A before (left) and after HPLC purification (right).

Method B) A solution of tetrabutylammonium hydroxide (1.0 mol·L⁻¹ in MeOH), 90 μL, 0.09 mmol) was added to a solution of [Rh₂(OTfa)((*R*)-TPCP)₃] (**95**) (110 mg, 0.09 mmol) in acetonitrile (5 mL). The mixture was stirred at ambient temperature for 12 h, before it was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile/toluene, 1:4) and the product dried under high vacuum to give the title complex as a green solid (23 mg, 22 %).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.61 – 6.61 (m, 45H), 3.88 (s, 1H), 2.35 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 2.31 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 2.27 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 2.04 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 1.97 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 1.58 – 1.51 (d, *J* = 5.1 Hz 1H), 1.47 (s, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz CD₃CN): δ = 188.8, 188.7, 187.6, 186.1, 144.9, 144.3, 144.2, 143.2, 143.0, 142.9, 138.9, 138.8, 138.6, 132.6, 132.5, 131.8, 131.0, 130.8, 130.6, 130.5, 130.5, 130.4, 128.9, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.2, 128.1, 127.9, 127.5, 127.2, 127.1, 127.1, 126.9, 126.7, 126.6, 126.5, 126.4, 126.3, 47.0, 45.8, 45.0, 44.7, 44.6, 43.1, 25.0, 24.1, 23.1, 22.1 ppm.; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3056, 3025, 1592, 1494, 1448, 1383, 1264, 1202, 1077, 1031, 1005, 988, 734, 694, 669, 617, 603, 584, 547, 484 cm⁻¹; HRMS (ESI +): *m/z* calcd. for C₆₆H₅₅NO₇Rh₂ [M+]: 1203.2083; found: 1217.2089. $[\alpha]_D^{20} = -218.6^\circ$ (*c* = 0.07 g·100 mL⁻¹, CHCl₃).

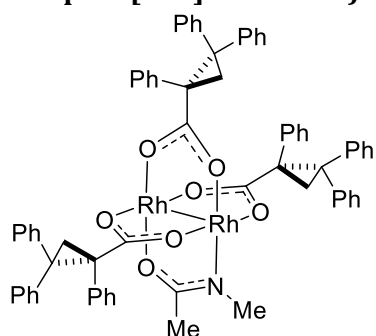
Complex-[110]: Method A) [Rh₂(OTfa)((*R*)-TPCP)₃] (**95**) (60 mg, 0.04 mmol) and trifluoroacetamide (250 mg, 2.21 mmol) were filled into a 10 mL Schlenk flask which was evacuated. The flask was evacuated for 30 min, before the Schlenk flask was filled with Ar. Then the reaction mixture was stirred at 75 °C for 8 h. After the excess trifluoroacetamide had been removed from the reaction mixture by sublimation at 3·10⁻³ mbar and 60 °C, the remaining blue-green solid was purified by HPLC (YMC-Triart C8, 5 μm, 20x150 mm, acetonitrile/ water 75:25, 15.0 mL·min⁻¹, 8.1 MPa, 308 K, retention time of product: 32.12 min – 33.66 min) to give the title compound as a green solid (1.7 mg, 3 %).



Method B) A solution of [Bu₄N][NHOCF₃] (9.5 mg, 0.03 mmol) in acetonitrile was added to a stirred solution of [Rh₂(OTfa)((*R*)-TPCP)₃] (**95**) (33 mg, 0.03 mmol) in acetonitrile. The resulting red mixture was stirred at ambient temperature for 2 h, before it was concentrated under reduced pressure. The crude red solid was further purified by HPLC (YMC-Triart C8, 5 μm, 20x150 mm, acetonitrile / water, 75:25, 15 mL·min⁻¹, 308 K, retention time of product: 32.12 min – 33.66 min) to give the title compound as a green solid (3.3 mg, 10 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3CN): δ = 7.66 – 6.46 (m, 45H), 2.37 (m, 2H), 2.32 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 1.89 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 1.81 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 1.72 (d, J = 5.2 Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz CD_3CN): δ = 188.2, 188.2, 187.5, 168.8 (q, J = 34.6 Hz), 142.8, 142.6, 142.3, 141.1, 141.1, 141.0, 136.6, 136.4, 136.3, 130.7, 130.7, 130.1, 128.9, 128.9, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 127.1, 126.9, 126.7, 126.5, 126.3, 126.1, 125.9, 125.4, 125.3, 125.3, 125.2, 125.1, 124.9, 124.9, 124.9, 124.8, 110.8 (q, J = 282.1 Hz), 45.2, 45.0, 44.2, 42.5, 42.3, 41.7, 22.2, 22.0, 20.9 ppm; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{F}_3\text{NO}_7\text{Rh}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 1280.1698; found: 1280.1702.

Complex-[111]: Method A) Chlorobenzene (10 mL) was added to a mixture of $[\text{Rh}_2\text{OTfa}((R)\text{-TPCP})_3]$ (**95**) (48 mg, 0.04 mmol) and



and *N*-methylacetamide (3.50 mg, 0.5 mmol) in a 25 mL two neck flask. Between the flask and a reflux condenser was placed a returning-arm frit (or Soxhlet extractor) filled with an oven-dried 1:1 mixture of K_2CO_3 and sand (1.00 g). The blue reaction mixture was degassed by bubbling with argon for 15 min,

before the reaction mixture was heated in an oil bath to 132 °C so that the condensing solvent passes through the returning arm frit or Soxhlet extractor. After 29 h, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature and then concentrated under reduced pressure. The obtained green solid was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile / toluene, 1:4) followed by drying under high vacuum to give a crude green solid, which was further purified by HPLC (YMC Triart-C8, 5.0 μm , 20 x 150 mm, acetonitrile / water, 80:20, 15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 308 K, 20 min, retention time of product: 14.14-15.80 min) to give the title compound as a green solid (2 mg, 0.002 mmol, 4 %).

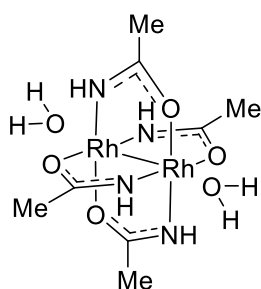
Method B) A 10 mL Schlenk flask was charged with *N*-methylacetamide (188 mg, 2.57 mmol) and complex **95** (20 mg, 0.02 mmol). The flask was immersed into an oil bath at 90 °C, causing the formation of a purple melt. After 6 h, the mixture was cooled, the residue was dispersed in a mixture of acetonitrile and toluene (2:8, 10 mL) and the suspension was filtered through a plug of silica. The filtrate was evaporated and the remaining green-blue solid purified by HPLC (YMC Triart-C8, 5.0 μm , 20 x 150 mm, acetonitrile/ water, 80:20, 15 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 308 K, 20 min, retention time of product: 14.14-15.80 min) to give the title compound as a green solid (0.6 mg, 3 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3CN): δ = 7.62 – 7.52 (m, 2H), 7.44 – 7.35 (m, 2H), 7.32 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.28 – 7.21 (m, 8H), 7.20 – 7.15 (m, 3H), 7.15 – 7.01 (m, 10H), 6.99 – 6.90 (m, 9H), 6.89 – 6.72 (m, 7H), 6.62 – 6.54 (m, 2H), 2.44 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.28 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 2.20

Experimental

(d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 2.11 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.10 – 2.05 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 1.32 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.28 (s, 3H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz CD_3CN): $\delta = 188.9, 188.4, 187.3, 181.6, 145.1, 144.2, 144.1, 143.4, 143.1, 142.6, 139.3, 138.8, 138.7, 132.6, 132.5, 132.2, 130.9, 130.9, 130.5, 130.4, 130.3, 129.1, 128.8, 128.7, 128.5, 128.5, 128.2, 127.9, 127.3, 127.3, 127.3, 127.2, 127.1, 126.7, 126.6, 126.4, 126.3, 126.1, 47.7, 45.2, 45.0, 44.5, 44.3, 42.6, 41.2, 24.3, 22.3, 21.4, 20.9$ ppm; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{69}\text{H}_{57}\text{NO}_7\text{Rh}_2$ [M^+]: 1217.2240; found: 1217.2241.

[Rh₂(acam)₄·2H₂O] (10): Prepared according to a modified literature procedure.^[43]



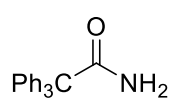
Chlorobenzene (70 mL) was added to a mixture of [Rh₂(OAc)₄] (**1**) (500 mg, 1.05 mmol) and acetamide (5.00 g, 84.65 mmol) in a 100 mL two neck flask. Between the flask and a reflux condenser was placed a returning-arm frit (or Soxhlet extractor) filled with an oven-dried 1:1 mixture of K₂CO₃ and sand (3.0 g). The reaction mixture was heated in an oil bath to 132 °C so that the condensing solvent passes through the returning arm frit or Soxhlet extractor. After 48 h the reaction mixture was allowed to cool to room temperature and the chlorobenzene was removed by distillation under reduced pressure (30-40 °C, 1·10⁻³ mbar). The obtained purple mixture of the target complex and uncoordinated acetamide was purified by sublimation to remove acetamide under reduced pressure (60-65 °C, 1·10⁻³ mbar). Sublimation of the excess ligand results in the blue axial ligand free [Rh₂(acam)₄]. Color change from purple to blue indicates the end point for the sublimation (Figure S7). When exposed to air the material quickly changes color to blue-purple indicating the formation of the dihydrate complex. Traces of excess acetamide and further impurities are then removed by dissolving the material in methanol/water (9:1, 10-15 mL) and eluting the mixture with methanol through a plug of cyano-phase silica. After removal of all volatiles under reduced pressure, [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (433 mg, 0.91 mmol, 87 %) is obtained as a blue-purple solid. ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 4.45 (s, 4H), 1.72 (s, 12H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₃CN): δ = 183.4, 24.9 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3357, 1591, 1462, 1428, 1219, 1190, 693, 592 cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₈H₁₆O₄N₄Rh₂Na [M+Na]: 460.9174; found: 460.9174; Elem. Anal.: calc. for C₈H₂₀O₆N₄Rh₂: C 20.27 %, H 4.25 %, N 11.82 %, Rh 43.41 %; found: C 20.21 %, H 3.83 %, N 11.79 %, Rh 43.25 %.

A higher hydrate [Rh₂(acam)₄·xH₂O] (determined by X-Ray crystallography) can be obtained by recrystallization from water by letting an approximately 80 °C warm saturated aqueous solution of [Rh₂(acam)₄] slowly cool to room temperature.



Figure S7: Sublimation setup for the removal of excess acetamide from crude $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ (**10**). The sublimed acetamide is caught on a cooling finger filled with a dry ice acetone mixture at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The remaining blue solid is $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ (**10**).

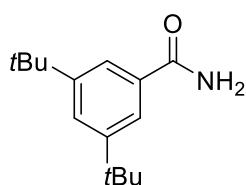
Triphenylacetamide (154): THF (20 mL) was added to a mixture of triphenylacetic acid



(2.00 g, 6.94 mmol) and thionylchloride (2.5 mL, 34.68 mmol). The mixture was stirred at reflux temperature for 1 h. After it was cooled to ambient temperature the mixture was added to ice cold aqueous ammonia solution

(25 %, 50 mL). The obtained mixture was neutralised by dropwise addition of aqueous HCl (2 M) and extracted with ethyl acetate (3 x 100 mL). The combined organic phases were washed with brine (100 mL), dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate) to give triphenylacetamide (**154**) as a sticky colorless solid (1.19 g, 4.16 mmol, 60 %). The analytical data matched the literature. ^[248]

3,5-(di-*tert*-butyl)benzamide (156): Prepared according to a modified literature

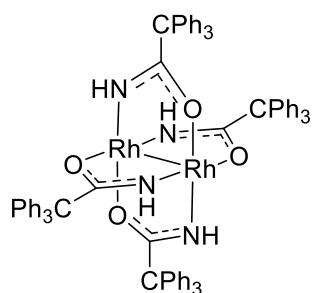


protocol:^[249] Ammonium chloride (0.91 g, 17.07 mmol) was dissolved in water (5 mL). Silica (2.05 g) was added and the mixture was concentrated under reduced pressure. Tosylchloride (1.63 g, 8.53 mmol) and 3,5-(di-*tert*-butyl)benzoic acid (2.00 g, 8.53 mmol) were added to

the dry silica mixture. The solids were mixed together and triethylamine (4.75 mL, 34.14 mmol) was added. The resulting slurry was further mixed with a spatula. After 5 min, ethyl acetate (20 mL) was added and the mixture was filtered. The filtrate was washed with aqueous HCl (2 mol·L⁻¹, 20 mL) and brine (20 mL), dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude material was further purified through flash chromatography (silica, ethyl acetate), followed by recrystallization from refluxing ethyl acetate/hexane (1:4)

to give the title compound as a colorless solid (661 mg, 2.83 mmol, 33 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.63 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 7.60 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 6.03 (s, 1H), 5.58 (s, 1H), 1.35 (s, 18H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 170.4, 151.5, 133.1, 126.4, 121.6, 35.1, 31.5 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3359, 3203, 2957, 2905, 2868, 1656, 1620, 1592, 1392, 1250, 1105, 889, 707, 664, 466 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NONa}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 256.1672; found: 256.1672.

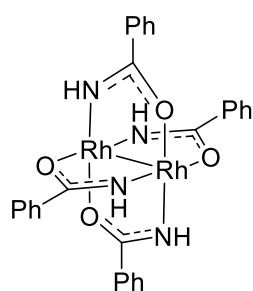
[Rh₂(Ph₃CCO₂)₄] (158): Chlorobenzene (20 mL) was added to a mixture of [Rh₂(OAc)₄] (**1**)



(60 mg, 0.14 mmol) and triphenylacetamide (**154**) (950 mg, 3.31 mmol) in a 50 mL two neck flask. Between the flask and a reflux condenser was placed a returning-arm frit (or Soxhlet extractor) filled with an oven-dried 1:1 mixture of K_2CO_3 and sand (2.0 g). The reaction mixture was heated in an oil bath to 132 °C so that the condensing solvent passes through the returning arm frit or Soxhlet

extractor. After 18 h the reaction mixture was allowed to cool to room temperature and a colorless precipitate was removed by filtration. The filtrate was concentrated under reduced pressure and purified by flash chromatography (silica, CH_2Cl_2) to give the title compound as a blue-green solid (113 mg, 0.08 mmol, 62 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.12 (tt, J = 6.8, 1.7 Hz, 12H), 7.08 – 6.77 (m, 48H), 5.37 (s, 4H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 185.4, 144.4, 131.0, 127.5, 126.8, 69.1 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3375, 3058, 2238, 1593, 1490, 1431, 1202, 1036, 907, 743, 699, 598, 463 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{Rh}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 1373.2930; found: 1373.2931.

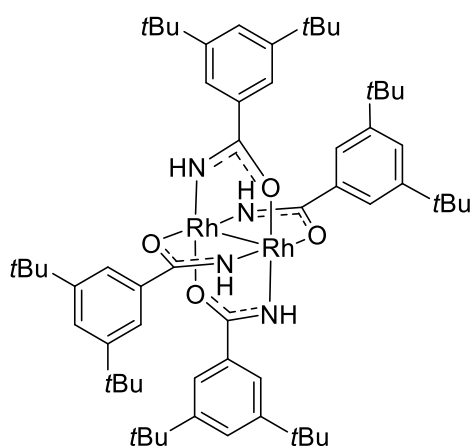
[Rh₂(C₆H₅-CONH)₄] (159): Chlorobenzene (30 mL) was added to a mixture of [Rh₂(OAc)₄] (**1**)



(300 mg, 0.63 mmol) and benzamide (1.52 g, 12.55 mmol) in a 50 mL two neck flask. Between the flask and a reflux condenser was placed a returning-arm frit (or Soxhlet extractor) filled with an oven-dried 1:1 mixture of K_2CO_3 and sand (2.0 g). The reaction mixture was heated in an oil bath to 132 °C so that the condensing solvent passes through the returning arm frit or Soxhlet

extractor. After 48 h the reaction mixture was allowed to cool to room temperature and the chlorobenzene was removed by distillation under reduced pressure (30-40 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar). The obtained dark blue mixture of the target complex and uncoordinated benzamide was further purified by sublimation under reduced pressure (130-150 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) to remove benzamide and give [Rh₂(BNAM)₄] (**163**) as a green solid (360 mg, 0.53 mmol, 84 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.01 – 7.53 (m, 8H), 7.53 – 7.04 (m, 12H), 6.01 (s, 4H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO-d_6): δ = 180.1, 135.0, 129.8, 127.9, 126.1 ppm; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{Rh}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 708.9800; found: 708.9802.

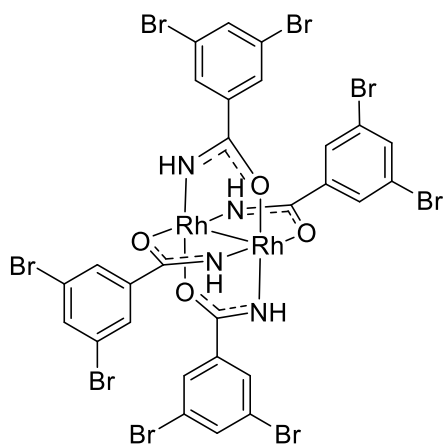
Dirhodium tetrakis 3,5-(di-*tert*-butyl)benzamidate (160): Chlorobenzene (20 mL) was



added to a mixture of $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) (100 mg, 0.21 mmol) and 3,5-(di-*tert*-butyl)benzamide (**156**) (530 mg, 2.27 mmol) in a 50 mL two neck flask. Between the flask and a reflux condenser was placed a returning-arm frit (or Soxhlet extractor) filled with an oven-dried 1:1 mixture of K_2CO_3 and sand (2.0 g). The reaction mixture was heated in an oil bath to 132 °C so that the condensing solvent passes through the returning arm frit or Soxhlet extractor. After 18 h the

reaction mixture was allowed to cool to room temperature, before the mixture was concentrated under reduced pressure and purified by flash chromatography (silica, CH_2Cl_2) to give the title compound as a blue-green solid (238 mg, 0.21 mmol, 99 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ = 7.45 (s, 12H), 5.65 (s, 4H), 1.27 (s, 72H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): δ = 181.8, 151.4, 124.7, 120.8, 35.5, 31.7 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3312, 2952, 2904, 2870, 1569, 1474, 1414, 1362, 1246, 1219, 1144, 883, 819, 739, 705, 525 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_4\text{Rh}_2$ [M]: 1134.4910; found: 1134.4915.

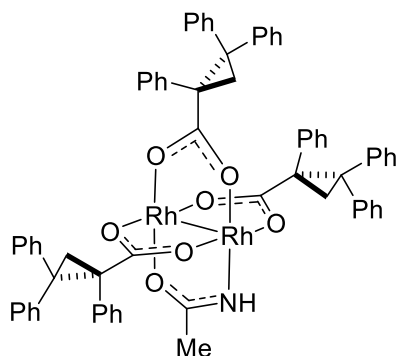
Dirhodium tetrakis 3,5-dibromobenzamidate (161): Chlorobenzene (20 mL) was added to



a mixture of $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) (100 mg, 0.21 mmol) and 3,5-dibromobenzamide (500 mg, 1.79 mmol) in a 50 mL two neck flask. Between the flask and a reflux condenser was placed a returning-arm frit (or Soxhlet extractor) filled with an oven-dried 1:1 mixture of K_2CO_3 and sand (2.0 g). The reaction mixture was heated in an oil bath to 132 °C so that the condensing solvent passes through the returning arm frit or Soxhlet extractor. After 18 h the reaction mixture was allowed to cool to room

temperature. The dark blue mixture was filtered through a frit and the blue residue was washed with CH_2Cl_2 and methanol to remove excess ligand. After drying under vacuum the title compound was obtained as a dark blue solid, which is insoluble in water, DMSO, methanol, CH_2Cl_2 and acetonitrile (196 mg, 0.15 mmol, 71 %). HRMS (ESI -): m/z calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_8\text{Rh}_2\text{Na}$ [M-H]: 1308.2665; found: 1308.2675; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 1591, 1546, 1468, 1407, 1220, 1134, 864, 728, 681, 497 cm^{-1} .

Representative procedure for the threefold ligand exchange on rhodium tetrakis acetamidate: $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (98**) (from **10**):**



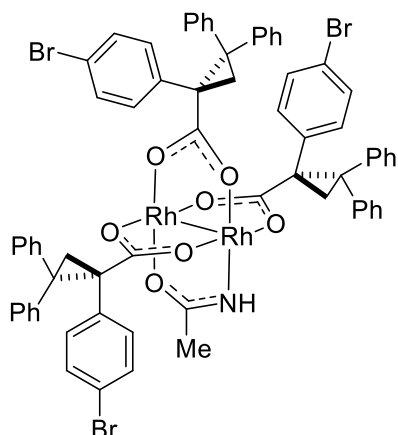
with a reflux condenser was charged with $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) (31 mg, 0.07 mmol), TCPH (67 mg, 0.21 mmol) and chlorobenzene (20 mL). The purple mixture was degassed by bubbling argon through it for 15 min. The stirred mixture was then heated in an oil bath at 132 °C. The color of the mixture changed from purple to green. After 8 h the mixture was allowed to cool to room

temperature before it was diluted with CH_2Cl_2 (40 mL) and aqueous NaOH solution (2 mol·L⁻¹, 20 mL). The organic phase was extracted three times with aqueous NaOH solution (2 mol·L⁻¹, 20 mL) and with concentrated aqueous Na₂CO₃ solution (30 mL) and brine (30 mL), then dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The resulting green residue was purified by flash chromatography (silica, toluene/acetonitrile, 1:9 – 1:4) and the resulting product was dried under high vacuum to give the title compound as a green solid (40 mg, 0.03 mmol, 51 %).

The analytical data matched the previously reported values.^[250] $[\alpha]_D^{20} = -218.6^\circ$ (c = 0.07, CHCl₃). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.61 – 6.61 (m, 45H), 3.88 (s, 1H), 2.35 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 2.31 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 2.27 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 2.04 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 1.97 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 1.58 – 1.51 (d, J = 5.1 Hz 1H), 1.47 (s, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz CD₃CN): δ = 188.8, 188.7, 187.6, 186.1, 144.9, 144.3, 144.2, 143.2, 143.0, 142.9, 138.9, 138.8, 138.6, 132.6, 132.5, 131.8, 131.0, 130.8, 130.6, 130.5, 130.5, 130.4, 128.9, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.2, 128.1, 127.9, 127.5, 127.2, 127.1, 127.1, 126.9, 126.7, 126.6, 126.5, 126.4, 126.3, 47.0, 45.8, 45.0, 44.7, 44.6, 43.1, 25.0, 24.1, 23.1, 22.1 ppm.; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3056, 3025, 1592, 1494, 1448, 1383, 1264, 1202, 1077, 1031, 1005, 988, 734, 694, 669, 617, 603, 584, 547, 484 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI+): m/z calcd. for C₆₆H₅₅NO₇Rh₂ [M⁺]: 1203.2083; found: 1217.2089.

A second rhodium containing fraction was isolated by flash chromatography. The fraction was eluted with pure acetonitrile and is expected to be a mixture of *cis*- and *trans*- $[\text{Rh}_2(\text{acam})_2((R)\text{-TPCP})_2]$ (15 mg, 0.02 mmol, 24 %). Submitting this mixture with additional **92** (5.6 mg, 0.02 mmol) to the reaction conditions described above gave additional $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**96**) (11 mg, 0.01 mmol, 58 % based on initial $[\text{Rh}_2(\text{acam})_2((R)\text{-TPCP})_2]$); total yield of $[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**96**) based on initial $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ (**10**): 65 %).

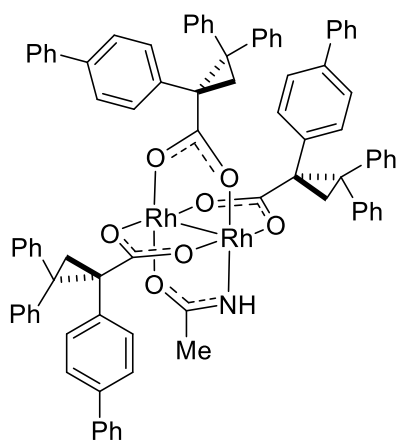
[Rh₂(acam)((*R*)-*p*-BrTPCP)₃] (116): Prepared according to the representative procedure for the threefold ligand exchange using [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (32 mg, 0.06 mmol) and ligand



115 (73 mg, 0.19 mmol): green solid (28 mg, 0.02 mmol, 32 %). $[\alpha]_D^{20} = -128.0^\circ$ ($c = 0.1$, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): $\delta = 7.94 - 6.80$ (m, 40H), 6.58 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.04 (s, 1H), 2.37 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 2.29 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.26 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 2.09 – 1.99 (m, 2H), 1.47 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 1.43 (s, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): $\delta = 188.4$, 188.3, 187.1, 186.4, 144.5, 143.8, 143.7, 142.8, 142.5, 142.5, 138.4, 138.3, 138.2, 134.6, 134.3, 134.1, 131.1, 130.9, 130.9, 130.7, 130.5, 130.5, 130.4, 130.4, 130.3, 129.1, 128.9, 128.8,

128.7, 128.7, 128.6, 127.3, 127.2, 127.0, 126.9, 126.7, 126.5, 120.9, 120.8, 120.1, 47.3, 45.7, 45.0, 44.2, 44.2, 42.4, 24.9, 24.1, 22.9, 21.9 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 3058, 3023, 1672, 1596, 1491, 1383, 1011, 761, 703, 428$ cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₆₈H₅₂Br₃O₇NRh₂ [M⁺]: 1436.9399; found: 1436.9402.

[Rh₂(acam)((*R*)-*p*-(Ph)TPCP)₃] (117): A flame dried two neck flask with an attached reflux condenser was charged with [Rh₂(acam)((*R*)-*p*-BrTPCP)₃] (**116**) (10 mg, 0.007 mmol),

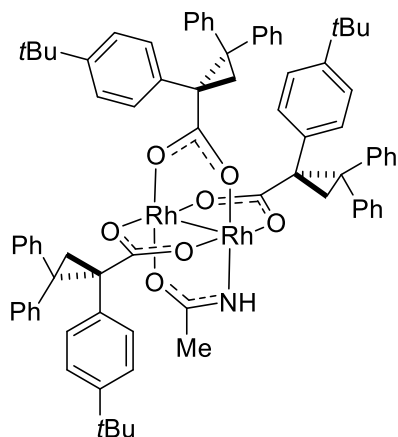


phenylboronic acid (11 mg, 0.09 mmol), K₃PO₄ (37 mg, 0.17 mmol) and a THF/water mixture (4:1, 2 mL). To degas the mixture, it was stirred at reflux temperature for a few minutes, before Pd(dppf)Cl₂ (1 mg, 0.001 mmol) was added. The red reaction mixture was stirred at reflux temperature for 12 h and after it had cooled to ambient temperature was diluted with ethyl acetate (5 mL) and water (2 mL). The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2 x 5 mL) and the combined organic phases were dried over MgSO₄

and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile/toluene, 1:19) to give the title compound as a green solid (1.2 mg, 0.001 mmol, 12 %). $[\alpha]_D^{20} = -110.0^\circ$ ($c = 0.1$, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): $\delta = 7.63 - 6.65$ (m, 57H + uncoordinated ligand), 3.99 (s, 1H), 2.41 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.34 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 2.24 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 2.09 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 2.06 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 1.51 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 1.44 (s, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): $\delta = 188.8, 187.6, 186.3, 143.9, 141.1, 139.5, 138.3, 136.7, 133.6, 133.2, 132.8, 132.6, 131.0, 130.8, 130.7, 130.5, 130.4, 129.9, 129.9, 129.9, 129.7, 129.4, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 128.4, 128.0, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 127.1, 126.7, 126.5, 126.3, 126.3, 125.9, 47.4, 46.6, 46.1, 45.0, 44.5, 42.6, 24.6, 24.4, 22.8$ ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3057, 3027, 2951, 2929, 2349, 2204, 2184, 2039, 2005, 1597,$

1488, 1384, 762, 738, 696, 666, 499 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{86}\text{H}_{67}\text{O}_7\text{NRh}_2$ $[\text{M}^+]$: 1431.3022; found: 1431.3021.

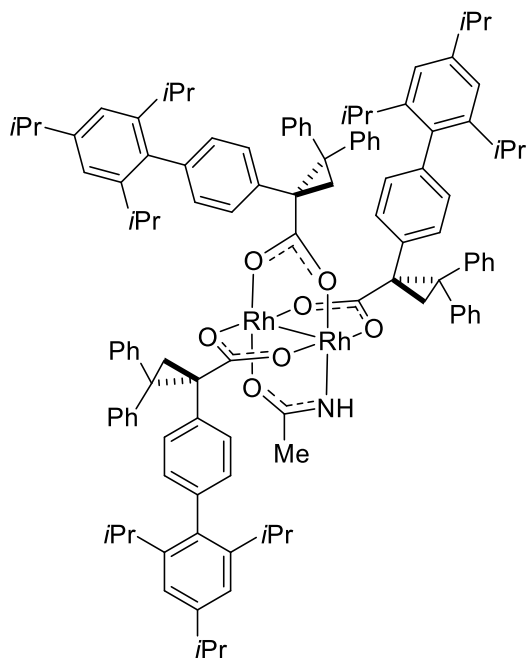
[Rh₂(acam)((*R*)-*p*-*t*BuTPCP)₃] (129): Prepared according to the representative procedure for the threefold ligand exchange using [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (30 mg, 0.06 mmol) and ligand



124 (122 mg, 0.21 mmol): green solid (50 mg, 0.03 mmol, 40 %). $[\alpha]_D^{20} = -119.2^\circ$ ($c = 0.13$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.42 - 6.68$ (m, 45H), 3.75 (s, 1H), 2.25 (m, 2H), 2.08 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 2.03 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 1.88 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 1.47 (m, 4H), 1.27 (s, 9H), 1.27 (s, 9H), 1.23 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 188.9, 188.8, 187.8, 186.0, 149.9, 149.2, 145.1, 144.3, 143.7, 143.4, 136.0, 135.8, 135.6, 132.2, 132.1, 131.2, 131.0, 130.7, 130.6, 130.5, 128.9, 128.8, 128.5, 128.3, 127.0, 126.8, 126.7, 126.6, 126.4,$

126.3, 124.9, 124.8, 124.5, 47.1, 45.9, 45.1, 44.2, 42.7, 35.0, 34.9, 31.7, 31.7, 31.7, 25.1, 24.8, 23.4, 22.4 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3055, 3024, 2959, 2903, 2867, 1592, 1494, 1448, 1383, 1269, 1201, 1115, 1018, 746, 702, 601, 546, 500$ cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{80}\text{H}_{79}\text{O}_7\text{NRh}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 1397.3859; found: 1394.3855.

[Rh₂(acam)((*R*)-*p*-(*i*Pr₃Ph)TPCP)₃] (130): Prepared according to the representative procedure for the threefold ligand exchange using [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (30 mg, 0.06 mmol) and ligand

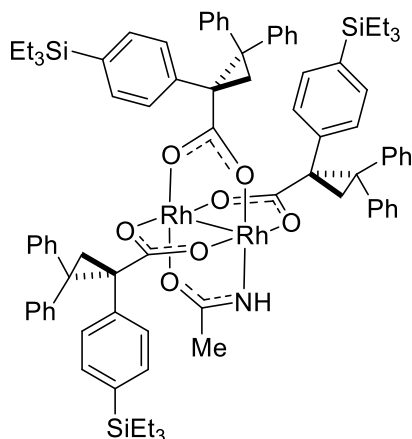


122 (100 mg, 0.19 mmol): green solid (34 mg, 0.02 mmol, 30 %). $[\alpha]_D^{20} = -127.5^\circ$ ($c = 0.16$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.72 - 7.55$ (m, 1H), 7.43 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.39 - 7.31 (m, 2H), 7.19 - 7.09 (m, 5H), 7.09 - 7.01 (m, 9H), 7.00 - 6.95 (m, 5H), 6.89 (ddd, $J = 7.3, 4.1, 1.6$ Hz, 9H), 6.87 - 6.81 (m, 10H), 6.73 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), (uncoordinated ligand overlaps with aromatic signals) 2.90 (m, 3H), 2.48 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 2.45 - 2.29 (m, 6H), 2.27 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 2.25 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.00 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 1.96 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 1.86 (s, 3H), 1.77 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 1.44 - 1.16 (m, 18 H), 1.11 - 0.89 (m,

36) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 189.0, 188.7, 187.9, 186.2, 149.1, 149.1, 149.0, 147.7, 147.6, 147.5, 144.4, 144.4, 144.2, 143.1, 143.0, 142.6, 139.2, 139.1, 138.8, 138.0, 138.0, 137.9, 137.7, 136.8, 136.8, 132.5, 132.1, 132.1, 130.9, 130.9, 130.7, 130.7, 130.7, 130.5, 130.2,$

130.1, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 127.8, 127.0, 126.8, 126.6, 126.5, 126.4, 121.5, 47.8, 46.6, 45.6, 44.1, 43.7, 43.4, 35.1, 30.9, 30.8, 25.0, 24.7, 24.6, 24.6, 24.5, 24.5, 24.4, 24.4, 24.2, 24.2, 23.6, 23.3, 23.1 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2957, 2926, 2867, 1596, 1449, 1382, 1102, 1069, 875, 747, 702, 602, 548 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{113}\text{H}_{121}\text{O}_7\text{NRh}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 1832.7145; found: 1832.7138.

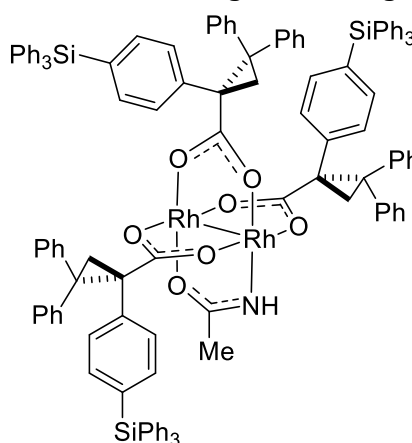
[[Rh₂(acam)((*R*)-*p*-TESTPCP)₃] (131): Prepared according to the representative procedure for the threefold ligand exchange using [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (30 mg, 0.06 mmol) and ligand



127 (88, 0.21 mg): green solid (25 mg, 0.02 mmol, 26 %). $[\alpha]_D^{20}$ = -98.2° ($c = 0.17$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ = 7.80 – 6.45 (m, 42H), 3.75 (s, 1H), 2.31 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 2.25 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.07 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 2.02 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.86 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 1.68 – 1.42 (m, 4H), 1.12 – 0.83 (m, 27H), 0.83 – 0.63 (m, 18H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): δ = 188.6, 187.6, 186.1, 144.1, 143.2, 143.1, 143.0, 139.7, 139.4, 139.2, 135.4, 134.2, 134.0, 133.8, 133.5, 132.4, 131.9, 131.8, 131.0, 130.7, 130.6,

130.6, 130.5, 130.3, 129.3, 128.9, 128.8, 128.6, 128.3, 128.3, 127.8, 127.1, 127.0, 126.9, 126.6, 126.4, 55.3, 46.8, 46.1, 45.3, 44.6, 43.4, 25.1, 24.6, 23.5, 22.4, 7.9, 7.8, 7.7, 4.1, 4.0, 4.0, 3.8 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2952, 2909, 2873, 1594, 1494, 1448, 1383, 1004, 719, 702, 602 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{86}\text{H}_{97}\text{O}_7\text{NRh}_2\text{Si}_3\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 1568.4561; found: 1568.4569.

[Rh₂(acam)((*R*)-*p*-TPSTPCP)₃] (132): Prepared according to the representative procedure for the threefold ligand exchange using [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (30 mg, 0.06 mmol) and ligand

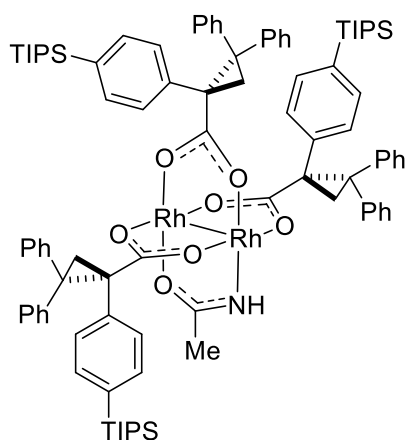


128 (122 mg, 0.21 mmol): green solid (50 mg, 0.03 mmol, 40 %). $[\alpha]_D^{20}$ = -64.0° ($c = 0.1$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3CN): δ = 7.58 – 7.07 (m, 67H), 7.04 – 6.85 (m, 14H), 6.81 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.65 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.56 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.73 (s, 1H), 2.33 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 2.23 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 1.96 – 1.93 (m, 1H, overlaps with solvent signal), 1.82 – 1.75 (m, 2H), 1.50 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.48 (s, 3H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_3CN): δ = 188.6, 188.4, 187.4, 186.2, 144.1, 143.9, 143.8, 142.9,

142.7, 142.3, 140.9, 140.6, 140.3, 137.1, 137.0, 137.0, 136.0, 135.7, 135.5, 135.2, 135.2, 135.1, 132.2, 132.1, 132.0, 131.9, 131.6, 131.1, 130.8, 130.7, 130.6, 130.3, 130.0, 129.0, 129.0, 128.8, 128.8, 128.8, 128.5, 128.4, 128.2, 127.2, 126.9, 126.6, 126.6, 126.2, 46.2, 46.1, 45.6, 44.5, 44.4, 43.9, 25.0, 24.4, 23.3, 22.2 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3052, 3023, 2154, 1595, 1448, 1428, 1383,

1110, 702, 512 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{122}\text{H}_{97}\text{O}_7\text{NRh}_2\text{Si}_3\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 2000.4575; found: 2000.4575.

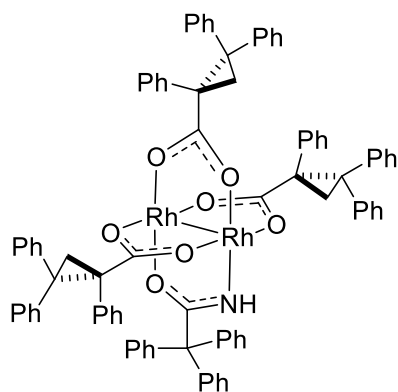
[Rh₂(acam)((*R*)-*p*-TIPSTPCP)₃] (133): Prepared according to the representative procedure



for the threefold ligand exchange using $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) (70 mg) and ligand **126** (240 mg): green solid (117 mg, 0.07 mmol, 47 %). $[\alpha]_D^{20} = -135.0^\circ$ ($c = 0.1$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.68 - 6.21$ (m, 42H), 3.76 (s, 1H), 2.36 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 2.29 - 2.18 (m, 1H), 2.02 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.99 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 1.80 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 1.63 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 1.60 (s, 3H), 1.46 - 1.25 (m, 9H), 1.14 - 0.81 (m, 54H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 188.8, 188.6, 187.8, 186.1, 144.4, 144.1, 143.9, 142.9, 142.8,$

142.7, 139.5, 139.2, 138.9, 135.1, 135.0, 134.8, 134.6, 132.7, 132.5, 132.1, 132.0, 131.6, 131.6, 131.0, 130.8, 130.6, 130.6, 130.4, 130.4, 130.1, 130.0, 129.7, 129.2, 128.8, 128.8, 128.7, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 127.6, 127.0, 126.8, 126.5, 126.4, 126.3, 126.1, 46.4, 46.2, 45.4, 44.3, 44.1, 43.8, 30.6, 25.1, 24.5, 23.6, 22.5, 19.0, 19.0, 19.0, 18.9, 11.5, 11.5, 11.4 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3058, 3023, 2943, 2890, 2865, 1674, 1594, 1494, 1449, 1387, 1257, 1204, 1014, 883, 754, 703$ cm^{-1} ; ESI-MS: m/z (%) = 1952 (24), 1886 (33), 1758 (14), 1710 (11, [$\text{M}+\text{K}$]⁺), 1694 (85, [$\text{M}+\text{Na}$]⁺), 1689 (46, [$\text{M}+\text{NH}_4$]⁺), 1672 (20, [$\text{M}+\text{H}$]⁺); HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{95}\text{H}_{115}\text{O}_7\text{NRh}_2\text{Si}_3\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 1694.5984; found: 1694.5986.

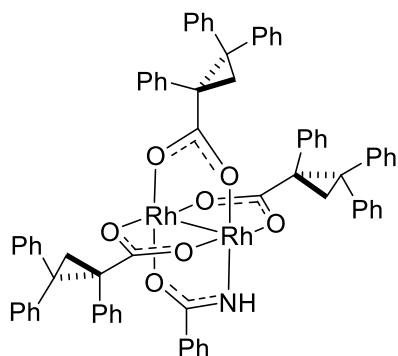
[Rh₂(Ph₃CCO₂)((*R*)-TPCP)₃] (162): Prepared according to the representative procedure for



the threefold ligand exchange using **158** (50 mg, 0.04 mmol) and ligand **92** (35mg, 0.11 mmol): green solid (6 mg, 0.004 mmol, 12 %). $[\alpha]_D^{20} = -289.4^\circ$ ($c = 0.18$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.74$ (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.64 - 7.42 (m, 2H), 7.40 - 7.14 (m, 22H), 7.12 - 6.69 (m, 38H), 6.66 - 6.44 (m, 2H), 4.86 (s, 1H), 2.69 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 2.44 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 2.41 - 2.30 (m, 2H), 1.67 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 1.37 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

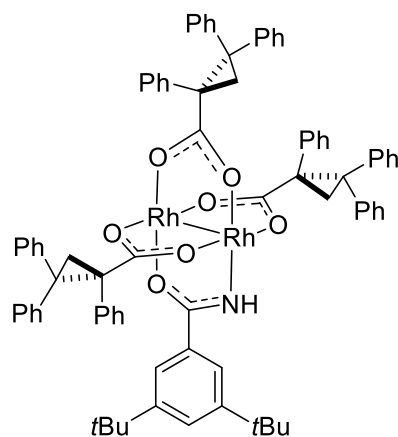
(101 MHz, CD_3CN): $\delta = 189.7, 188.5$ (not all carbonyl signals visible), 145.5, 144.9, 143.2, 138.3, 132.8, 132.4, 131.4, 131.1, 130.8, 130.6, 130.5, 129.2, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.7, 127.7, 127.6, 127.4, 126.8, 126.6, 126.2, 69.2, 48.4, 48.0, 45.1, 25.6, 25.0, 21.8 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3055, 3023, 1689, 1587, 1492, 1381, 1032, 746, 695, 601, 466$ cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{86}\text{H}_{67}\text{O}_7\text{NRh}_2\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 1454.2920; found: 1454.2917.

[Rh₂(C₆H₅CONH)((*R*)-TPCP)₃] (163): Prepared according to the representative procedure for the threefold ligand exchange using [Rh₂(C₆H₅CONH)₄] (**159**) (105 mg, 0.16 mmol) and ligand



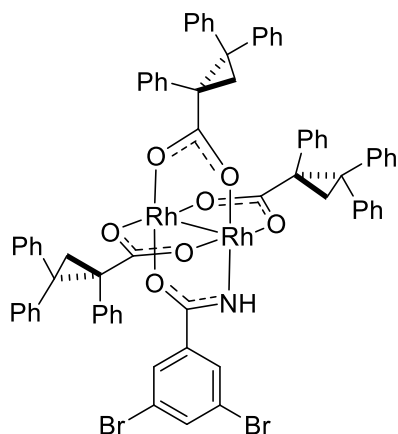
92 (148 mg, 0.47 mmol): green solid (57 mg, 0.05 mmol, 29 %). $[\alpha]_D^{20} = -88.1^\circ$ ($c = 0.16$, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): $\delta = 7.51 - 7.23$ (m, 14 H), 7.20 - 7.04 (m, 14H), 7.04 - 6.94 (m, 8H), 6.94 - 6.76 (m, 14H), 6.75 - 6.60 (m, 7H), 4.87 (s, 1H), 2.47 - 2.21 (m, 3H), 2.04 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 1.96 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 1.48 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): $\delta = 189.1, 188.0, 182.9, 145.0, 144.1, 143.8, 143.2, 142.9, 142.8, 138.8, 138.7, 135.2, 132.7, 132.5, 131.9, 130.9, 130.9, 130.5, 130.4, 130.2, 128.8, 128.7, 128.5, 128.5, 128.3, 128.1, 127.9, 127.6, 127.4, 127.2, 126.9, 126.8, 126.7, 126.7, 126.6, 126.5, 126.4, 47.2, 45.3, 45.0, 44.7, 43.0, 24.3, 22.7, 22.4$ ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3057, 3025, 2922, 2853, 1654, 1598, 1575, 1494, 1450, 1387, 751, 697, 604$ cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₇₃H₅₇O₇NRh₂Si₃Na [M+Na]: 1288.2137; found: 1288.2137.

Complex-[164]: Prepared according to the representative procedure for the threefold ligand



exchange using **160** (50 mg, 0.04 mmol) and ligand **92** (40 mg, 0.13 mmol): green solid (21 mg, 0.015 mmol, 36 %). $[\alpha]_D^{20} = +11.3^\circ$ ($c = 0.13$, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): $\delta = 7.85 - 7.56$ (m, 1H), 7.53 - 7.23 (m, 10H), 7.23 - 7.03 (m, 14H), 7.03 - 6.75 (m, 21H), 6.74 - 6.47 (m, 8H), 6.34 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.99 (s, 1H), 2.36 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 2.30 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.25 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 2.04 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 1.99 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 1.43 (m, 18H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): $\delta = 189.1, 188.0, 183.3, 151.1, 145.0, 144.1, 143.6, 143.2, 142.8, 142.7, 139.0, 138.8, 132.7, 132.5, 131.9, 131.0, 130.5, 130.4, 130.4, 130.3, 130.2, 128.7, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 127.5, 127.2, 126.8, 126.7, 126.7, 126.5, 126.5, 126.4, 126.4, 125.1, 121.4, 47.2, 45.1, 44.8, 44.7, 42.9, 35.7, 31.9, 31.6, 24.2, 22.7, 22.4$ ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3040, 1674, 1579, 1385, 1078, 694, 602$ cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₈₁H₇₃O₇NRh₂Na [M+Na]: 1400.3389; found: 1400.3385.

Complex-[165]: Prepared according to the representative procedure for the threefold ligand

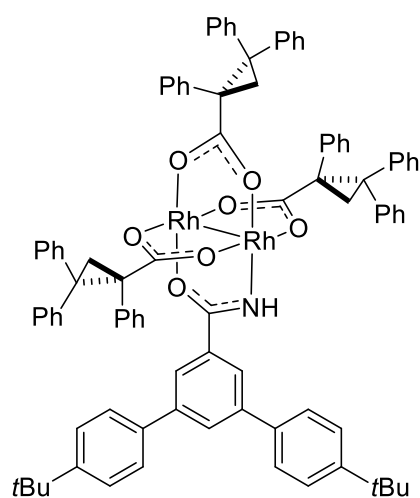


exchange using **161** (108 mg, 0.08 mmol) and ligand **92** (80 mg, 0.25 mmol): green solid (58 mg, 0.04 mmol, 55 %).

$[\alpha]_D^{20} = -70.0^\circ$ ($c = 0.10$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.07 - 7.58$ (m, 2H), $7.50 - 7.01$ (m, 29H), $7.01 - 6.74$ (m, 24H), 6.68 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), $6.63 - 6.50$ (m, 2H), $6.50 - 6.38$ (m, 1H), 5.18 (s, 1H), 2.35 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), $2.32 - 2.23$ (m, 2H), 2.09 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 2.06 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 1.31 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN):

$\delta = 189.4, 189.2, 188.3, 179.0, 145.0, 143.9, 143.7, 143.2, 142.8, 142.6, 138.8, 138.6, 135.8, 135.6, 132.5, 132.5, 132.1, 131.9, 130.9, 130.7, 130.5, 130.4, 130.3, 129.5, 129.1, 128.9, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.3, 128.0, 128.0, 127.5, 127.4, 127.3, 127.0, 127.0, 126.8, 126.7, 126.5, 126.4, 126.2, 123.1, 122.6, 47.8, 45.2, 44.6, 44.5, 42.6, 24.7, 23.4, 22.1, 21.8, 21.2$ ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3081, 3055, 3023, 1593, 1553, 1493, 1448, 1383, 743, 693, 603, 490$ cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{73}\text{H}_{55}\text{O}_7\text{NBr}_2\text{Rh}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 1444.0348; found: 1444.0340.

Complex-[166]: A flame dried two neck flask with an attached reflux condenser was charged

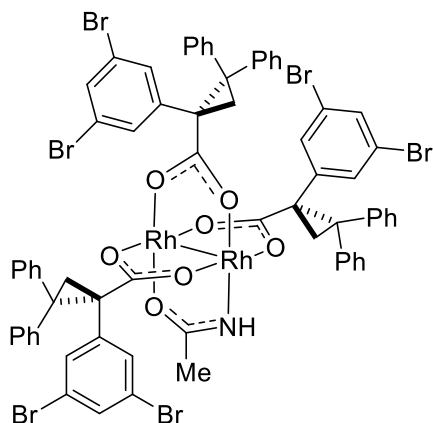


with **165** (20 mg, 0.014 mmol), 4-tert-butylphenylboronic acid (6 mg, 0.04 mmol), K_3PO_4 (15 mg, 0.07 mmol) and a THF/water mixture (4:1, 2 mL). To degas the mixture, it was stirred at reflux temperature for a few minutes and then $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (1 mg, 0.001 mmol) was added. The red reaction mixture was stirred at reflux temperature for 12 h and after it had cooled to ambient temperature was diluted with ethyl acetate (5 mL) and water (2 mL). The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (2 x 5 mL) and the combined organic phases were dried over MgSO_4 and

concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexane, 1:19) to give the title compound as a green solid (7 mg, 0.005 mmol, 33 %). $[\alpha]_D^{20} = -159.0^\circ$ ($c = 0.1$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.01-7.97$ (m, 1H), $7.90 - 6.50$ (m, 54H), 6.33 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 5.23 (s, 1H), $2.36 - 2.25$ (m, 3H), $2.06 - 2.01$ (m, 2H), 1.40 (s, 18H), 1.38 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_3CN): $\delta = 189.3, 189.2, 188.1, 182.6, 151.8, 145.0, 144.1, 143.8, 143.3, 142.9, 142.7, 141.6, 138.9, 138.8, 138.8, 138.6, 132.6, 132.5, 132.2, 132.0, 131.0, 130.7, 130.5, 130.4, 130.3, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.5, 127.4, 127.3, 127.2, 126.9, 126.9, 126.7, 126.7, 126.7, 126.5, 126.5, 126.3, 124.6, 47.5, 44.9, 44.7, 42.8, 35.3, 32.6, 31.6, 30.3, 30.2, 192$

30.2, 30.1, 30.0, 24.5, 23.4, 22.4, 22.2, 14.4 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3055, 3025, 2958, 2926, 2854, 1732, 1585, 1495, 1449, 1388, 1272, 832, 748, 699 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{93}\text{H}_{81}\text{O}_7\text{NRh}_2\text{Na}$ [M+Na]: 1552.4015; found: 1552.4015.

[Rh₂(acam)((*R*)-3,5-BrTPCP)₃] (178): Prepared according to the representative procedure

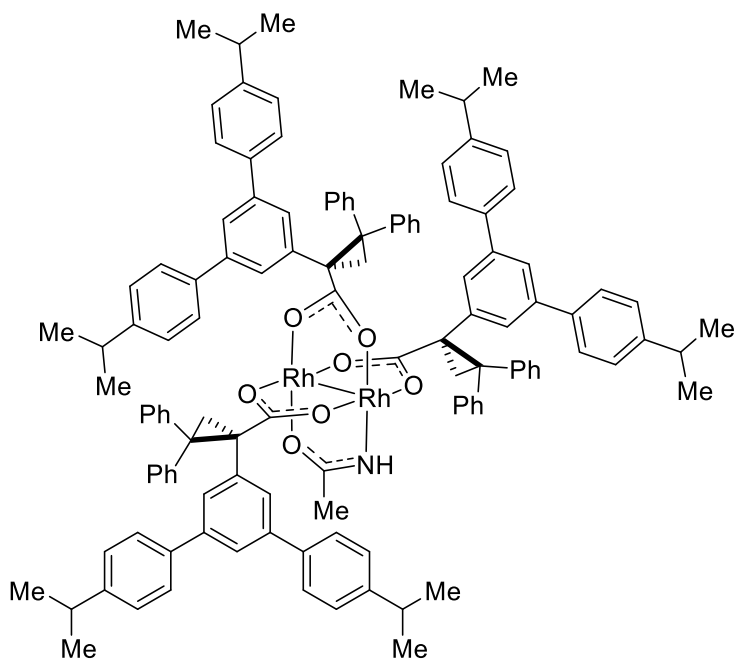


for the threefold ligand exchange using [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (75 mg, 0.16 mmol) and ligand **169** (300 mg, 0.63 mmol): green solid (149 mg, 0.09 mmol, 56 %). $[\alpha]_D^{20}$ = -138.0° (c = 0.10, CHCl₃). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.94 – 6.73 (m, 39H), 4.10 (s, 1H), 2.40 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 2.33 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 2.10 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 2.03 (d, J = 5.3 Hz, 1H), 1.92 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 1.43 (d, J = 5.3 Hz, 1H), 1.11 (s, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-

NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 187.7, 187.5, 186.8, 186.3, 144.0, 143.3, 143.2, 143.2, 142.0, 141.8, 141.8, 134.6, 134.1, 134.0, 133.0, 132.4, 130.7, 130.6, 130.4, 130.3, 130.3, 130.2, 130.1, 129.2, 129.0, 128.9, 128.8, 127.4, 127.3, 127.2, 127.1, 126.8, 122.1, 121.9, 121.8, 47.3, 46.1, 45.3, 44.0, 43.9, 42.8, 25.1, 24.1, 22.8, 22.1 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3059, 3024, 2958, 2921, 1679, 1597, 1551, 1494, 1383, 856, 742, 704 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{49}\text{Br}_6\text{O}_7\text{NRh}_2$ [M+]: 1670.6741; found: 1670.6735.

The *S*-enantiomer was prepared analogously with ligand (*S*)-**196**: $[\alpha]_D^{20}$ = +185.0° (c = 0.13, CHCl₃).

[Rh₂(acam)((*S*)-3,5-(*i*PrPh)TPCP)₃] (179): Prepared according to the representative

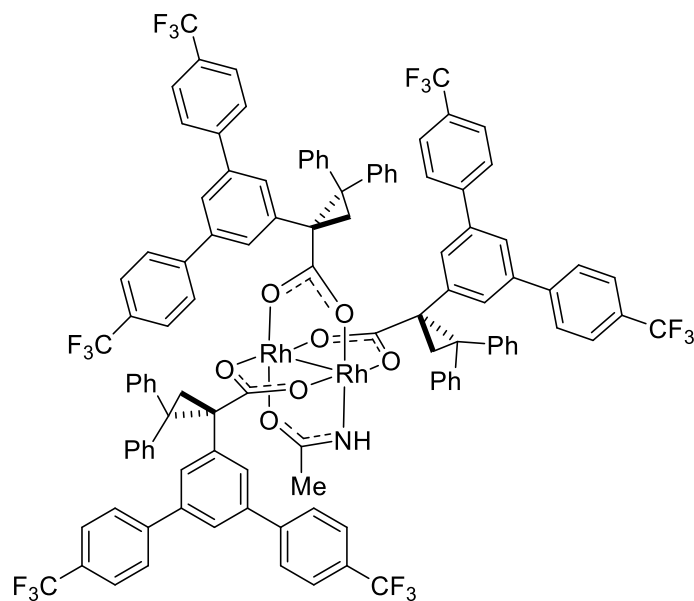


procedure for the threefold ligand exchange using [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (30 mg, 0.06 mmol) and ligand **176** (108 mg, 0.20 mmol): green solid (14 mg, 0.007 mmol, 12 %). $[\alpha]_D^{20}$ = +285.0° (c = 0.1, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 8.00 – 6.60 (m, 63H), 3.97 (s, 1H), 3.14 – 2.78 (m, 6H), 2.50 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 2.41 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 2.10 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 1.90 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 1.78 – 1.59 (m, 4H), 1.41

(d, J = 5.0 Hz, 1H), 1.40 – 1.11 (m, 36H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 188.7, 188.6,

187.8, 186.3, 149.1, 149.1, 148.8, 144.7, 144.1, 143.0, 140.9, 140.8, 140.6, 140.0, 139.6, 139.4, 130.9, 130.9, 130.7, 130.6, 130.4, 130.2, 130.1, 129.9, 129.2, 129.0, 128.8, 128.5, 128.4, 128.1, 127.9, 127.9, 127.8, 127.8, 127.0, 126.9, 126.8, 126.6, 124.2, 123.8, 55.3, 46.1, 46.0, 45.2, 44.7, 43.9, 34.6, 30.9, 25.3, 24.4, 24.4, 24.3, 23.2, 22.0 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2960, 2927, 2870, 1596, 1514, 1450, 1384, 1018, 828, 754, 703 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{122}\text{H}_{119}\text{O}_7\text{N}_2\text{Rh}_2$ $[\text{M}+\text{NH}_4]$: 1929.7122; found: 1929.7118.

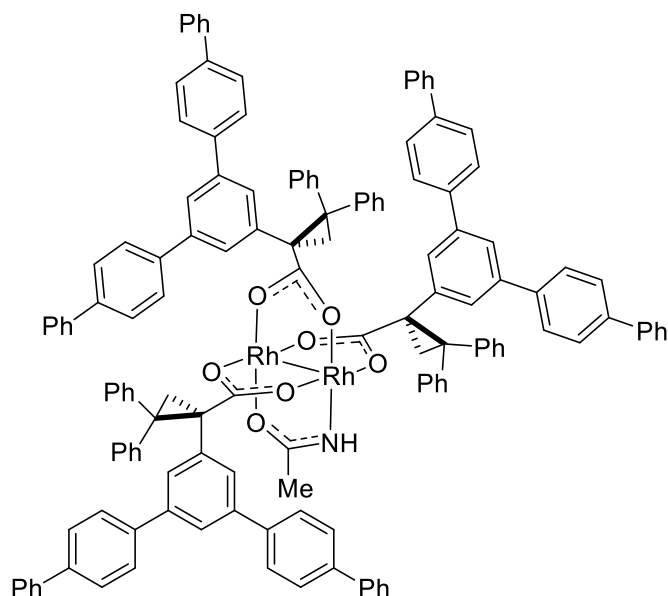
$[\text{Rh}_2(\text{acam})((R)\text{-3,5-(CF}_3\text{Ph)TPCP}]_3$ (180): Prepared according to the representative



procedure for the threefold ligand exchange using $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) (50 mg, 0.11 mmol) and ligand **177** (197 mg, 0.33 mmol): green solid (45 mg, 0.02 mmol, 21 %). $[\alpha]_D^{20} = -140.0^\circ$ ($c = 0.1$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.05 - 7.45$ (m, 28H), 7.43 - 7.09 (m, 25H), 7.06 - 6.64 (m, 15H), 4.19 (s, 1H), 2.58 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.53 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 2.11 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 2.01 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 1.72 (d, $J = 5.0$ Hz,

1H), 1.59 (s, 3H), 1.44 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 188.7, 187.5, 186.6, 145.5, 145.2, 144.0, 143.8, 142.7, 142.5, 142.4, 141.1, 140.6, 140.0, 139.8, 139.4, 131.2, 130.9, 130.9, 130.8, 130.5, 130.0, 129.9, 129.6, 129.3, 129.0, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 127.3, 127.1, 126.9, 126.8, 126.6, 126.6, 126.5, 125.1, 125.0, 124.8, 124.2, 46.3, 46.1, 45.5, 44.7, 44.6, 43.8, 25.5, 25.1, 23.2, 21.7$ (CF_3 groups not detected) ppm; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CD_3CN): $\delta = -62.80, -62.81, -62.84$ ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3077, 3060, 3024, 2932, 1617, 1595, 1385, 1325, 1167, 1126, 1067, 1017, 838, 705 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{110}\text{H}_{73}\text{F}_{18}\text{O}_7\text{NRh}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 2090.3102; found: 2090.3120.

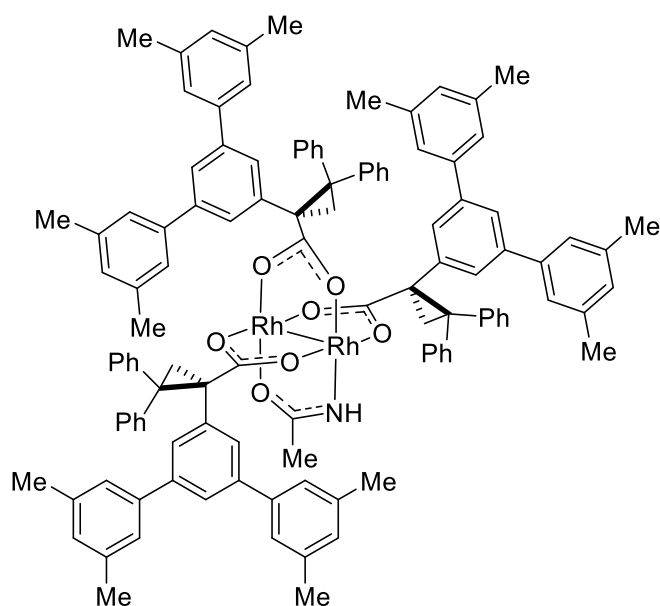
[Rh₂(acam)((S)-3,5-(BiPh)TPCP)₃] (181): Prepared according to the representative



procedure for the threefold ligand exchange using [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (30 mg, 0.06 mmol) and ligand **175** (120 mg, 0.2 mmol): green solid (41 mg, 0.02 mmol, 31%). $[\alpha]_D^{20} = +161.3^\circ$ ($c = 0.15$, CHCl₃); ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): $\delta = 7.74 - 6.65$ (m, 63H), 4.05 (s, 1H), 2.58 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 2.50 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 2.19 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.98 - 1.97 (m, 1H), 1.72 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 1.64 (s, 3H) 1.46 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-

NMR (151 MHz, CD₃CN): $\delta = 188.8, 188.6, 187.7, 186.4, 144.6, 144.1, 144.1, 142.9, 142.9, 141.2, 141.1, 141.0, 140.9, 140.7, 140.6, 140.5, 140.5, 140.3, 140.2, 139.8, 131.3, 131.0, 130.8, 130.7, 130.6, 130.5, 130.3, 130.2, 130.1, 130.0, 129.9, 129.5, 129.2, 129.0, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 127.8, 127.8, 127.2, 127.0, 126.8, 126.6, 124.5, 124.5, 124.3, 68.1, 46.4, 46.2, 45.3, 44.8, 44.7, 43.8, 25.3, 23.3, 22.0$ ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3023, 1592, 1487, 1380, 1006, 833, 763, 693$ cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₁₄₀H₁₀₃O₇NRh₂ [M⁺]: 2115.5866; found: 2115.5862.

[Rh₂(acam)((S)-3,5-(3,5-Me₂Ph)TPCP)₃] (182): Prepared according to the representative

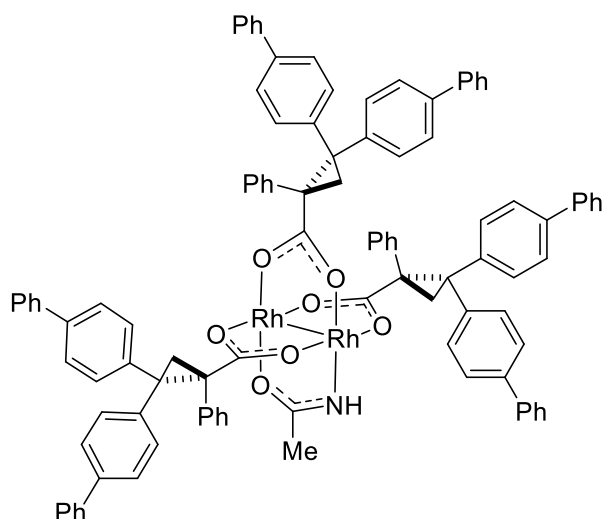


procedure for the threefold ligand exchange using [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (26 mg, 0.05 mmol) and ligand **176** (90 mg, 0.17 mmol). Three Isomers identified by HPLC (150 mm YMC-Triart C8, 5 μ m, 20 mm i.D., acetonitrile/water = 93:7, 20.0 mL/min, 8.6 MPa, 220 nm, retention time of product 56.48 - 60.38 min). The major Isomer was isolated: green solid (8 mg, 0.004 mmol, 8%). $[\alpha]_D^{20} = +174.7^\circ$ ($c = 0.15$, CHCl₃); ¹H-NMR

(600 MHz, CD₃CN): (overlapping signals are not separable. The compound is likely a mixture of different rotamers) $\delta = 7.45 - 6.56$ (m, 57H), 3.91 (s, 1H), 3.03 - 2.23 (m, 36H), 1.92 - 1.90 (m, 2H), 1.88 (s, 2H), 1.72 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 1.68 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101

MHz, CD₃CN): δ = 188.9, 188.8, 187.9, 186.3, 144.6, 144.5, 144.2, 143.2, 143.0, 142.0, 142.0, 141.2, 141.1, 141.0, 140.7, 139.7, 139.3, 139.1, 139.1, 130.9, 130.8, 130.8, 130.7, 130.4, 130.3, 130.3, 129.7, 129.6, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 127.0, 126.8, 126.8, 126.7, 126.0, 125.9, 125.8, 124.3, 124.2, 124.2, 48.3, 47.3, 46.4, 45.2, 44.5, 44.0, 25.0, 24.5, 24.3, 23.4, 21.6, 21.5 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3022, 2917, 1594, 1448, 1381, 846, 753, 702 cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₁₁₆H₁₀₃O₇NRh₂ [M+]: 1827.5839; found: 1827.5839.

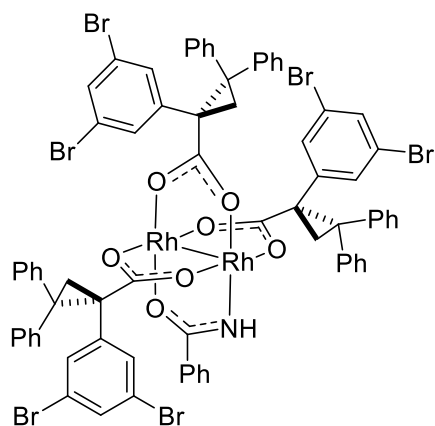
Complex-[186]: Prepared according to the representative procedure for the threefold ligand



exchange using [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (41 mg) and ligand **185** (129 mg): green solid (24 mg, 0.014 mmol, 17 %). $[\alpha]_D^{20}$ = -70.0° (c = 0.13, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.84 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 3H), 7.69 – 7.54 (m, 11H), 7.54 – 7.29 (m, 44H), 7.29 – 7.00 (m, 34H), 6.81 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.67 (m, 2H), 4.01 (s, 1H), 2.50 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 2.26 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 2.16 (m, 1H (overlapped by solvent signal)), 2.10 (d, *J* =

5.2 Hz, 1H), 2.03 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 1.45 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 189.0, 188.8, 187.5, 186.2, 144.3, 143.4, 142.3, 142.1, 141.6, 141.4, 141.0, 139.5, 139.2, 139.1, 138.8, 138.5, 133.1, 132.6, 132.4, 131.8, 131.3, 131.2, 131.1, 130.9, 130.1, 129.9, 129.9, 129.7, 129.7, 128.4, 128.2, 128.1, 127.9, 127.7, 127.5, 127.5, 127.4, 127.2, 127.0, 126.9, 126.7, 46.6, 45.2, 44.6, 44.3, 43.0, 24.7, 24.3, 23.0, 22.0 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3058, 3026, 1679, 1597, 1487, 1388, 738, 698 cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₁₀₄H₇₉O₇NRh₂Si₃Na [M+Na]: 1682.3864; found: 1682.3864.

[Rh₂(acam)((*R*)-3,5-BrTPCP)₃] (187**):** Prepared according to the representative procedure

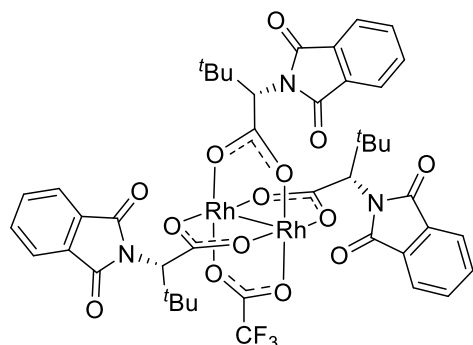


for the threefold ligand exchange using **163** (50 mg, 0.07 mmol) and ligand **187** (105 mg, 0.22 mmol): green solid (44 mg, 0.025 mmol, 35 %). $[\alpha]_D^{20}$ = -144.0° (c = 0.1, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.53 – 6.86 (m, 44H), 5.19 (s, 1H), 2.42 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 2.36 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 2.09 – 2.02 (m, 2H), 1.98 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 1.30 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 187.6, 187.5, 186.1, 182.5, 143.6, 143.0, 142.9, 142.7,

142.6, 142.3, 141.5, 141.2, 141.1, 134.3, 134.1, 134.0, 133.6, 132.7, 132.6, 132.0, 130.8, 130.1, 129.9, 129.8, 129.6, 129.5, 128.6, 128.5, 128.4, 128.4, 128.4, 128.3, 127.0, 126.8, 126.8, 126.6,

126.4, 121.6, 121.5, 121.4, 47.4, 45.0, 44.5, 43.7, 43.6, 42.1, 23.9, 22.0, 21.6 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3083, 3057, 3024, 1600, 1578, 1549, 1493, 1378, 853, 798, 739, 693, 605, 548, 483 cm^{-1} ; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{73}\text{H}_{50}\text{Br}_6\text{O}_7\text{NRh}_2$ $[\text{M}-\text{H}]$: 1731.6803; found: 1731.6797.

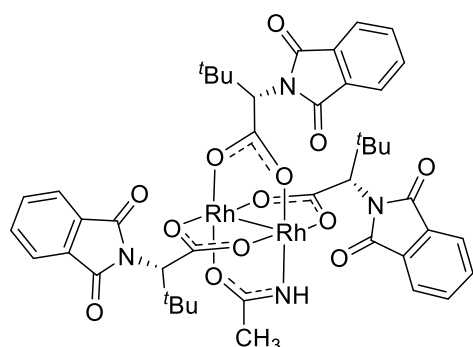
$[\text{Rh}_2(\text{OTfa})((S)\text{-PTTL})_3]$ (189**):** A 50 mL two-neck flask was equipped with Soxhlet extractor



(returning-arm frit) which in turn was topped by a reflux condenser. The Soxhlet extractor was filled with an oven-dried mixture of K_2CO_3 and sand (1:1, ca. 3 g). The flask was charged with $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**) (50 mg, 0.07 mmol), $S\text{-PTTL-H}^{[175]}$ (56 mg, 0.21 mmol) and ethyl acetate (20 mL). The blue-green mixture was degassed by bubbling argon through it

for 15 min. The stirred mixture was then heated in an oil bath (90 $^\circ\text{C}$ bath temperature) so that the condensing solvent passes through the Soxhlet extractor. After 23 h, the mixture was allowed to cool to room temperature before it was concentrated under reduced pressure. The green residue was purified by flash chromatography (silica, $\text{MeCN}/\text{toluene}$, 1:99 – 1:9) and the resulting product was dried under high vacuum to give the title compound as a green solid (30 mg, 0.03 mmol, 38 %). $[\alpha]_D^{20} = -80.0^\circ$ ($c = 0.1$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.81$ (s, 4H), 7.79 (s, 8H), 4.67 (s, 1H), 4.55 (s, 2H), 1.05 (s, 9H), 1.03 (s, 18H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 189.6$, 189.2, 168.8, 135.4, 132.7, 124.2, 124.1, 62.0, 61.8, 36.5, 36.4, 28.4, 28.3 ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (282 MHz, CD_3CN): $\delta = -75.2$ ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2961, 1777, 1719, 1640, 1382, 1201, 902, 740, 719 cm^{-1} ; HRMS (ESI $+$): m/z calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_{14}\text{Rh}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 1122.0621; found: 1122.0631.

$[\text{Rh}_2(\text{acam})((S)\text{-PTTL})_3]$ (190**):** In a Schlenk flask $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})((S)\text{-PTTL})_3]$ (**189**) (30 mg, 0.03



mmol) was dissolved in acetonitrile (5 mL) to give a clear, red solution. A portion of previously prepared sodium acetamidate salt (3.7 mg, 0.04 mmol) was added to the acetonitrile solution, which was stirred for 12 h at ambient temperature. The mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (silica,

acetonitrile/toluene, 1:9) and the product dried under vacuum to give the title complex as a yellow solid (4 mg, 0.004 mmol, 14 %). $[\alpha]_D^{20} = +292.0^\circ$ ($c = 0.1$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.80 - 7.73$ (m, 12H), 4.84 (s, 1H), 4.55 (s, 1H), 4.46 (s, 1H), 4.42 (s, 1H), 1.84 (s, 3H), 1.06 (s, 9H), 1.04 – 0.99 (m, 18H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 187.9$, 186.8, 186.5, 185.1, 168.8, 135.3, 135.2, 135.2, 132.8, 132.8, 132.7, 124.1, 124.0, 62.2, 62.1, 36.3, 36.1,

36.1, 28.6, 28.6, 28.5, 24.1 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2955, 2930, 2910, 2870, 1714, 1609, 1381, 1348, 1331, 1106, 901, 779, 741, 718, 532 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Rh}_2\text{Na}$ [M+Na]: 1067.1064; found: 1067.1074.

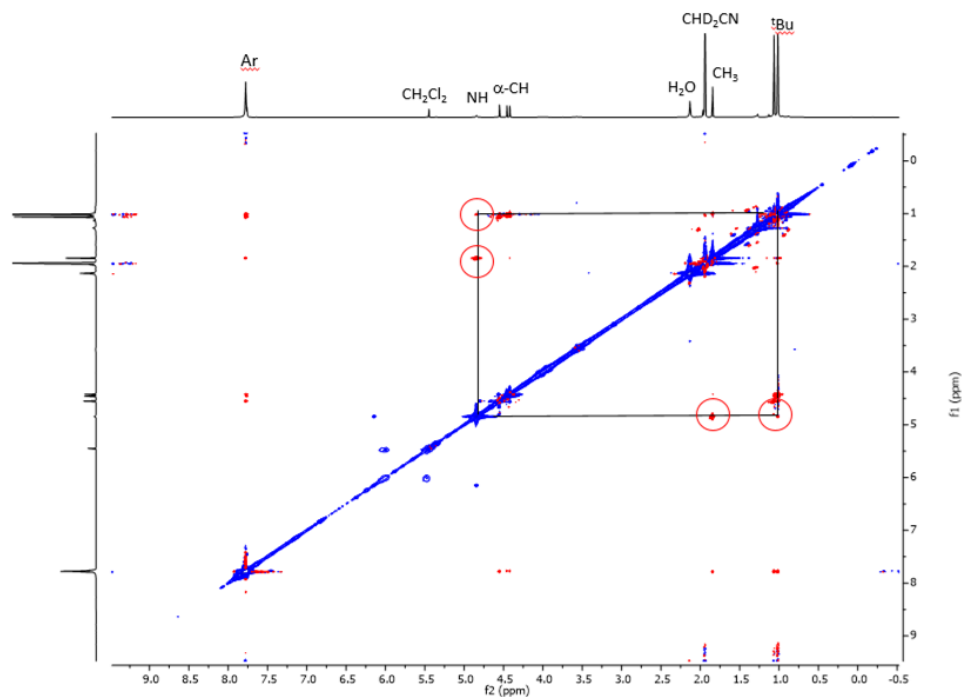
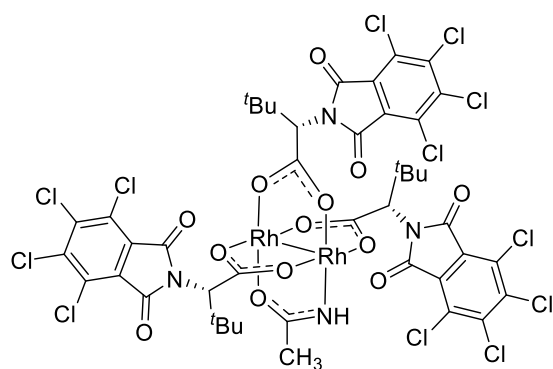


Figure S8: ^1H - ^1H -NOESY-NMR (CD_3CN) of **190**, showing cross peaks between the tBu-groups and the Amide N-H-group.

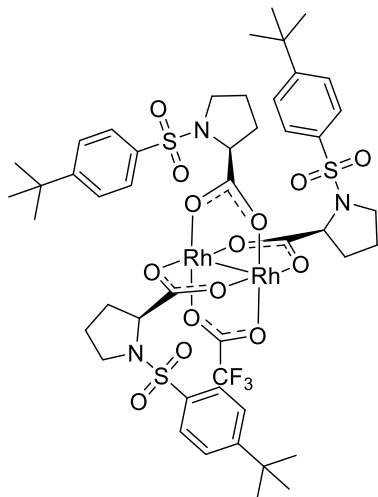
[Rh₂(acam)((S)-Cl-PTTL)₃] (191): Prepared according to the representative procedure for



the threefold ligand exchange using $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**10**) (31 mg, 0.06 mmol) and (S)-Cl-PTTL^[175] (83 mg, 0.21 mmol): green solid (40 mg, 0.03 mmol, 40%). $[\alpha]_D^{20} = +35.4^\circ$ ($c = 0.13$, CHCl_3); ^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 4.83$ (s, 1H), 4.54 (s, 1H), 4.41 (s, 1H), 4.40 (s, 1H), 1.89 (s, 3H), 1.08 (s, 9H), 1.02 (s, 18H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN):

$\delta = 188.2, 185.9, 184.1, 164.2, 140.4, 140.4, 140.3, 130.2, 128.8, 128.7, 62.5, 62.4, 36.8, 36.5, 36.4, 28.4, 28.3, 28.2, 24.4$ ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2961, 1770, 1721, 1645, 1609, 1384, 1371, 1329, 1165, 1123, 1035, 990, 737 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{37}\text{Cl}_{12}\text{N}_5\text{O}_{13}\text{Rh}_2$ [M+CH₃CN]: 1492.6755; found: 1492.6772.

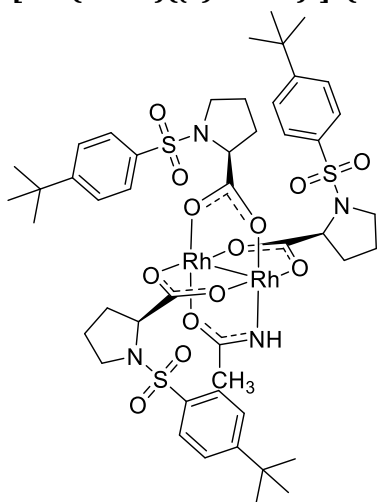
[Rh₂(OTfa)((*S*)-TBSP)₃] (192): A 50 mL two-neck flask was equipped with Soxhlet extractor



(returning-arm frit) which in turn was topped by a reflux condenser. The Soxhlet extractor was filled with an oven-dried mixture of K₂CO₃ and sand (1:1, ca. 3 g). The flask was charged with [Rh₂(OTfa)₄] (**13**) (103 mg, 0.15 mmol), *S*-TBSP-H^[251] (140 mg, 0.45 mmol) and ethyl acetate (20 mL). The blue-green mixture was degassed by bubbling argon through it for 15 min. The stirred mixture was then heated in an oil bath (90 °C bath temperature) so that the condensing solvent passes through the Soxhlet extractor. After 23 h, the mixture was allowed to cool to room temperature before it was

concentrated under reduced pressure. The green residue was purified by flash chromatography (silica, MeCN/toluene, 1:99 – 1:9) and the resulting product was dried under high vacuum to give the title compound as a green solid (72 mg, 0.06 mmol, 39 %). $[\alpha]_D^{20} = +356.4^\circ$ ($c = 0.14$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 7.68 (dq, $J = 8.8, 2.2$ Hz, 6H), 7.64 – 7.54 (m, 6H), 3.96 (dd, $J = 8.0, 4.5$ Hz, 1H), 3.89 (dd, $J = 8.1, 4.8$ Hz, 2H), 3.30 (ddd, $J = 9.7, 6.6, 5.4$ Hz, 2H), 3.26 – 3.18 (m, 1H), 3.08 (m, 3H), 1.78 – 1.58 (m, 6H), 1.54 (m, 3H), 1.48 – 1.35 (m, 3H), 1.32 (s, 18H), 1.31 (s, 9H); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN) $\delta = 195.3, 194.8, 174.8$ (q, $J = 38.9$ Hz), 157.6, 136.0, 135.8, 128.3, 128.2, 127.1, 111.81 (q, $J = 285.0$ Hz), 62.5, 62.4, 49.5, 49.4, 35.8, 32.1, 32.0, 31.3, 25.4, 25.3 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 2965, 1646, 1423, 1343, 1199, 1162, 739, 641$ cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₄₇H₆₁N₃O₁₄F₃S₃Rh₂ [M+H]: 1250. 1372; found: 1250.1373.

[Rh₂(acam)((*S*)-TBSP)₃] (193) : In a Schlenk flask Rh₂(OTfa)((*S*)-TBSP)₃ (**192**) (50 mg,

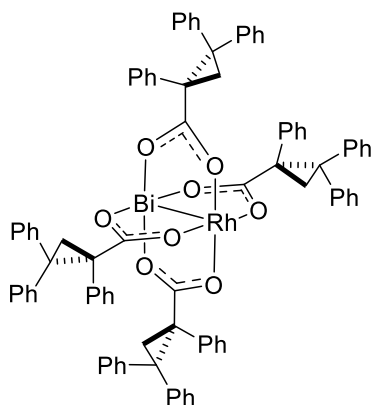


0.04 mmol) was dissolved in acetonitrile (5 mL) to give a clear, red solution. A solution of [Bu₄N]OH in methanol (40 μ L, 1 mol·L⁻¹, 0.04 mmol) was added to the acetonitrile solution, which was stirred for 12 h at ambient temperature. Then the mixture was concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile/toluene, 1:9) and the product dried under vacuum to give the title complex as a green solid (7 mg, 0.006 mmol, 15 %). $[\alpha]_D^{20} = -44.0^\circ$ ($c = 0.1$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) $\delta = 7.78 - 7.66$ (m, 6H), 7.59 (ddd, $J = 8.7, 4.5, 2.6$ Hz,

6H), 5.01 (s, 1H), 4.03 (dd, $J = 7.7, 4.8$ Hz, 1H), 3.98 – 3.77 (m, 2H), 3.34 – 3.13 (m, 3H), 3.19 – 2.98 (m, 3H), 1.79 (s, 3H), 1.73 – 1.44 (m, 12H), 1.33 (s, 9H), 1.33 (s, 9H), 1.32 (s, 9H). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₃CN) $\delta = 195.3, 194.8, 174.8$ (q, $J = 38.9$ Hz), 157.6, 136.0, 135.8, 128.3, 128.2, 127.1, 111.81 (q, $J = 285.0$ Hz), 62.5, 62.4, 49.5, 49.4, 35.8, 32.1, 32.0, 31.3, 25.4, 25.3 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 2965, 1646, 1423, 1343, 1199, 1162, 739, 641$ cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₄₇H₆₁N₃O₁₄F₃S₃Rh₂ [M+H]: 1250. 1372; found: 1250.1373.

NMR (101 MHz, CD₃CN) δ = 192.4, 192.4, 190.6, 188.1, 157.5, 157.5, 157.4, 136.4, 136.4, 136.3, 128.3, 128.3, 127.1, 127.1, 62.8, 62.5, 49.6, 49.5, 49.5, 35.8, 32.0, 31.3, 25.4, 25.3, 25.2, 24.2 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2960, 2869, 1605, 1416, 1342, 1321, 1157, 1113, 1087, 1009, 753, 638, 589, 551, 543 cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₄₇H₆₅N₄O₁₃S₃Rh₂ [M+H]: 1195.1815; found: 1195.1823.

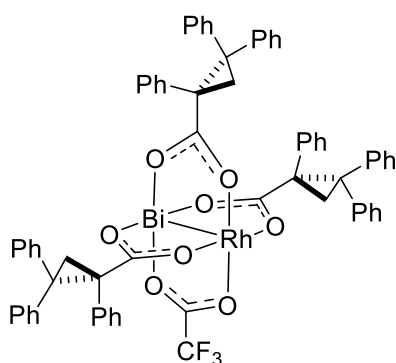
[BiRh((*R*)-TPCP)₄] (196): A 50 mL two-neck flask was equipped with Soxhlet extractor



(returning-arm frit) which in turn was topped by a reflux condenser. The Soxhlet extractor was filled with an oven-dried mixture of K₂CO₃ and sand (1:1, ca.3 g). The flask was charged with [BiRh(OTfa)₄] (**195**) (38 mg, 0.05 mmol), **92** (100 mg, 0.32 mmol) and toluene (5 mL). The yellow mixture was degassed by bubbling argon through it for 15 min. The stirred mixture was then heated in an oil bath (90 °C bath temperature) so that the condensing solvent passes through

the Soxhlet extractor. After 4 h the mixture allowed to cool to room temperature before it was concentrated under reduced pressure. The yellow residue was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 1:99 – 1:9) and the resulting product was dried under vacuum to give the title compound as a yellow solid (29 mg, 35 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.19 (dd, J = 15.6, 8.2 Hz, 12H), 7.14 – 7.05 (m, 12H), 7.03 – 6.88 (m, 23H), 6.87 – 6.65 (m, 13H), 2.54 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 2.24 (d, J = 5.0 Hz, 4H). ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 184.4, 143.0, 140.7, 137.0, 131.7, 129.9, 129.7, 129.2, 128.4, 127.5, 127.4, 126.5, 126.2, 126.0, 123.4, 119.0, 47.0, 43.3, 24.6 ppm; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₈₈H₆₈O₈BiRhNa [M+Na]: 1587.3665; found: 1587.3669.

[BiRh(OTfa)((*R*)-TPCP)₃] (197): A 50 mL two-neck flask was equipped with Soxhlet extractor

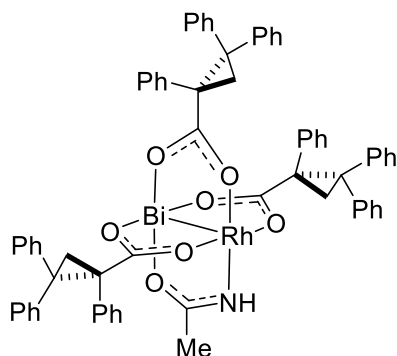


(returning-arm frit) which in turn was topped by a reflux condenser. The Soxhlet extractor was filled with an oven-dried mixture of K₂CO₃ and sand (1:1, ca.3 g). The flask was charged with [BiRh(OTfa)₄] (**195**) (100 mg, 0.13 mmol), **92** (123 mg, 0.39 mmol) and ethyl acetate (20 mL). The yellow mixture was degassed by bubbling argon through it for 15 min. The stirred mixture was then heated in an oil bath (90 °C bath temperature) so that the condensing solvent

passes through the Soxhlet extractor. Reaction progress was checked by HPLC chromatography (Eclipse Plus C-8, 1.8 μ m, 3.0 x 50 mm, acetonitrile/water gradient 60:40 – 90:10 in 10 min, 0.5 mL·min⁻¹, 20 min, 230 nm; retention time of product: 9.68 min). After 23 h,

the mixture allowed to cool to room temperature before it was concentrated under reduced pressure. The yellow residue was purified by flash chromatography (silica, ethyl acetate/hexanes, 1:99 – 1:9) and the resulting product was dried under vacuum to give the title compound as a yellow solid (88 mg, 49 %). $[\alpha]_D^{20} = -48.8^\circ$ ($c = 1.0$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.66 - 7.52$ (m, 2H), 7.38 (dd, $J = 8.1, 6.7$ Hz, 2H), 7.29 (tdd, $J = 6.3, 3.8, 1.4$ Hz, 5H), 7.26 – 7.10 (m, 14H), 7.10 – 6.82 (m, 22H), 2.74 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 2.61 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.55 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 2.40 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.10 (dd, $J = 5.4, 4.2$ Hz, 2H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 189.2, 187.9, 187.3, 170.8$ (q, $J = 38.4$ Hz), 133.2, 132.8, 132.4, 130.4, 130.3, 130.1, 129.3, 129.2, 129.1, 128.7, 128.6, 128.2, 128.1, 128.0, 127.7, 127.5, 127.4, 127.3, 127.1, 127.0, 48.6, 47.1, 46.8, 44.7, 44.6, 44.3, 25.6, 24.6 (CF_3 not detected) ppm; $^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, CD_3CN): $\delta = -73.0$ ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3086, 3059, 3026, 1674, 1635, 1543, 1495, 1449, 1378, 1199, 1158, 751, 699, 667$ cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{BiF}_3\text{Rh}$ $[\text{M}+\text{H}]$: 1365.2468; found: 1365. 12461.

[BiRh(acam)((*R*)-TPCP)₃] (198): A slurry of acetamide (190 mg, 3.25 mmol) in toluene



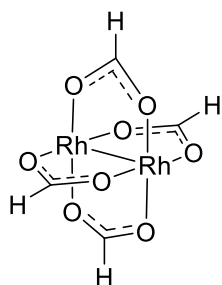
(5 mL) was added to a Schlenk flask filled with sodium hydride (71 mg, 2.96 mmol). After 5 min. when the initial gas evolution had stopped, the resulting mixture was stirred at 90 °C for 15 min, which resulted in more gas evolution and eventually in precipitation of a grey solid. The solution was then removed via cannula filtration and the filtrate dried under vacuum.

In another Schlenk flask $[\text{BiRh}(\text{OTfa})((\textit{R})\text{-TPCP})_3]$ (**197**) (20 mg, 0.02 mmol) was dissolved in acetonitrile (5 mL) to give a clear, yellow solution. A portion of the sodium acetamidate salt (1.4 mg, 0.017 mmol) was then added to the acetonitrile solution, which was stirred for 2 h at ambient temperature during which the solution became opaque. The mixture was concentrated under reduced pressure and the residue was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile/toluene, 1:9) and the product dried under vacuum to give the title complex as a yellow solid (4 mg, 21 %). $[\alpha]_D^{20} = -111.3^\circ$ ($c = 0.4$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.79 - 7.61$ (m, 2H), 7.41 (dd, $J = 8.3, 1.3$ Hz, 2H), 7.40 – 7.26 (m, 4H), 7.24 – 7.19 (m, 11H), 7.18 – 7.11 (m, 4H), 7.09 – 6.98 (m, 10H), 6.97 – 6.78 (m, 12H), 4.12 (s, 1H), 2.61 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.48 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 2.41 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 2.26 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 2.07 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 1.99 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 1.68 (s, 3H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 186.1, 185.0, 183.7, 145.9, 144.2, 142.4, 138.9, 133.2, 133.0, 132.4, 130.7, 130.5, 130.5, 130.1, 129.3, 129.2, 129.0, 128.6, 128.6, 128.4, 128.2, 127.9, 127.6, 127.4, 127.3, 127.3, 127.2, 126.9, 126.8, 126.7, 126.6, 47.4, 45.8, 45.4, 44.6, 43.4, 26.5, 24.3, 24.0, 22.9$ ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu} = 3054, 3024,$

Experimental

1642, 1576, 1493, 1447, 1371, 748, 694, 601 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{68}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{NBiRh}[\text{M}+\text{H}]$: 1310.2910; found: 1310.2910.

Dirhodium tetraformiat $[\text{Rh}_2(\text{HCO}_2)_4]$ (**219**): Prepared according to a literature procedure.^[252] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.89$ (t, $^3J_{\text{H-Rh}} = 4.7$ Hz, 4H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 183.2$ ppm.

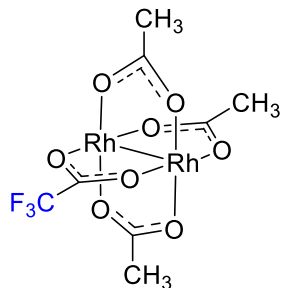


Complexes *cis*-[20], [222] and [223]: The heteroleptic dirhodium acetate/trifluoroacetate complexes (**222**, *cis*-**20** and **223**) were prepared according to a modified literature protocol, originally reported for the synthesis of *cis*-**20**.^[80] $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) (200 mg, 0.42 mmol) was filled into a flame dried two neck flask with an attached reflux condenser under an atmosphere of Ar. Trifluoroacetic acid (20 mL, 261.17 mmol) was added and the suspension was stirred at the indicated temperature. After the allocated reaction time had passed, the mixture was allowed to cool to ambient temperature and all volatiles were removed under reduced pressure. The resulting green residue contained a mixture of heteroleptic complexes which were separated by flash chromatography (silica, gradient of CH_3CN /toluene: 2 : 98 – 1 : 1).

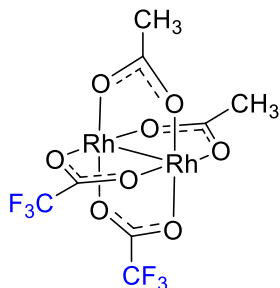
Variation of temperature and reaction time influenced the composition of the obtained mixture of heteroleptic complexes. When the reaction mixture was stirred for **150 min at ambient temperature**, the following mixture of products was obtained: $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{OTfa})]$ (**222**) : 2 mg, 0.01 mmol, 1 %; $[\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{OTfa})_2]$ (*cis*-**20**): 143 mg, 0.26 mmol, 62 %; $[\text{Rh}_2(\text{OAc})(\text{OTfa})_3]$ (**223**): 67 mg, 0.11 mmol, 27 %; $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**): 10 mg, 0.02 mmol, 4 %.

After **15 min at 72 °C**, this mixture of products was obtained (with 150 mg $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**1**) (0.36 mmol)): $[\text{cis-Rh}_2(\text{OAc})_2(\text{OTfa})_2]$ (*cis*-**20**): 36 mg, 0.07 mmol 18 %; $[\text{Rh}_2(\text{OAc})(\text{OTfa})_3]$ (**223**): 69 mg, 0.16 mmol, 46 %; $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})_4]$ (**13**): 78 mg, 0.12 mmol 33 %.

$[\text{Rh}_2(\text{OAc})_3(\text{OTfa})]$ (222**)**: Green solid, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 1\text{H NMR}$ (500 MHz, CD_3CN) δ 1.82 (s, 6H), 1.8 (s, 3H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_3CN): $\delta = 194.0, 193.2, 174.1$ (q, $J_{\text{C-F}} = 38.4$ Hz), 23.7, 23.6 ppm (CF_3 not detected); $^{19}\text{F-NMR}$ (565 MHz, CDCl_3): $\delta = -70.5$ ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_8\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_8\text{Rh}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 518.8252; found: 518.8255.

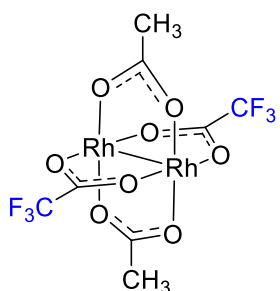


cis-[Rh₂(OAc)₂(OTfa)₂] cis-(20): Analytical data is in agreement with the reported data.^[80]



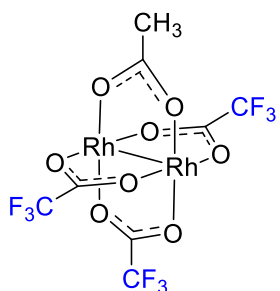
Blue-green Solid, ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 1.85 ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 195.3, 175.1 (q, *J*_{C-F} = 38.9 Hz), 111.8 (q, *J*_{C-F} = 285.0 Hz), 23.8 (d, *J*_{C-Rh} = 1.8 Hz) ppm; ¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₃CN): δ = -70.5 ppm; HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd. for C₈H₆F₆O₈Rh₂Na [M+Na]: 572.7969; found: 572.7960.

trans-[Rh₂(OAc)₂(OTfa)₂] trans-(20): Prepared according to a reported literature



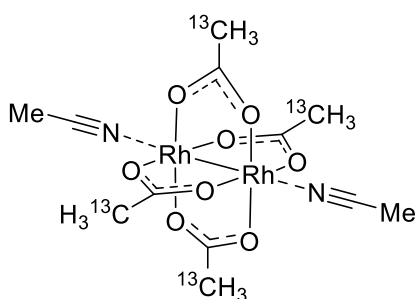
protocol.^[80] ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 1.86 ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 194.5, 175.7 (q, *J*_{C-F} = 39.1 Hz), 111.3 (q, *J*_{C-F} = 284.4 Hz), 23.9 (d, ³*J*_{C-Rh} = 1.4 Hz) ppm; ¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₃CN): δ = -75.7 ppm; HRMS (ESI⁻): *m/z* calcd. for C₈H₇F₆O₉Rh₂ [M+OH]: 566.8110; found: 566.8114.

[Rh₂(OAc)(OTfa)₃] (223): Blue Solid, ¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ = 1.96 (s, CH₃CN), 1.90 (s,



3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 196.7, 176.8 (q, ²*J*_{C-F} = 39.6 Hz), 176.0 (q, ²*J*_{C-F} = 39.4 Hz), 111.4 (m, 2CF₃) 24.0 (d, ³*J*_{C-Rh} = 1.6 Hz) ppm; ¹⁹F-NMR (565 MHz, CD₃CN): δ = -70.4, -70.5 ppm; HRMS (DP-EI): *m/z* calcd. for C₈H₃F₉O₈Rh₂ [M⁺]: 603.77888; found: 603.7798.

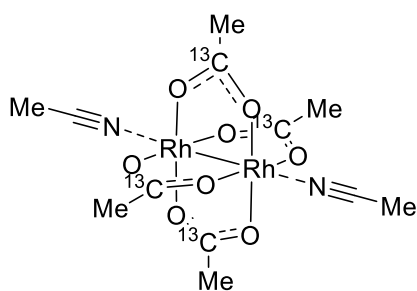
Representative Procedure for Ligand Exchange on [Rh₂(OTfa)₄] (13) or [BiRh(OTfa)₄]



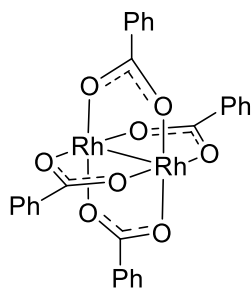
(235). [Rh₂(OAc-2-¹³C)₄] (2-¹³C-1): A flame dried Schlenk flask was charged under Ar with [Rh₂(OTfa)₄] (13) (35 mg, 0.05 mmol) and acetonitrile (0.1 mL). Acetic acid-2-¹³C (44 μL, 0.32 mmol) and triethylamine (19 μL, 0.33 mmol) were added to the red suspension, which was stirred at 60 °C for 30 min. The mixture was allowed to cool to ambient temperature before all volatile materials were removed

under reduced pressure. The resulting purple residue was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile) to give the title compound with axially coordinated acetonitrile as a purple solid (24 mg, 0.05 mmol, 97 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 1.77 (d, ¹*J*_{CH} = 128.7 Hz, 12H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 191.7, 23.5 (t, ³*J*_{C-Rh} = 1.8 Hz) ppm; HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd. for ¹³C₄C₄H₁₂O₈Rh₂Na [M+Na]: 468.8669; found: 468.8674.

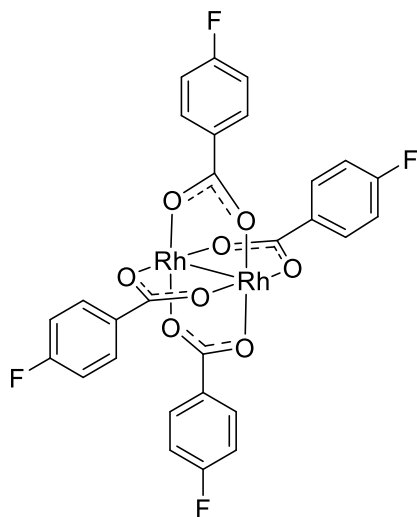
[Rh₂(OAc-1-¹³C)₄] (1-¹³C-1) : Prepared analogously from [Rh₂(OTfa)₄] (**13**) (35 mg, 0.05 mmol), acetic acid-1-¹³C (44 μL, 0.32 mmol) and triethylamine (19 μL, 0.33 mmol) as a purple solid material (21 mg, 0.04 mmol, 82 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 1.77 (d, ²J_{C-H} = 6.4 Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 191.9, 23.5 (d, ²J_{C-C} = 56.7 Hz) ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for ¹³C₄C₄H₁₂O₈Rh₂Na [M+Na]: 468.8669; found: 468.8671.



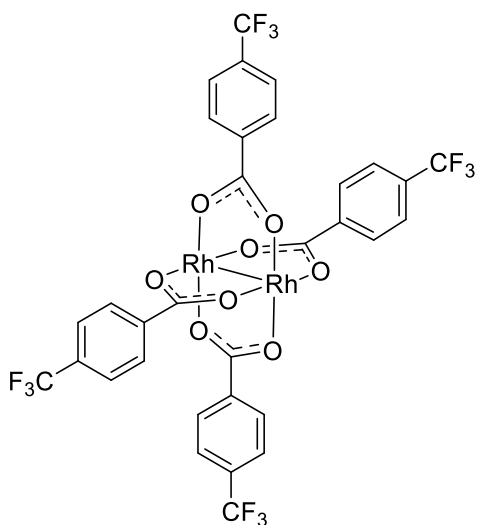
[Rh₂(OBz)₄] (225): Prepared analogously from [Rh₂(OTfa)₄] (**13**) (30 mg, 0.05 mmol), benzoic acid (35 mg, 0.29 mmol) and triethylamine (40 μL, 0.29 mmol) as a green solid (33 mg, 0.04 mmol, 94 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.88 – 7.78 (m, 8H), 7.43 (m, 4H), 7.35 – 7.26 (m, 8H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 186.2, 133.1, 132.3, 129.2, 129.0 ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for C₂₈H₂₀O₈Rh₂Na [M+Na]: 712.9161; found: 712.9157.



[Rh₂(*p*-F-C₆H₄COO)₄] (226): Prepared analogously from [Rh₂(OTfa)₄] (**13**) (30 mg, 0.05 mmol), *p*-fluorobenzoic acid (39 mg, 0.28 mmol) and triethylamine (40 μL, 0.29 mmol) as a blue-green solid (30 mg, 0.04 mmol, 86 %). Analytical data matched the literature.^[253] ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 7.95 – 7.83 (m, 8H), 6.96 (t, *J* = 8.7 Hz, 8H) ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for C₂₈H₁₆O₈F₄Rh₂Na [M+Na]: 784.8784; found: 784.8772.

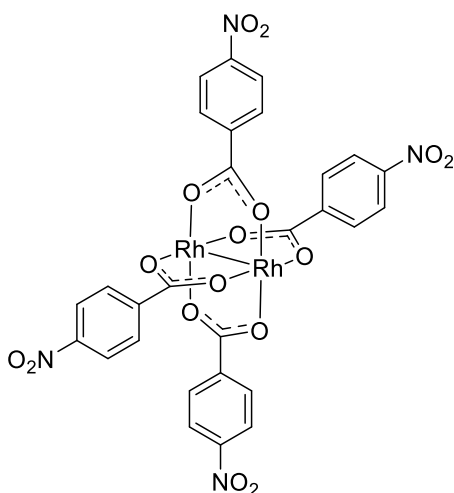


[Rh₂(*p*-F₃C-C₆H₄COO)₄] (227): Prepared analogously from [Rh₂(OTfa)₄] (**13**) (30 mg,



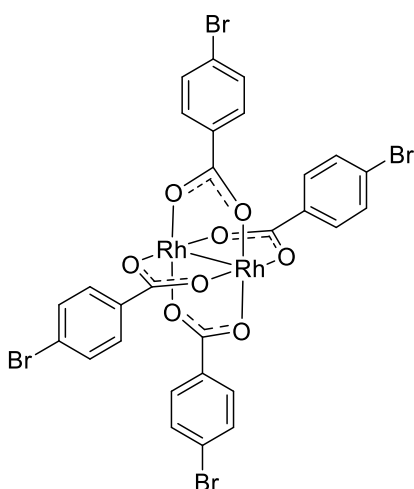
0.05 mmol), *p*-trifluoromethylbenzoic acid (39 mg, 0.28 mmol) and triethylamine (40 μL, 0.29 mmol) as a green solid material (35 mg, 0.04 mmol, 80 %). Analytical data matched the literature.^[253] ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.02 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H), 7.59 (d, *J* = 8.2 Hz, 8H) ppm; HRMS (APPI+): *m/z* calcd. for C₃₂H₁₇O₈F₁₂Rh₂ [M+H]: 962.8836; found: 962.8834.

[Rh₂(*p*-O₂N-C₆H₄COO)₄] (244): Prepared analogously from [Rh₂(OTfa)₄] (**13**) (30 mg,



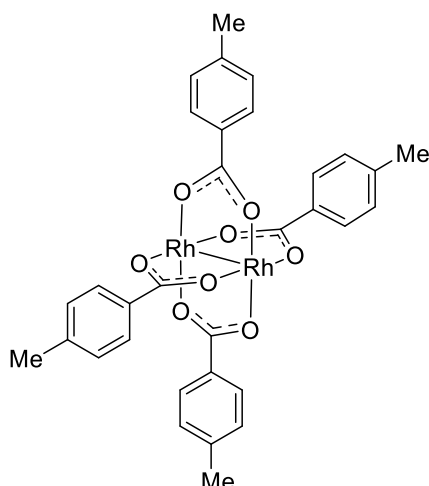
0.05 mmol), *p*-nitrobenzoic acid (46 mg, 0.28 mmol) and triethylamine (40 μL, 0.29 mmol) as a green solid material (39 mg, 0.05 mmol, 98 %), which is poorly soluble in the examined organic solvents. Analytical data matched the literature.^[253] ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 8.21 - 8.17 (m, 8H), 8.13 - 8.08 (d, *J* = 8.2 Hz, 8H) ppm.

[Rh₂(*p*-Br-C₆H₄COO)₄] (245): Prepared analogously from [Rh₂(OTfa)₄] (**13**) (30 mg,



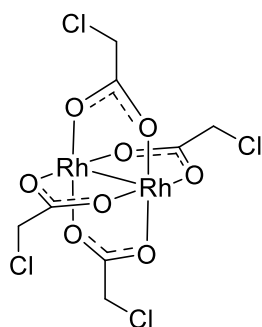
0.05 mmol), *p*-bromobenzoic acid (55 mg, 0.28 mmol) and triethylamine (40 μL, 0.29 mmol) as a green solid material (38 mg, 0.04 mmol, 83 %), which is poorly soluble in the examined organic solvents. ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 7.63 (d, *J* = 8.9 Hz, 8H), 7.31 (d, *J* = 8.9 Hz, 8H) ppm.

[Rh₂(*p*-H₃C-C₆H₄COO)₄] (246): Prepared analogously from [Rh₂(OTfa)₄] (**13**) (30 mg,



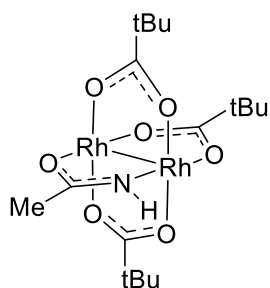
0.05 mmol), *p*-methylbenzoic acid (37 mg, 0.28 mmol) and triethylamine (40 μ L, 0.29 mmol) as a green solid material (30 mg, 0.04 mmol, 88 %). Analytical data matched the literature.^[253] ¹H-NMR (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 7.73 (d, *J* = 8.2 Hz, 8H), 7.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 8H) ppm; HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd. for C₃₂H₂₈O₈Rh₂Na [M+Na]: 768.9787; found: 768.9790.

Dirhodium(II) tetrakis(chloroacetate) (228): Prepared analogously from [Rh₂(OTfa)₄] (**13**)



(30 mg, 0.05 mmol), chloroacetic acid (16 mg, 0.28 mmol) and triethylamine (40 μ L, 0.29 mmol) as a green solid material (35 mg, 0.04 mmol, 80 %). ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 3.92 (s, 8H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 187.8, 42.4 ppm; HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd. for C₈H₈O₈Cl₄Rh₂Na [M+Na]: 600.6976; found: 600.6973.

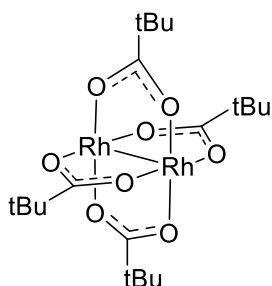
[Rh₂(acam)(OPiv)₃] (229): A flame dried two-neck flask with an attached reflux condenser



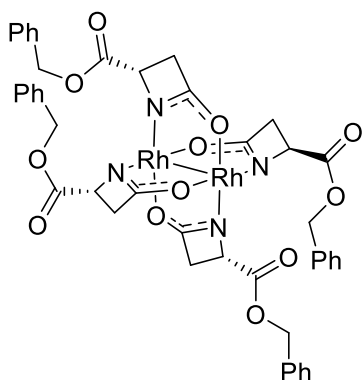
was charged under Ar with dirhodium(II) tetrakis(acetamidate) dihydrat [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (80 mg, 0.17 mmol) and pivalic acid (53 mg, 0.51 mmol). Chlorobenzene (20 mL) was added and the purple suspension was first degassed by bubbling with Ar for 15 min, before it was stirred at 132 °C for 18 h, during which the color changed from purple to green. The mixture was allowed to cool to ambient

temperature and the volatile materials were removed under reduced pressure. The resulting green-blue residue was purified by flash chromatography (silica, acetonitrile/ toluene 1 : 9) to give the title compound as a green solid material (15 mg, 0.03 mmol, 16 %). ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 4.86 (s, 1H), 1.78 (s, 3H), 0.93 (s, 9H), 0.89 (s, 18H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 198.5, 196.8, 187.0, 40.7, 40.5, 28.3, 28.0, 24.2 ppm; ¹⁵N-NMR (¹H-¹⁵N-HMBC, CD₃CN): δ = 296.0 ppm. HRMS (ESI⁻): *m/z* calcd. for C₁₇H₃₀O₇NRh [M-H]: 566.0138; found: 566.0142.

[Rh₂(OPiv)₄] (3) Isolated as a second fraction from the crude product of the formation of [Rh₂(acam)(OPiv)₃] (**230**). Green solid material (21 mg, 0.03 mmol, 20 %); Analytical data matched the literature.^[254] ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 0.91 (s, 36H) ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for C₂₀H₃₆O₈Rh₂Na [M+Na]: 633.0407; found: 633.0407.



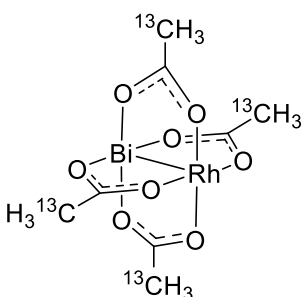
[Rh₂(S-BNAZ)₄] (230): Prepared according to a literature procedure.^[255] The crude material



was purified by HPLC (150 mm x 30 mm, YMC-Triart C18, 5 μm, 4.6 mm i.D., 10 % methanol in water, 42.5 mL·min⁻¹, 7 min, UV 220 nm) retention time of product: 3.5 min. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.48 – 7.27 (m, 20H), 5.22 – 5.05 (m, 8H), 3.79 – 3.72 (m, 4H), 3.23 (dd, *J* = 13.4, 4.6 Hz, 2H), 3.03 (m, 4H), 2.85 (dd, *J* = 13.4, 4.6 Hz, 2H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 189.6, 189.3, 174.7, 173.9, 137.6, 137.2, 129.7, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 128.9, 67.5, 67.0, 53.4, 52.9, 44.0, 43.1 ppm. HRMS

(ESI+): m/z calcd. for C₄₄H₄₀O₁₂Rh₂Na [M+Na]: 1045.0645; found: 1045.0649.

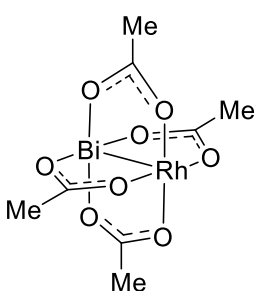
[BiRh(OAc-2-¹³C)₄] (2-¹³C-231): Prepared analogously from [BiRh(OTfa)₄] (**235**) (25 mg, 0.03 mmol), acetic acid-2-¹³C (30 μL, 0.22 mmol) and triethylamine



(13 μL, 0.22 mmol) as a yellow solid material, which precipitated during the reaction and was isolated by filtering the mixture and washing the yellow solid with cold acetonitrile (11 mg, 0.02 mmol, 69 %). NMR samples were prepared by heating a suspension of the title compound in CD₃CN to reflux for 1 min, until the compound had dissolved partially.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 1.93 (d, ¹*J*_{C-H} = 129.9 Hz, 12H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 22.4 (d, ³*J*_{C-Rh} = 0.9 Hz) ppm (Carboxylate-C not detected); HRMS (ESI+): m/z calcd. for ¹³C₄C₄H₁₂O₈BiRhNa [M+Na]: 574.9417; found: 574.9420.

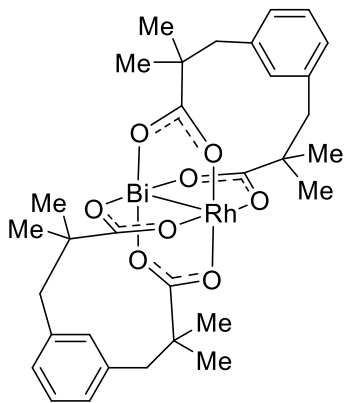
[BiRh(OAc)₄] (231): Prepared analogously from [BiRh(OTfa)₄] (**195**) (50 mg, 0.07 mmol),



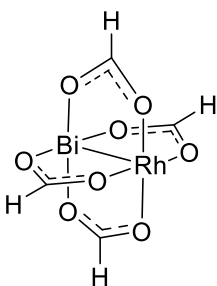
acetic acid (55 μL, 0.39 mmol) and triethylamine (23 μL, 0.40 mmol) as a yellow solid, which precipitated during the reaction and was isolated by filtering the mixture and washing the yellow solid material with cold acetonitrile (28 mg, 78 %). NMR samples were prepared by heating a suspension of the title compound in CD₃CN to reflux for 1 min, until the compound had dissolved partially. Analytical data matched the

literature.^[256] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.91$ (s, 12H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_3CN): $\delta = 187.2, 22.4$ ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8\text{BiRhNa}$ [M+Na]: 570.928; found: 570.9282.

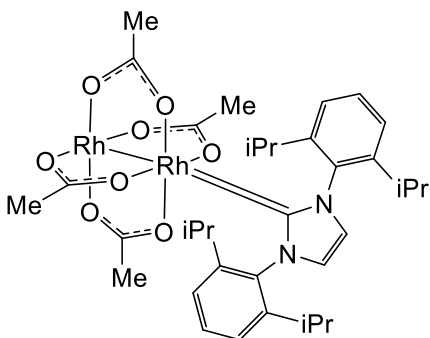
[BiRh(esp)₂] (232): Prepared analogously from $[\text{BiRh}(\text{OTfa})_4]$ (**195**) (15 mg, 0.02 mmol), $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetramethyl-1,3-benzodipropionic acid (9 mg, 0.06 mmol) and triethylamine (17 μL , 0.12 mmol) and purified by flash chromatography (silica, CH_3CN : toluene 1:9) to give the title compound as a yellow solid (6 mg, 0.01 mmol, 66 %). Analytical data matched the literature.^[256] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.08$ (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.89 (dd, $J = 7.6, 1.8$ Hz, 4H), 6.72 (m, 2H), 2.79 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 12.5$ Hz, 4H), 2.55 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 12.6$ Hz, 4H), 1.07 (s, 12H), 0.98 (s, 12H) ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{BiRhNa}$ [M+Na]: 887.1472; found: 887.1472.



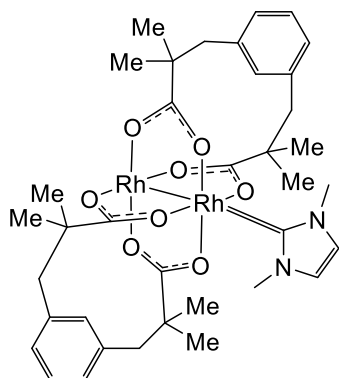
[BiRh(HCO₂)₄] (233): Prepared analogously from $[\text{BiRh}(\text{OTfa})_4]$ (**195**) (8 mg, 0.01 mmol), formic acid (5 μL , 0.12 mmol) and triethylamine (9 μL , 0.6 mmol) and purified by flash chromatography (silica, CH_3CN) to give the title compound as a yellow solid (9 mg, 0.02 mmol, 93 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.44$ (d, $^3J = 3.0$ Hz, 4H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 177.4$ ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_8\text{BiRh}$ [M+H]: 492.8838; found: 492.8836.



Complex-[234]: Prepared according to a literature procedure.^[238] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.14 - 6.97$ (m, 6H), 6.62 (s, 2H), 3.31 (q, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.36 (s, 12H), 1.19 (d, $J = 7.0$ Hz, 12H), 1.10 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 188.8, 146.1, 138.7, 129.2, 124.6, 123.2, 28.5, 25.5, 23.2, 23.1$ ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2\text{Na}$ [M+Na]: 835.1413; found: 853.1421.



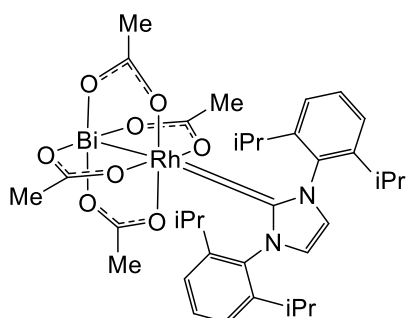
Complex-[236]: 1,3-dimethylimidazolium chloride (26 mg, 0.2 mmol) was added to a



solution of potassium *tert*-butoxide (22 mg, 0.2 mmol) in THF (2 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The mixture was allowed to warm to ambient temperature after the addition and then stirred for 1 h. Then $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ (**205**) was added and the mixture turned dark red and was stirred for 12h at ambient temperature, before it was concentrated under reduced pressure. The brown residue was dissolved toluene (5 mL) and filtered through a canula filter. The red filtrate was concentrated under reduced pressure to give a

red solid, which was crystallized by slow evaporation of benzene. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.35$ (s, 2H), 7.09 (s, 2H), 7.05 – 6.96 (m, 2H), 6.83 – 6.76 (m, 6H), 3.63 (s, 6H), 2.78 (d, $J = 12.5$ Hz, 4H), 2.33 (d, $J = 12.5$ Hz, 4H), 0.98 (s, 12H), 0.88 (s, 12H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 195.7$, 154.6 (assigned via HMBC), 138.5, 131.5, 128.7, 128.1, 126.8, 122.3, 47.4, 46.4, 36.4, 27.3, 24.5 ppm. HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_8\text{Rh}_2\text{Na}$ [M+Na]:877.1713 ; found: 877.1405 .

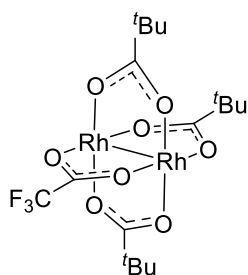
Complex-[237]: A mixture of $[\text{BiRh}(\text{OAc})_4]$ (**231**) (15 mg, 0.03 mmol), 1,3-Bis-(2,6-di-*i*-



propylphenyl)-imidazoliumchlorid (18 mg, 0.04 mmol), potassium *tert*-butoxide (6 mg, 0.6 mmol) and DME (1 mL) was stirred at $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h. After the mixture was cooled to ambient temperature all volatile materials were removed under reduced pressure. The remaining residue was taken up in benzene and filtered through a PTFE-filter. The orange filtrate was concentrated to give the title compound as an

orange solid material (6 mg, 0.006 mmol, 23 %). The compound decomposed during NMR-measurement in C_6D_6 . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.14 - 7.00$ (m, 6H), 6.70 (s, 2H), 3.30 (p, $J = 6.9$ Hz, 4H), 1.15 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H) ppm (CH_3 signals not detected (very broad)); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta = 187.9$, 145.1, 140.0, 128.6, 128.6, 123.1, 28.0, 24.9, 23.0 ppm (CH_3 signals and Carbene signal not detected). HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{BiRhNa}$ [M+Na]:959.2162 ; found: 959.2157.

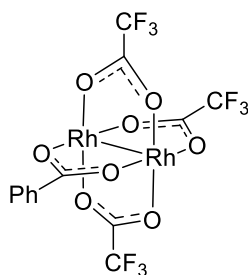
[Rh₂(OPiv)₃(OTfa)] (247): [Rh₂(OTfa)₄] (**13**) (100 mg, 0.15 mmol) was filled into a flame



dried two neck flask with an attached reflux condenser under Ar atmosphere. Pivalic acid (47 mg, 0.45 mmol), acetonitrile (5 mL) and triethylamine (64 μ L, 0.10 mmol) were added. The resulting red mixture was stirred at 60 °C for 2 h. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature before it was concentrated under reduced pressure. The resulting residue was purified by flash chromatography (silica,

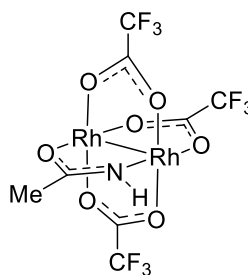
MeCN/ toluene: 1:99) to give the title compound as a green solid (52 mg, 0.08 mmol, 55 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 0.93 (s, 18H), 0.91 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 175.2, 174.6, 147.3 (q, J = 39.7 Hz), 85.5 (q, J = 284.8 Hz), 22.5, 14.7, 14.7 ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ = -75.9 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2963, 1642, 1555, 1485, 1415, 1376, 1201, 1156, 863, 783, 740, 637 cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₁₇H₂₇F₃O₈Rh₂Na [M+Na]: 644.9660; found: 644.9664.

[Rh₂(OBz)(OTfa)₃] (248): Prepared analogously. Green solid (20 mg, 0.03 mmol, 40 %). ¹H-



NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.90 (dt, J = 8.5, 1.5 Hz, 2H), 7.59 – 7.50 (m, 1H), 7.45 – 7.34 (m, 2H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 189.4, 178.2 – 175.2 (m) 134.1, 131.7, 129.4, 129.2, 115.0 – 107.9 (m) ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ = -75.7, -75.7 ppm; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₁₅H₈F₉O₈Rh₂Na [M+Na]: 729.8109; found: 729.8111.

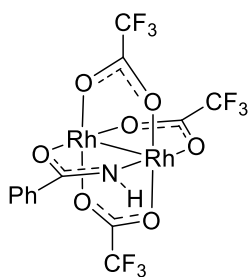
[Rh₂(acam)(OTfa)₃] (249): [Rh₂(acam)₄·2H₂O] (**10**) (100 mg, 0.21 mmol) was filled into a



flame dried two neck round bottom flask with an attached reflux condenser under Ar atmosphere. TfOH (5 mL, 65.29 mmol) was added and the resulting suspension was stirred at 60 °C for 7 min. Then the mixture was quickly cooled to ambient temperature in a water bath. All volatile materials were distilled off under reduced pressure. The remaining crude material was purified by flash chromatography (silica,

MeCN/ toluene 1:9) to give the title compound as a green solid. ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 5.40 (s, 1H), 1.89 (s, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 191.33, 175.71 (q, J = 39.1 Hz), 173.83 (q, J = 38.9 Hz), 115.67 – 108.66 (m), 24.08 ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ = -75.7, -75.7 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 1661, 1192, 1156, 858, 737 cm⁻¹; HRMS (ESI -): m/z calcd. for C₈H₃F₉NO₇Rh₂ [M-H]: 601.7881; found: 601.7885.

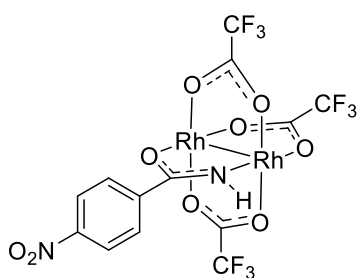
[Rh₂(C₆H₅-CONH)(OTfa)₃] (255): [Rh₂(C₆H₅-CONH)₄] (**163**) (55 mg, 0.08 mmol) was filled



into a flame dried two neck round bottom flask with an attached reflux condenser under Ar atmosphere. TfOH (1 mL, 13.06 mmol) was added and the resulting suspension was stirred at 60 °C for 10 min. After the mixture was cooled to ambient temperature, it was diluted with CH₂Cl₂ (10 ml). Aqueous NaHCO₃ solution (sat., 10 mL) was carefully added and the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 ml). The combined

organic phases were dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The remaining crude material was purified by flash chromatography (silica, MeCN/ toluene 1:9) to give the title compound as a green solid. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.88 – 7.62 (m, 2H), 7.59 – 7.45 (m, 1H), 7.45 – 7.34 (m, 2H), 6.09 (s, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 187.2, 177.3 – 171.3 (m), 134.0, 132.2, 129.2, 127.1, 115.7 – 106.1 (m) ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ = -75.7 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 1660, 1455, 1432, 1191, 1155, 856, 784, 737, 702 cm⁻¹; HRMS (ESI -): m/z calcd. for C₁₃H₅F₉NO₇Rh₂ [M-H]: 663.8038; found: 663.8044.

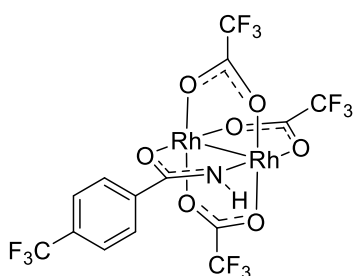
[Rh₂(*p*-O₂N-C₆H₄-CONH)(OTfa)₃] (252): Prepared analogously. Green solid (36 mg, 0.05



mmol, 46 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 8.24 – 8.16 (m, 2H), 7.93 – 7.83 (m, 2H), 6.47 (s, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 185.0, 176.1 (q, *J* = 39.4 Hz), 175.9 (q, *J* = 39.4 Hz), 150.3, 138.7, 128.6, 124.4, 114.5 – 108.7 (m) ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ = -75.7, -75.7 ppm; HRMS (ESI -): m/z calcd. for C₁₃H₄F₉N₂O₉Rh₂ [M-H]: 708.7889; found:

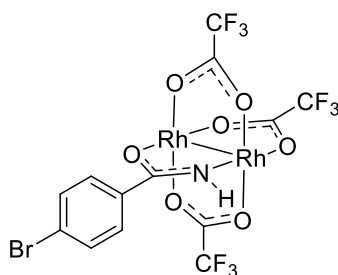
708.7893.

[Rh₂(*p*-F₃C-C₆H₄-CONH)(OTfa)₃] (253): Prepared analogously. Green solid (24 mg, 0.03

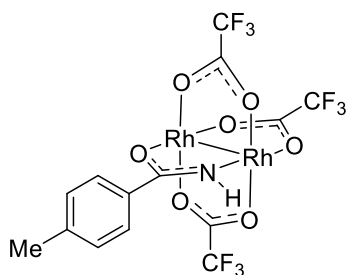


mmol, 42 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.86 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.34 (s, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 185.2, 175.6 (q, *J* = 37.3 Hz), 173.7 (q, *J* = 36.8 Hz), 136.7, 132.5 (q, *J* = 32.0 Hz), 127.6, 125.7 (q, *J* = 4.1 Hz), 123.2, 114.3 – 109.7 (m) ppm; HRMS (ESI -): m/z calcd. for C₁₄H₄F₁₂NO₇Rh₂ [M-H]: 731.7911; found: 731.7920.

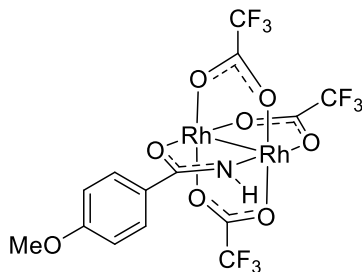
[Rh₂(*p*-Br-C₆H₄-CONH)(OTfa)₃] (254): Prepared analogously. Green solid (45 mg, 0.06 mmol, 29 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.62 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.59 – 7.51 (m, 1H), 6.17 (s, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 185.9, 175.9 (q, *J* = 38.8 Hz), 174.2 (q, *J* = 38.0 Hz), 132.8, 132.3, 129.0, 126.2, 115.8 – 107.3 (m) ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ = -75.7, -75.7 ppm; HRMS (ESI -): *m/z* calcd. for C₁₃H₄BrF₉NO₇Rh₂ [M-H]: 741.7143; found: 741.7150.



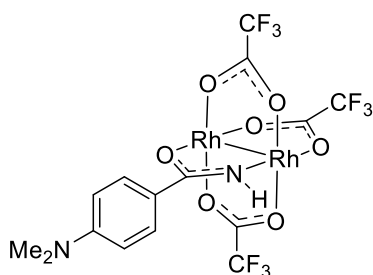
[Rh₂(*p*-H₃C-C₆H₄-CONH)(OTfa)₃] (255): Prepared analogously. Green solid (74 mg, 0.11 mmol, 81 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.61 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 5.99 (s, 1H), 2.34 (s, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 187.1, 175.7 (q, *J* = 39.0 Hz), 174.1 (q, *J* = 38.7 Hz), 142.8, 131.3, 129.7, 127.1, 116.4 – 106.9 (m), 21.4 ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ = -75.7, -75.7 ppm, IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 1661, 1446, 1190, 1152, 1123, 856, 783, 736, 652, 528 cm⁻¹; HRMS (ESI -): *m/z* calcd. for C₁₄H₇F₉NO₇Rh₂ [M-H]: 677.8194; found: 677.8199.



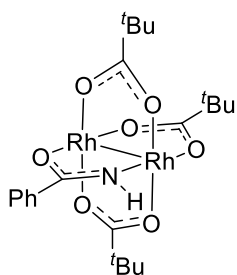
[Rh₂(*p*-H₃CO-C₆H₄-CONH)(OTfa)₃] (256): Prepared analogously. Green solid (59 mg, 0.11 mmol, 68 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 7.73 – 7.65 (m, 2H), 6.95 – 6.85 (m, 2H), 5.87 (s, 1H), 3.80 (s, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 186.6, 175.8 (q, *J* = 39.2 Hz), 174.1 (q, *J* = 38.9 Hz), 163.0, 128.9, 118.3, 114.3, 113.8 – 106.2 (m), 56.2 ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ = -75.7, -75.7 ppm, IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 1660, 1606, 1454, 1442, 1193, 1147, 1034, 856, 783, 736, 657, 644, 527 cm⁻¹; HRMS (ESI +): *m/z* calcd. for C₁₄H₈F₉NO₈Rh₂Na [M+Na]: 717.8109; found: 717.8104.



[Rh₂(*p*-(H₃C)₂N-C₆H₄-CONH)(OTfa)₃] (264): Prepared analogously. Green solid (120 mg, 0.17 mmol, 82 %). ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 8.81 – 6.98 (m, 2H), 6.41 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 5.37 (s, 1H), 2.73 (s, 6H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 187.0, 175.6 (q, *J* = 38.9 Hz), 173.9 (q, *J* = 38.5 Hz), 153.4, 128.4, 118.3, 111.5, 40.3 ppm (CF₃ not detected); ¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ = -75.7, -75.7 ppm; HRMS (ESI +): *m/z* calcd. for C₁₅H₁₂F₉N₂O₇Rh₂ [M+H]: 708.8605; found: 708.8608.



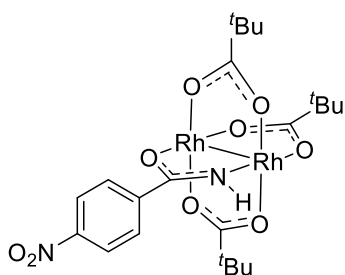
[Rh₂(C₆H₅-CONH)(OPiv)₃] (261): [Rh₂(C₆H₅-CONH)(OTfa)₃] (254) (14 mg, 0.02 mmol) was



filled into a flame dried two neck flask with an attached reflux condenser under Ar atmosphere. Pivalic acid (10 mg, 0.09 mmol), acetonitrile (1 mL) and triethylamine (14 μ L, 0.10 mmol) were added. The resulting red mixture was stirred at 60 °C for 1 h. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature before it was concentrated under reduced pressure. The resulting residue was purified by flash chromatography

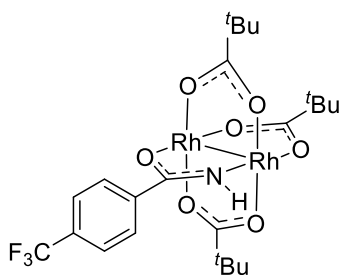
(silica, MeCN/ toluene: 1:9) to give the title compound as a green solid (6 mg, 0.01 mmol, 45 %). ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 7.63–7.56 (s, 2H), 7.45 – 7.30 (m, 3H), 7.30 – 7.12 (m, 1H), 5.73 (s, 1H), 0.97 (s, 9H), 0.87 (s, 18H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 198.8, 197.2, 183.9, 135.6, 131.0, 129.0, 126.7, 40.9, 40.6, 28.3, 28.0 ppm; IR (solid, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2957, 1565, 1482, 1411, 1374, 1220, 1128, 780, 694, 636, 552, 458 cm⁻¹; HRMS (ESI +): m/z calcd. for C₂₂H₃₃NO₇Rh₂Na [M+Na]: 652.0259; found: 652.0264.

[Rh₂(*p*-O₂N-C₆H₄-CONH)(OPiv)₃] (258): Prepared analogously. Green solid (9 mg, 0.01 mmol,



36 %). ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 8.65 – 8.04 (m, 2H), 8.04 – 7.59 (m, 2H), 6.11 (s, 1H), 0.97 (s, 9H), 0.87 (s, 18H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 199.0, 197.5, 181.9, 149.6, 140.5, 128.0, 124.3, 40.9, 40.6, 28.2, 28.0 ppm; HRMS (ESI -): m/z calcd. for C₂₂H₃₁N₂O₉Rh₂ [M-H]: 673.0145; found: 673.0154.

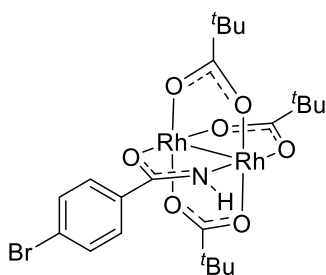
[Rh₂(*p*-F₃C-C₆H₄-CONH)(OPiv)₃] (259): Prepared analogously. Green solid (5 mg, 0.01 mmol,



23 %). ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 7.89 – 7.73 (m, 2H), 7.65 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 5.98 (s, 1H), 0.97 (s, 9H), 0.87 (s, 18H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151MHz, CD₃CN): δ = 199.0, 197.4, 182.4, 138.7, 131.8 (q, *J* = 32.7 Hz), 127.4, 126.0 (q, *J* = 3.8 Hz), 40.9, 40.6, 28.2, 28.0 ppm; ¹⁹F{¹H}-NMR (282 MHz, CD₃CN): δ = -63.3 ppm; HRMS (ESI -): m/z calcd. for C₂₃H₃₁F₃NO₇Rh₂ [M-H]: 696.0168; found:

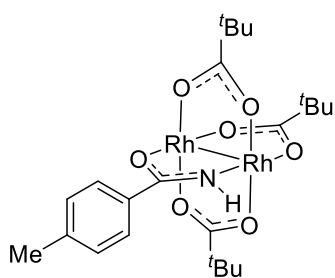
696.0173.

[Rh₂(*p*-Br-C₆H₄-CONH)(OPiv)₃] (260): Prepared analogously. Green solid (18 mg, 0.06 mmol,



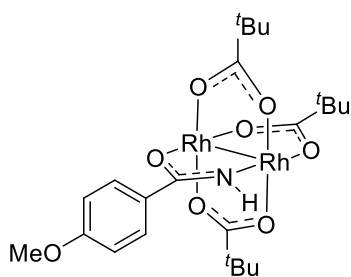
29 %). ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 7.62 – 7.42 (m, 4H), 5.81 (s, 1H), 0.96 (s, 9H), 0.86 (s, 18H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 198.9, 197.3, 182.6, 134.4, 132.0, 128.6, 124.9, 40.9, 40.6, 28.3, 28.0 ppm; HRMS (ESI -): m/z calcd. for C₂₂H₃₁BrNO₇Rh₂ [M-H]: 705.9400; found: 705.9400.

[Rh₂(*p*-H₃C-C₆H₄-CONH)(OPiv)₃] (261): Prepared analogously. Green solid (11 mg, 0.02



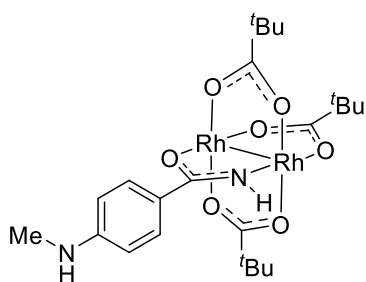
mmol, 31 %). ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 7.54 – 7.49 (m, 2H), 7.15 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 5.64 (s, 1H), 2.32 (s, 3H), 0.96 (s, 9H), 0.86 (s, 18H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₃CN): δ = 198.7, 197.1, 183.7, 141.3, 132.9, 129.5, 126.7, 40.8, 40.5, 28.3, 28.0, 21.3 ppm; HRMS (ESI ⁻): *m/z* calcd. for C₂₃H₃₄NO₇Rh₂ [M-H]: 642.0451; found: 642.0453.

[Rh₂(*p*-H₃CO-C₆H₄-CONH)(OPiv)₃] (262): Prepared analogously. Green solid (16 mg,



0.02 mmol, 58 %). ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 7.60 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.35 – 6.63 (m, 2H), 5.55 (s, 1H), 3.78 (s, 3H), 0.96 (s, 9H), 0.86 (s, 18H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 198.7, 197.1, 183.2, 162.1, 128.3, 128.2, 114.0, 56.0, 40.8, 40.5, 28.3, 28.0 ppm; HRMS (ESI ⁺): *m/z* calcd. for C₂₃H₃₅NO₈Rh₂Na [M+Na]: 682.0365; found: 682.0370.

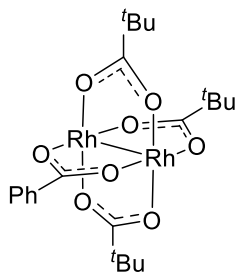
[Rh₂(*p*-(H₃C)HN-C₆H₄-CONH)(OPiv)₃] (265): Prepared analogously. Green solid (9 mg,



0.01 mmol, 16 %). ¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN): δ = 7.46 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.49 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.29 (s, 1H), 4.75 (s, 1H), 2.76 (d, *J* = 4.6 Hz, 3H), 0.96 (s, 9H), 0.85 (s, 18H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 198.6, 196.9, 183.7, 152.4, 128.0, 123.8, 111.6, 40.8, 40.5, 30.4, 28.3, 28.0 ppm; HRMS (ESI ⁺): *m/z* calcd. for C₂₃H₃₇N₂O₇Rh₂ [M+H]: 659.0705; found:

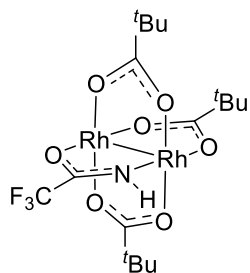
659.0711.

Complex-[267]: Prepared analogously. Green solid (7 mg, 0.01 mmol, 37 %). ¹H-NMR



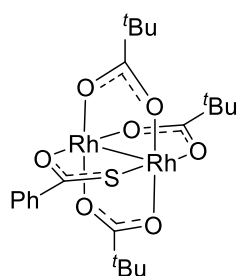
(600 MHz, CD₃CN): δ = 7.98 – 7.66 (m, 2H), 7.47 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.36 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 0.93 (s, 9H), 0.87 (s, 18H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CD₃CN): δ = 200.1, 200.0, 185.4, 132.9, 132.8, 129.0, 129.0, 41.0, 40.9, 28.1, 27.9 ppm.

Complex-[268]: Prepared analogously. Green solid (7 mg, 0.01 mmol, 33 %). $^1\text{H-NMR}$



(600 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.48$ (s, 1H), 0.95 (s, 9H), 0.90 (s, 18H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151 MHz, CD_3CN): $\delta = 199.7, 198.6, 171.7$ (q, $J = 35.0$ Hz), 113.1 (q, $J = 283.8$ Hz), 41.0, 40.7, 28.1, 27.9 ppm; HRMS (ESI $-$): m/z calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{NO}_7\text{Rh}_2$ [M-H]: 619.9855; found: 619.9856.

[Rh₂(OPiv)₃(C₆H₅CSO)] (OPiv)₃ (267): [Rh₂(OPiv)₃(OTfa)] (253) (22 mg, 0.04 mmol) was



filled into a flame dried two neck flask with an attached reflux condenser under Ar atmosphere. Thiobenzoic acid (5 mg, 0.04 mmol), acetonitrile (2 mL) and triethylamine (5 μL , 0.04 mmol) were added and the resulting brown mixture was stirred at 60 $^\circ\text{C}$ for 2 h. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature before it was concentrated under reduced pressure. The resulting residue was purified by flash

chromatography (silica, MeCN/toluene: 1:99) to give the title compound as a brown-green solid (8 mg, 0.01 mmol, 35 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.95$ (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.68 – 7.47 (m, 1H), 7.45 – 7.28 (m, 2H), 1.03 (s, 9H), 0.87 (s, 18H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 224.0, 199.8, 197.5, 140.3, 133.1, 129.0, 126.7, 41.2, 40.6, 28.3, 28.0$ ppm; HRMS (ESI $+$): m/z calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{SO}_7\text{Rh}_2\text{Na}$ [M+Na]: 668.9871; found: 668.9875.

9.5. Preparation of Cyclopropanes

General procedure A for the formation of cyclopropanes with α -stannyl- α -diazoacetate (56) and catalyst 98: A solution of ethyl (trimethylstannyl)diazoacetate **56** (1 equiv.) in CH_2Cl_2 (4 mL) was added over 6 h from a gas-tight Hamilton syringe via syringe pump to a mixture of the respective olefin (5 equiv.) and complex **98** (12 mg, 0.01 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) at ambient temperature. Once the addition was complete, the green mixture was stirred for additional 6 h, before it was concentrated under reduced pressure. The green residue was purified by flash chromatography (hexanes/ethyl acetate) to give the two diastereomers of the title compound. The diastereomeric ratio was determined by $^1\text{H-NMR}$. The relative stereochemistry of the diastereomers was assigned via $^1\text{H-}^1\text{H-NOESY-NMR}$.

All racemates, as necessary for determination of the optical purity, were prepared analogously using $[\text{Rh}_2(\text{esp})_2]$ (**205**) as catalyst.^[257]

General procedure B for the *trans*-selective formation of cyclopropanes with α -stannyl- α -diazoacetate (56) and catalyst 133: An oven dried jacketed Schlenk flask equipped with a magnetic stir bar was charged with catalyst **133** (0.5 mol%) under argon. The respective alkene (5 equiv.) and pentane (3 mL) were added and the resulting solution cooled to $-20\text{ }^\circ\text{C}$. A solution of α -stannyl- α -diazoacetate (**56**) (1 equiv.) in pentane (3 mL) was added. The resulting mixture was stirred at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ until TLC analysis indicated the complete consumption of the diazo compound. After removal of all volatiles under reduced pressure the diastereomeric ratio was determined by $^1\text{H-NMR}$. The mixture was purified by flash chromatography (hexanes/ethyl acetate) to afford the desired cyclopropane. In cases in which the diastereomers were separable under these conditions only the major diastereomer was isolated.

General procedure C for the *cis*-selective formation of cyclopropanes with α -stannyl- α -diazoacetate (56) and catalyst 180: An oven dried Schlenk flask equipped with a magnetic stir bar was charged with α -stannyl- α -diazoacetate (**56**) (1 equiv.) under argon. The respective olefin (5 equiv.) and CH_2Cl_2 (3 mL) were added. A solution of the catalyst **180** (1 mol%) in CH_2Cl_2 (10 mg/mL) was added. The resulting mixture was stirred at ambient temperature until TLC analysis indicated the complete consumption of the diazo compound. After removal of all volatiles under reduced pressure the diastereomeric ratio was determined by $^1\text{H-NMR}$. The mixture was purified by flash chromatography (hexanes/ethyl acetate) to afford the desired cyclopropane. In cases in which the diastereomers were separable under these conditions only the major diastereomer was isolated.

General procedure D for the screening of Rh-catalysts with α -stannyl- α -diazoacetate **56**

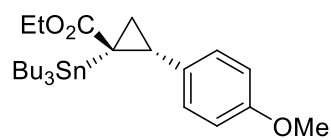
and *p*-methoxystyrene: An oven dried Schlenk flask equipped with a magnetic stir bar was charged with the respective catalyst (1 mol%) under argon. *p*-Methoxystyrene (5 equiv.) and CH_2Cl_2 (3 mL) were added. Then a solution of α -stannyl- α -diazoacetate (**56**) (1 equiv.) in CH_2Cl_2 (3 mL) was added. The resulting mixture was stirred at ambient temperature until TLC analysis indicated the complete consumption of the diazo compound. After removal of all volatiles under reduced pressure the diastereomeric ratio was determined by ^1H -NMR and the enantiomeric ratio was determined by HPLC of the crude reaction mixture.

Ethyl 2-(4-methoxyphenyl)-1-(tributylstannyl)cyclopropane-1-carboxylate (79**):**

Prepared according to general procedure **D** using ethyl tributylstannyldiazoacetate (**65**) (278 mg, 0.69 mmol), *p*-methoxystyrene (0.5 mL, 3.45 mmol), and $\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4$ (**15**) (9 mg, 0.007 mmol) in pentane (8 mL) at 0 °C. The crude residue was purified by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate, 49:1) to afford the two diastereomers of the title compound diastereomers (*cis* : *trans* 9:91, 155 mg, 58 % (combined yield of both diastereomers)).

The racemate of **79** was prepared using catalyst **80** instead of of $\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4$ (**15**).^[137]

Cyclopropane *cis*-79: Colourless oil, 25 % *ee* with $\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4$ in pentane at 0 °C. ^1H -NMR

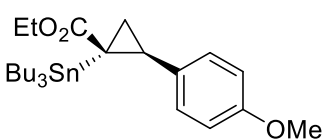


(400 MHz, CDCl_3): δ = 7.17 – 7.13 (m, 2H), 6.80 (d, J = 8.7, 2H), 4.13 (q, J = 7.2, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.63 (dd, J = 8.9, 6.3, 1H), 1.69 (dd, J = 8.9, 4.1, 1H), 1.34–1.13 (m, 16H) 0.83 (t, J = 7.2, 9H), 0.56

(qdd, J = 12.9, 9.4, 6.7, 6H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 177.7, 158.6, 132.6, 130.6, 113.8, 61.0, 55.5, 30.0, 29.1, 27.5, 21.3, 16.9, 14.6, 13.8 ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (141 MHz, CDCl_3): -13.9 ppm; HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Sn}_1\text{Na}_1$ [$M+\text{Na}$]: 533.2048; found: 533.2054.

The analytical data is consistent with previously reported values.^[137] The optical purity was determined by HPLC (Chiralcell OJ-3R, 4.6 mm, acetonitrile – water 65:35, 0.5 mL·min⁻¹, 35 min, UV 230 nm): 28.00 min (major) and 24.66 min (minor).

Cyclopropane *trans*-79: Colourless oil, 57 % *ee* with $\text{Rh}_2((S)\text{-PTTL})_4$ in pentane at 0 °C. ^1H -



NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.10 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 3.80 - 3.73 (m, 5H), 2.36 (dd, J = 6.8, 6.1 Hz, 1H), 1.87 (dd, J = 6.1, 5.0 Hz, 1H), 1.60 – 0.77 (m (overlapping signals) 31H) ppm;

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (141 MHz, CDCl_3): 1.8 ppm $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 174.0, 158.1, 130.4, 129.4, 113.3, 60.2, 55.2, 29.0, 27.4, 21.7, 14.2, 13.7, 13.6, 10.4, 9.9 ppm. The optical purity

was determined by HPLC (Chiralcell OJ-3R, 4.6 mm, acetonitrile – water 65:35, 0.5 mL·min⁻¹, 35 min, UV 230 nm): 22.57 min (major) and 23.54 min (minor).

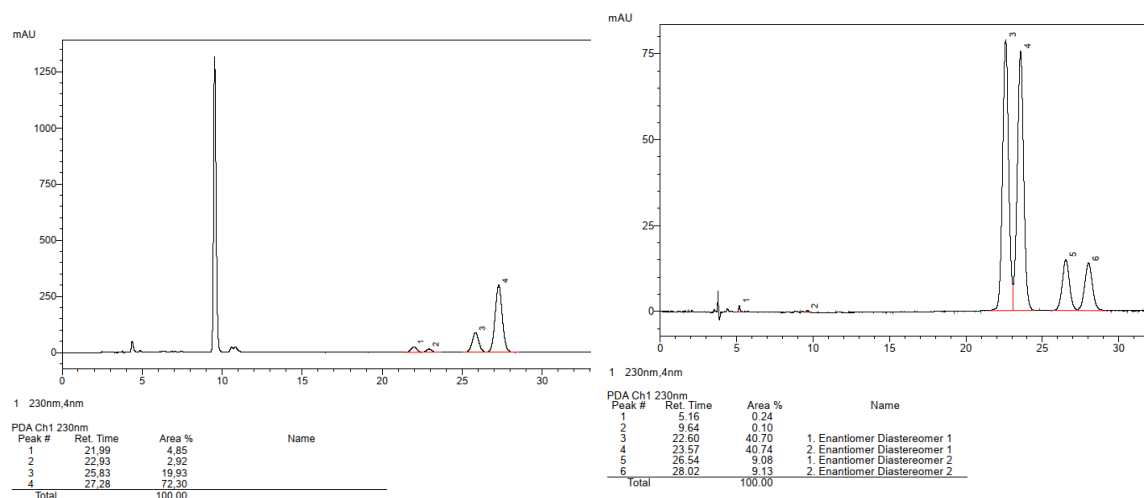
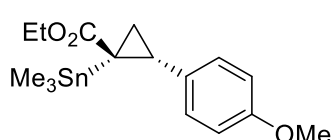


Figure S 9: HPLC traces of *cis*- and *trans*-**79**(left) prepared using catalyst **15** and the corresponding racemate (right).

Ethyl 2-(4-methoxyphenyl)-1-(trimethylstannyl)cyclopropane-1-carboxylate (**88**):

Prepared according to general procedure **A** as a mixture of diastereomers (*cis:trans* = 1:1 (¹H-NMR), 275 mg, 72 %, combined yield)

Cyclopropane cis-88: Colorless oil (115 mg, 37 %, 97 % *ee*). Following general procedure **C**



cis-88 was obtained selectively (40 mg, 0.10 mmol, 73 %, *trans:cis* = 1:5 (¹H-NMR), 94 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +45.5^\circ$ ($c = 0.38 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$,

CHCl₃). ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.14$ (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H) 4.14(m, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.68 (dd, $J = 9.0$ Hz, 6.4 Hz, 1H), 1.71 (dd, $J = 8.8$ Hz, 4.0 Hz, 1H), 1.28 (m, 4H), -0.17 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 177.4, 158.6, 132.1, 130.7, 113.7, 61.0, 55.4, 30.3, 21.2, 16.7, 14.4, -8.4$ ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CDCl₃): 3.8 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2980, 2836, 1706, 1611, 1513, 1441, 1369, 1300, 1224, 1170, 1110, 1031, 968, 893, 833, 805, 764, 676, 560, 526, 512 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI⁺): m/z calcd. for C₁₆H₂₄O₃SnNa [M+Na]: 407.0640; found: 407.0643.

The optical purity was determined by HPLC (Chiralpak IG-3, 4.6 mm, 2 % 2-propanol in n-heptane, 1 mL·min⁻¹, 20 min, UV 230 nm): 3.36 min (major) and 3.79 min (minor) (Figure S10).

Experimental

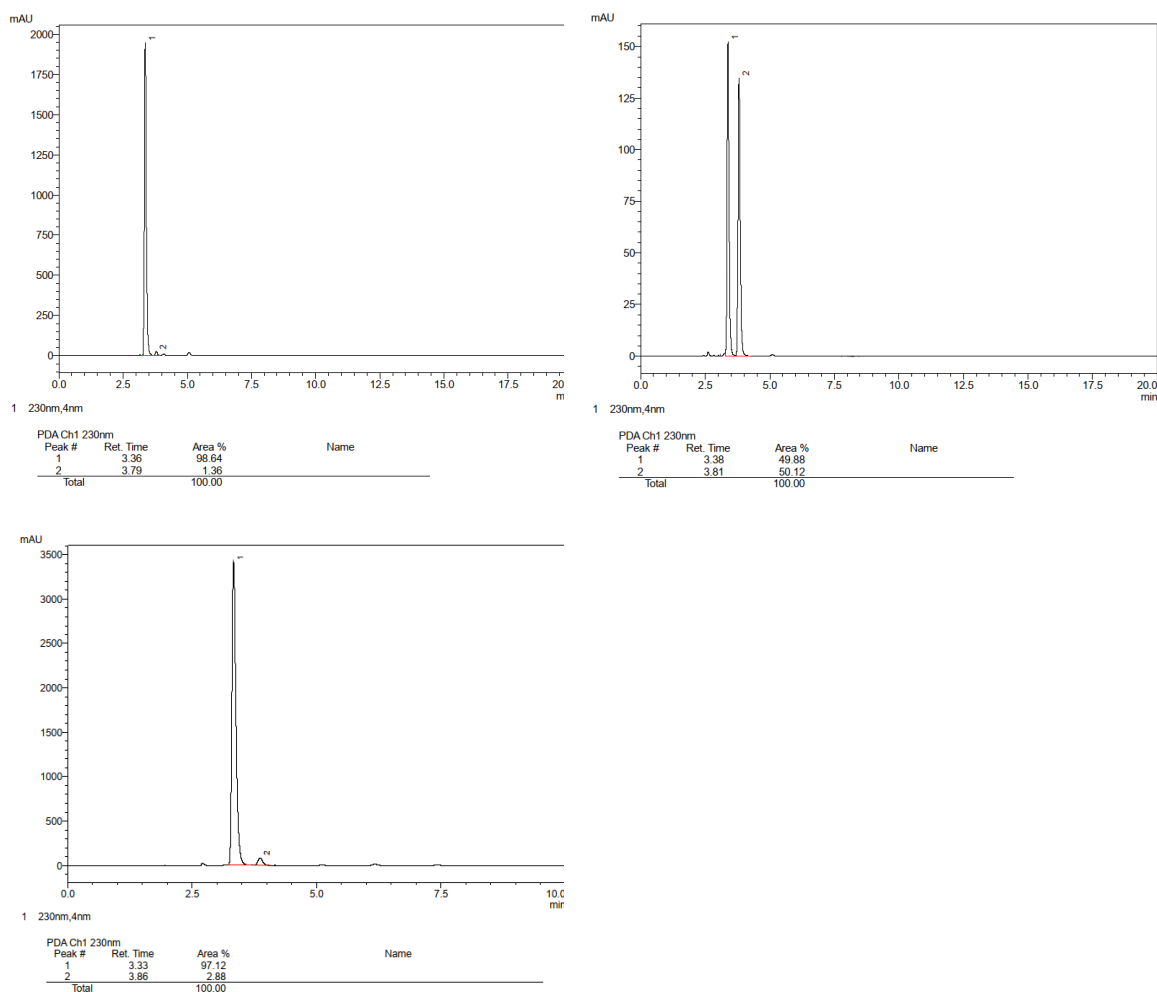
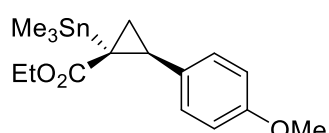


Figure S10: HPLC traces of *cis*-**88** via general procedure A (left), via general procedure C (bottom) and the corresponding racemate (right).

Cyclopropane *trans*-88**:** Colorless oil (106 mg, 34 %, 95 % *ee*). Following general procedure



B *trans*-88**** was obtained selectively (67 mg, 0.18 mmol, 69 %, *trans:cis* = 20:1 ($^1\text{H-NMR}$), 96 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -49.6^\circ$

($c = 1.00 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.11$ (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.99 – 3.53 (m, 5H), 2.34 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H), 1.90 (dd, $J = 6.9, 4.9$, 1H), 1.26 – 1.09 (m, 1H), 0.94 (t, $J = 7.1$, 3H), 0.19 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.1, 158.3, 139.6, 129.8, 128.9, 128.4, 128.2, 127.5, 124.2, 113.5, 60.3, 55.2, 27.7, 24.8, 22.1, 14.3, 14.1, 1.0, -4.1, -4.8$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2979, 2908, 2835, 1711, 1611, 1513, 1442, 1282, 1245, 1206, 1176, 1112, 1035, 836, 763, 529 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{SnNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 407.0640; found: 407.0641.

The optical purity was determined by HPLC (Chiralpak IG-3, 4.6 mm, 2 % 2-propanol in n-heptane, $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 20 min, UV 230 nm): 5.05 min (major) and 7.43 min (minor) (Figure S11).

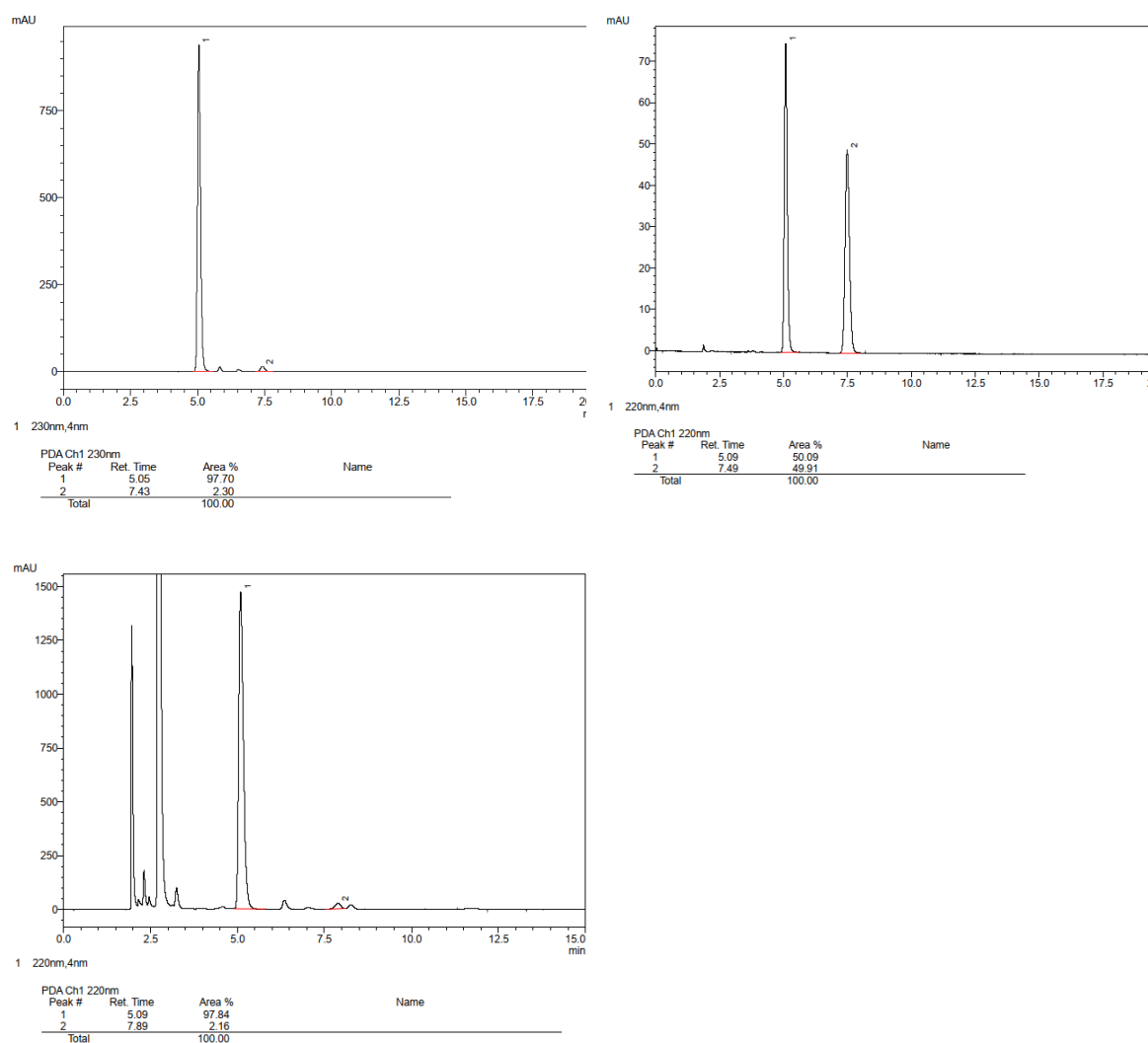
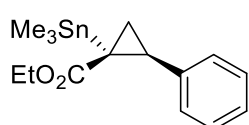


Figure S11: HPLC traces of *trans*-**88** prepared via general procedure A (left), via general procedure B (bottom) and the corresponding racemate (right).

Ethyl 2-(phenyl)-1-(trimethylstannyl)cyclopropane-1-carboxylate (**99**):

Prepared according to general procedure **A** as a mixture of diastereomers (*cis:trans* = 59:41 (¹H-NMR), combined yield of both diastereomers: 121 mg, 78 %). Separation of the diastereomers was achieved by HPLC (Nucleodur C18 H-Tec, 40 x 250 mm, 10 μm, methanol/water, 85:15, retention time of *trans*-diastereomer: 9.51 min, *cis*-diastereomer: 13.52 min).

Cyclopropane *trans*-99: Colorless oil (20 mg, 13 % after HPLC, 93 % *ee*). Following general



procedure **B** *trans*-**99** was obtained selectively (39 mg, 51 %, *trans:cis* = 29:1 (¹H-NMR), 99 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -49.0^\circ$ ($c = 2.00 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl_3). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.25 - 7.13$ (m, 5H), 3.88 – 3.64 (m, 2H), 2.55 – 2.28 (m, 1H), 1.96 (dd, $J = 6.2, 5.1$ Hz, 1H), 1.19 (dd, $J = 7.6, 5.1$ Hz, 1H), 0.89 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.21 (s, 9H).ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.8, 137.9, 128.6, 128.0, 126.4, 60.4,$

Experimental

28.5, 22.3, 14.2, 13.9, -9.5 ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.3$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2979, 2915, 1712, 1279, 1205, 1166, 1112, 1030, 764, 695, 528$ cm^{-1} ; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SnNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 377.0534; found: 377.0536.

The optical purity was determined by HPLC (150 mm Cellucoat RP, 4.6 mm, acetonitrile /water 60:40, 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 15 min, UV 220 nm): 7.86 min (major) and 6.66 min (minor) (Figure S12).

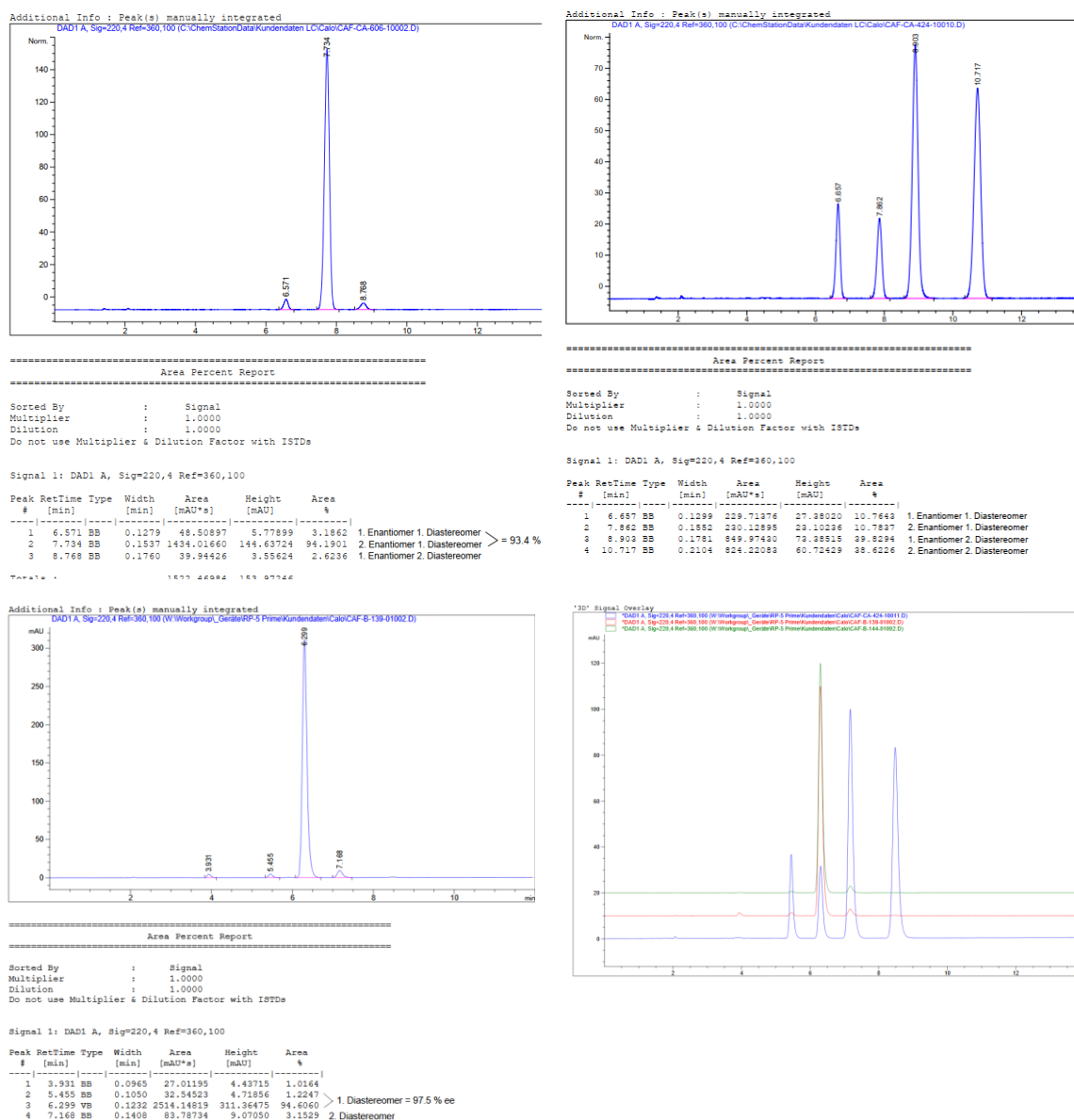
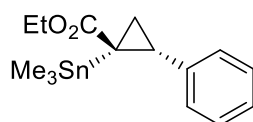


Figure S12: HPLC traces of *trans*-**99** prepared via general procedure **A** (top, left), the corresponding racemate (top right, both diastereomers), *trans*-**99** prepared via general procedure **B** (bottom, left) and an overlay of the sample with the corresponding racemate.

Cyclopropane *cis*-99**:** Colorless oil (24 mg, 16 % after HPLC, 97 % *ee*). Following general procedure **C** *cis*-**99** was obtained selectively (40 mg, 0.11 mmol, 70 %, *trans*:*cis* = 1:5 (^1H -NMR), 96 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +10.7^\circ$ ($c = 1.50$ $\text{g}\cdot 100$ mL^{-1} , CHCl_3). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31 - 7.17$ (m, 5H), 4.35 - 3.97



Experimental

(m, 2H), 2.97 – 2.52 (m, 1H), 1.74 (dd, $J = 8.8, 4.1$ Hz, 1H), 1.33 (dd, $J = 6.4, 4.1$ Hz, 1H), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), -0.19 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 177.3, 140.9, 129.6, 128.4, 127.0, 61.0, 30.9, 21.2, 16.5, 14.4, -8.5$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.6$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2961, 2914, 1711, 1449, 1371, 1227, 1126, 765, 699, 529$ cm^{-1} ; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SnNa}$ [M+Na]: 377.0534; found: 377.0538.

The optical purity was determined by HPLC (150 mm Cellucoat RP, 4.6 mm, acetonitrile /water 60:40, 1 mL·min $^{-1}$, 15 min, UV 220 nm): 8.90 min (major) and 10.72 min (minor) (Figure S13).

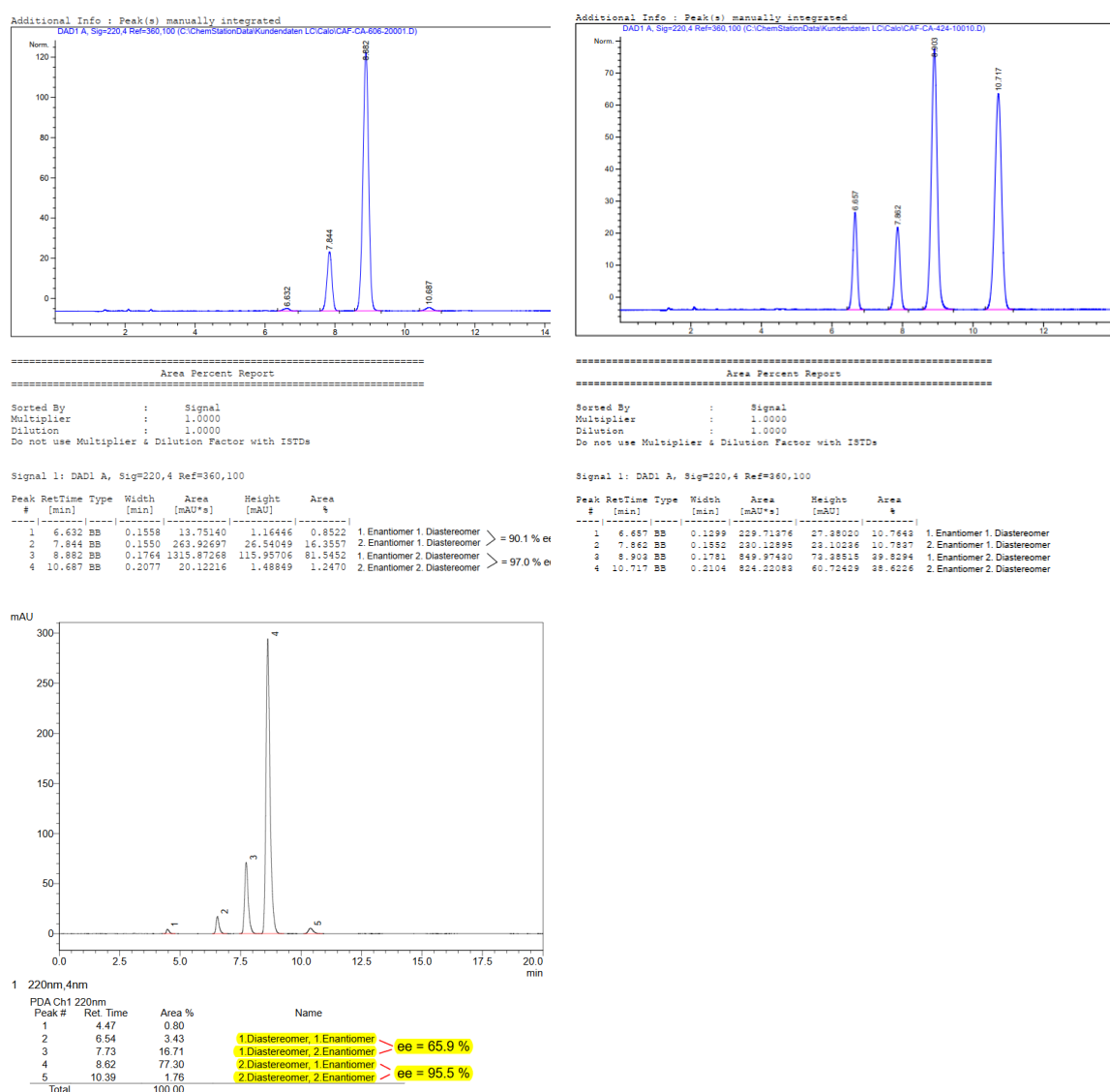


Figure S13: HPLC traces of *cis*-**99** via general procedure A (left), via general procedure B (bottom) and the corresponding racemate (right, both diastereomers).

Ethyl 2-(4-nitrophenyl)-1-(trimethylstannyl)cyclopropane-1-carboxylate (**100**):

Prepared according to general procedure A as a mixture of diastereomers (*cis:trans* = 51:49 (^1H -NMR)

Cyclopropane *trans*-100: Off-white, crystalline solid (71 mg, 31 %, 91 % *ee*). Following general procedure **B** *trans*-100 was obtained selectively (74 mg, 0.19 mmol, 70 %, *trans:cis* = 11:1 ($^1\text{H-NMR}$), 92 % *ee*). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -39.0^\circ$ ($c = 0.20 \text{ g}\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl_3) $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.10$ (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.31 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2H), 3.90 – 3.69 (m, 2H), 2.49 – 2.32 (m, 1H), 2.09 – 1.93 (m, 1H), 1.37 – 1.23 (m, 1H), 0.93 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H), 0.23 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.2, 146.4, 129.1, 123.3, 60.8, 28.2, 24.0, 15.1, 14.3, -9.4$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.1$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2981, 2924, 2854, 1711, 1599, 1519, 1344, 1282, 1207, 1170, 1111, 858, 772, 533 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{SnNa}$ $[M+\text{Na}]$: 422.0385; found: 422.03877.

Single crystals for X-Ray diffraction were obtained by cooling a concentrated solution of the compound in CH_2Cl_2 to -20°C for 7 days. The optical purity was determined by HPLC (Chiralpak IA, 4.6 mm, 5 % 2-propanol in *n*-heptane, $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min, UV 254 nm): 5.45min (major) and 7.00 min (minor) (Figure S14).

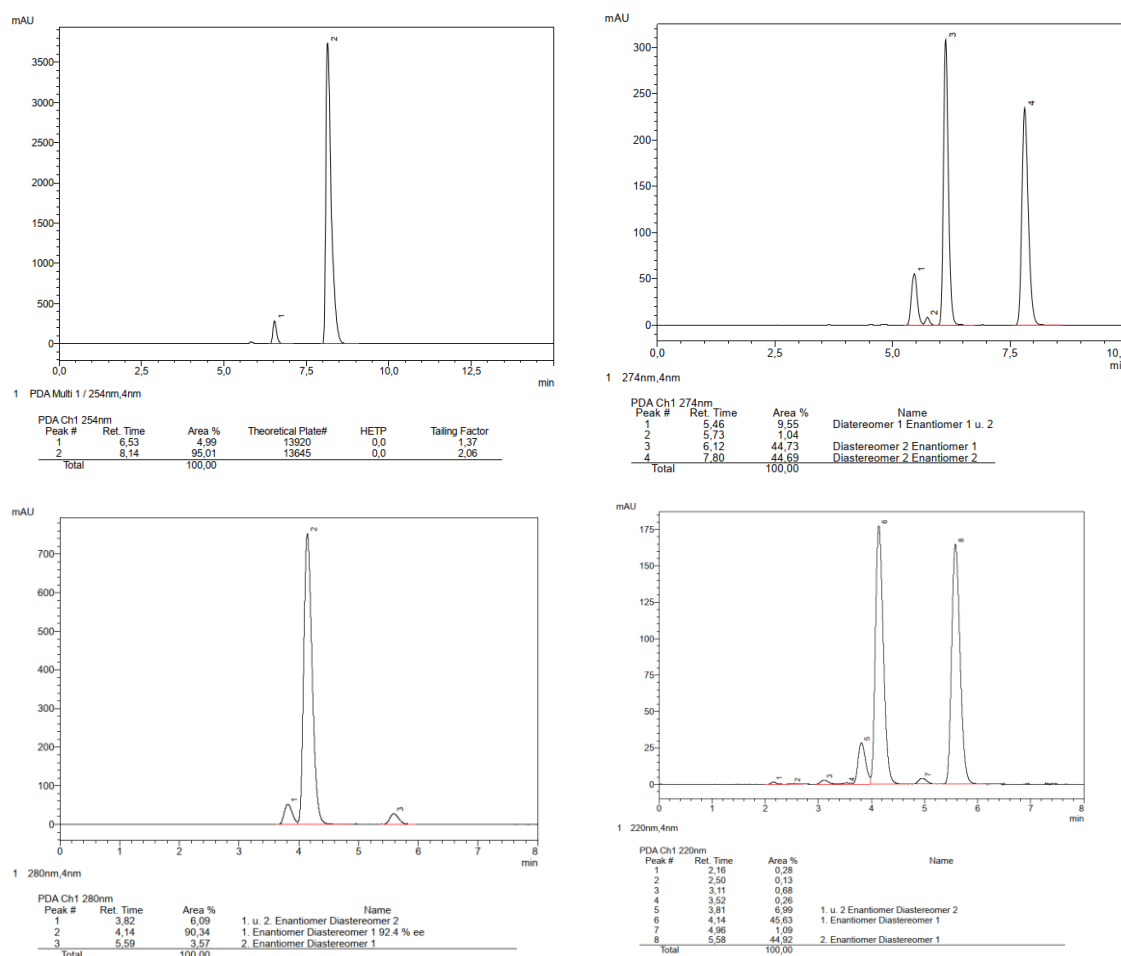
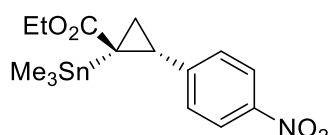


Figure S14: HPLC traces of *trans*-100 via general procedure A (top, left) and the corresponding racemate (top, right). HPLC traces of *trans*-100 via general procedure B (bottom, left) and the corresponding racemate (top, right). Although similar HPLC-conditions were used, the respective retention times changed significantly since both measurements were conducted on different HPLC systems.

Cyclopropane *cis*-100: Off-white gel (71 mg, 31 %, 82 % *ee*). Following general procedure **C**



cis-**100** was obtained selectively (40 mg, 0.10 mmol, 62 %, *trans:cis* = 1:9 (¹H-NMR), 98 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +36.5^\circ$ ($c = 1.00 \text{ g}\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl₃). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.19 - 8.08$ (m, 2H), 7.44 – 7.35 (m, 2H), 4.16 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 2.79 (dd, $J = 8.7, 6.4 \text{ Hz}$, 1H), 1.83 (dd, $J = 8.7, 4.3 \text{ Hz}$, 1H), 1.38 (dd, $J = 6.4, 4.3 \text{ Hz}$, 1H), 1.29 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H), –0.15 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 176.5, 148.0, 146.9, 130.4, 123.6, 61.4, 30.2, 21.6, 16.7, 14.4, -8.2$ ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.0$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2982, 2911, 1708, 1600, 1519, 1344, 1226, 1108, 859, 759, 697, 529 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI+): m/z calcd. for C₁₅H₂₁NO₄SnNa [M+Na]: 422.0385; found: 422.0385.

The optical purity was determined by HPLC (Chiralpak IB, 4.6 mm, 2 % 2-propanol in n-heptane, 1 mL·min⁻¹, 10 min, UV 254 nm): 5.45 min (major) and 7.00 min (minor) (Figure S15).

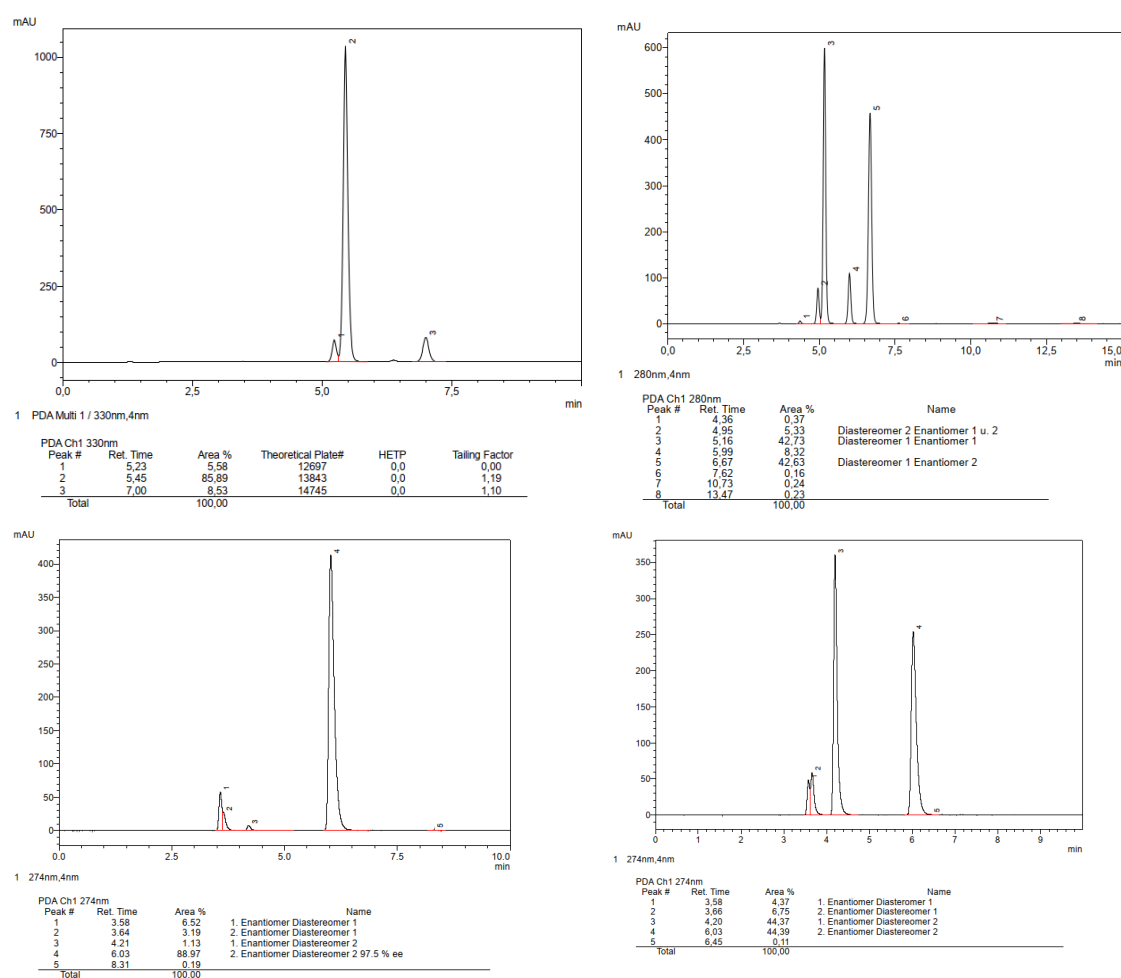
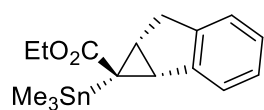


Figure S15: HPLC traces of *cis*-**100** via general procedure A (top, left) and the corresponding racemate (top, right). HPLC traces of *cis*-**100** via general procedure C (bottom, left) and the corresponding racemate (top, right). Although similar HPLC-conditions were used, the respective retention times changed significantly since both measurements were conducted on different HPLC systems.

Ethyl 1-(trimethylstannyl)-1,1a,6,6a-tetrahydrocyclopropa[a]indene-carboxylate (101): Prepared according to general procedure A (*cis:trans* = 53:47 ($^1\text{H-NMR}$)).

Cyclopropane *cis*-101: Colorless oil (19 mg, 31 %, 93 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +89.0^\circ$



(*c* = 0.70 g·100 mL⁻¹, CHCl₃). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 – 7.32 (m, 1H), 7.19 – 7.10 (m, 3H), 4.13 (q, *J* = 7.2, 2H), 3.30 (dd, *J* = 17.9, 6.8, 1H), 3.02 (dd, *J* = 6.6, 1.6, 1H), 2.97 – 2.89 (m, 1H), 2.60 (td, *J* = 6.7, 0.9, 1H), 1.29 (t, *J* = 7.2, 3H), -0.17 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 175.8, 144.0, 143.8, 126.5, 126.5, 125.8, 124.6, 60.9, 37.2, 35.6, 30.1, 29.9, 14.3, -7.5 ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl₃): δ = -5.8 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 3043, 3023, 2980, 2908, 2841, 1706, 1234, 1210, 1193, 1053, 767, 735, 528 cm⁻¹; HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd. for C₁₆H₂₂O₂SnNa [M+Na]: 389.0534 found: 389.0536.

The optical purity was determined by HPLC (Chiralcel OJ-3R, 4.6 x 150 mm, methanol/water 90:10, 0.5 mL·min⁻¹, 25 min, UV 220 nm): 22.18 min (major) and 10.40 min (minor) (Figure S16).

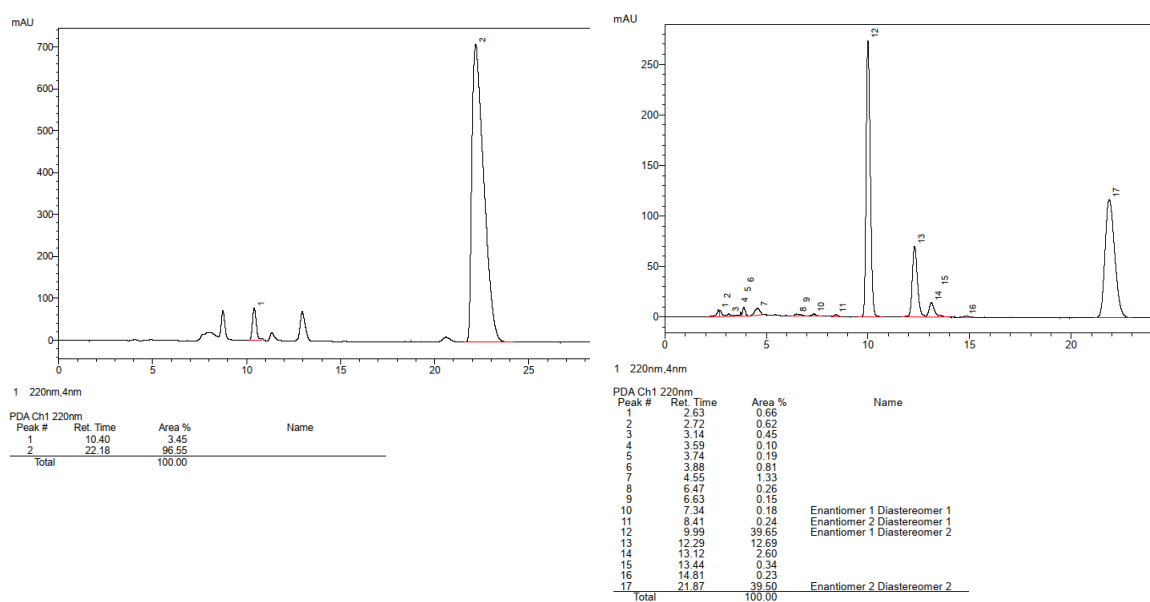
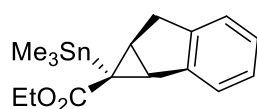


Figure S16: HPLC traces of *cis*-101 (left) and the corresponding racemate (right).

Cyclopropane *trans*-101: Colorless oil (23 mg, 44 %, 84 % *ee*). Following general procedure



B *trans*-101 was obtained selectively (40mg, 0.10 mmol, 83 %, *trans:cis*

= 7:1 ($^1\text{H-NMR}$), 92 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -101.3^\circ$ (*c* = 0.30 g·100 mL⁻¹, CHCl₃).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.34 – 7.29 (m, 1H), 7.15 – 7.03 (m, 3H), 3.75 – 3.61 (m, 2H), 3.35 (dd, *J* = 17.1, 1.2, 1H), 3.17 (dd, *J* = 17.1, 6.5, 1H), 2.69 (dd, *J* = 5.3, 1.6, 1H), 2.12 (ddd, *J* = 6.4, 5.3, 0.9, 1H), 0.76 (t, *J* = 7.1, 3H), 0.24 (s, 9H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,

CDCl₃): δ = 173.2, 146.4, 129.1, 123.2, 60.8, 28.2, 24.0, 15.1, 14.3, -9.4 ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CDCl₃): δ = 10.8 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2983, 2913, 1754, 1711, 1365, 1211, 1118, 1058, 773, 532 cm⁻¹; HRMS (ESI+): m/z calcd. for C₁₁H₂₀O₄SnNa [M+Na]: 359.0276; found: 359.0278.

The optical purity was determined by HPLC (Chiralpak IC-3, 4.6 x 150 mm, 10 % 2-propanol in n-heptane, 12 min, UV 205 nm): 5.91min (major) and 7.58 min (minor) (Figure S18).

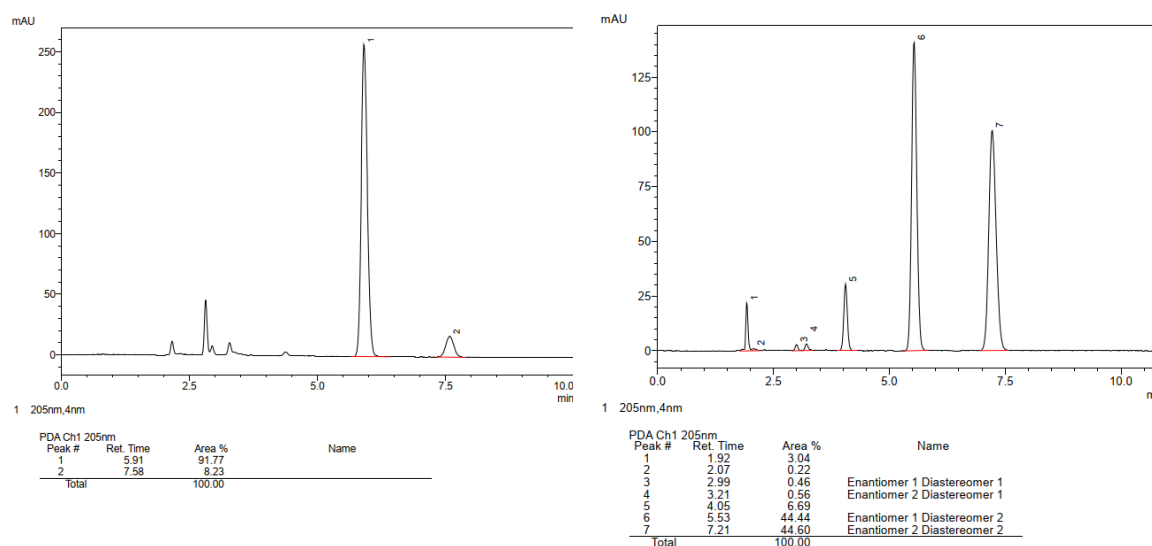


Figure S18: HPLC traces of *cis*-102 (left) and the corresponding racemate (right).

Cyclopropane *trans*-102: Colorless oil (24 mg, 13 %, 80 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +25.9^\circ$ ($c = 0.90$ g·100 mL⁻¹, CHCl₃). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.20 – 4.02 (m, 3H), 2.01 (s, 3H), 1.67 (dd, $J = 6.1, 3.6$ Hz, 1H), 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.06 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H), 0.18 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 172.5, 171.6, 60.9, 55.6, 31.1, 20.9, 14.6, 14.2, -9.6 ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CDCl₃): δ = 22.6 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2982, 2917, 1751, 1716, 1364, 1285, 1226, 1184, 1105, 771, 532 cm⁻¹; HRMS (ESI+): m/z calcd. for C₁₁H₂₀O₄SnNa [M+Na]: 359.0276; found: 359.0274.

The optical purity was determined by HPLC (Chiralpak IC-3, 4.6 x 150 mm, 10 % 2-propanol in n-heptane, 12 min, UV 205 nm): 3.27min (major) and 3.49 min (minor) (Figure S19).

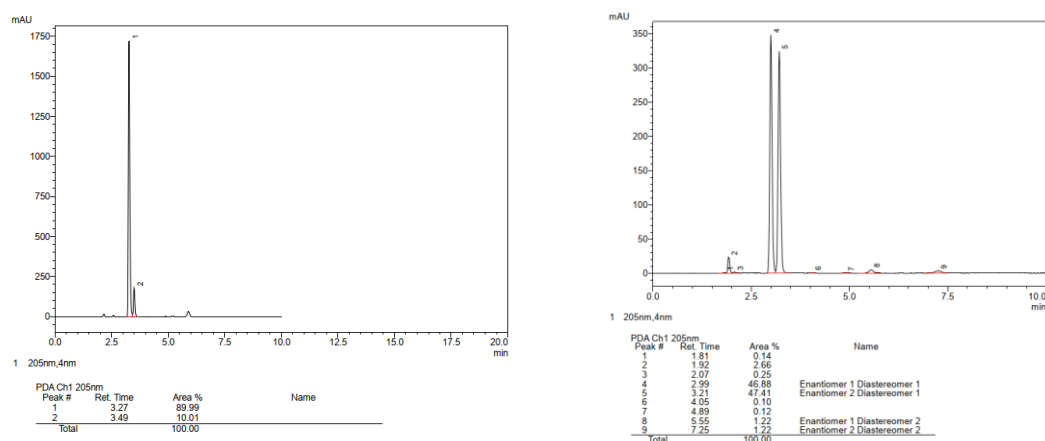


Figure S19: HPLC traces of *trans*-102 (left) and the corresponding racemate (right).

Ethyl 2-(*tert*-butoxy)-1-(trimethylstannyl)cyclopropane-1-carboxylate (103): Prepared according to the representative procedure; *cis:trans* = 64:36 (crude, NMR)

Cyclopropane *cis*-103: Colorless oil (40 mg, 45 %, 96 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +6.0^\circ$ ($c = 1.00 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.35 - 3.91$ (m, 2H), 3.51 (dd, $J = 6.0, 3.8 \text{ Hz}$, 1H), 1.42 (dd, $J = 6.0, 4.7 \text{ Hz}$, 1H), 1.24 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H), 1.21 (s, 9H), 0.93 (dd, $J = 4.7, 3.8 \text{ Hz}$, 1H), 0.14 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 176.4, 75.2, 60.8, 57.0, 28.2, 20.0, 14.4, -7.8$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (141 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.7$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2977, 2932, 1711, 1365, 1252, 1191, 1125, 1067, 907, 768, 530 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{SnNa}$ [M+Na]: 373.0796; found: 373.0796.

The optical purity was determined by chiral GC (BGB-176/BGB-15 0.25/0.25df G/618, 0.60 bar H_2 , FID): 798.49 min (major) and 777.59 min (minor) (Figure S20).

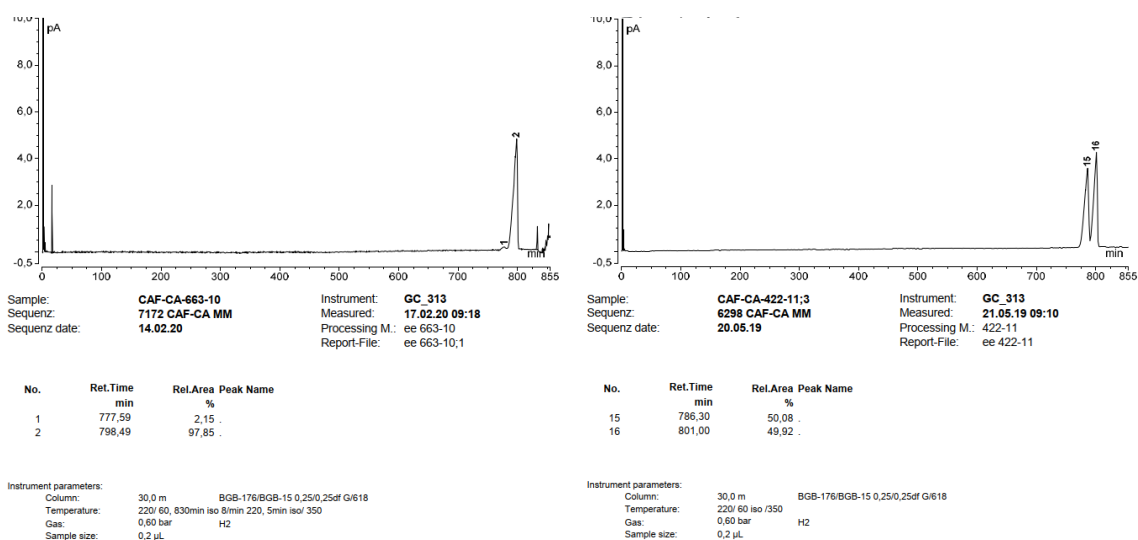
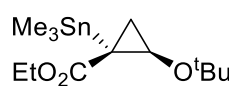


Figure S20: GC traces of *cis*-103 (left) and the corresponding racemate (right).

Cyclopropane *trans*-103: Colorless oil (13 mg, 15 %, 98 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +16.4^\circ$


 (c = 0.90 g·100 mL⁻¹, CHCl₃). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.11 (ddq, J = 43.1, 10.8, 7.1 Hz, 2H), 3.44 (dd, J = 6.2, 4.1 Hz, 1H), 1.65 (dd, J = 5.7, 4.0 Hz, 1H), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.21 (s, 9H), 0.91 (m, 1H), 0.12 (s, 9H); ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 173.3, 75.2, 60.6, 56.2, 31.1, 28.2, 15.2, -9.6 ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (141 MHz, CDCl₃): δ = 15.2 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2977, 2932, 1719, 1363, 1280, 1188, 1147, 1102, 1070, 991, 932, 767, 530$ cm⁻¹; HRMS (ESI+): *m/z* calcd. for C₁₃H₂₆O₃SnNa [M+Na]: 373.0796; found: 373.0797.

The optical purity was determined by chiral GC (Ivadex-1/PS086 0.25/0.25df G/662, 0.50 bar H₂, FID): 239.21 min (major) and 231.68 min (minor) (Figure S21).

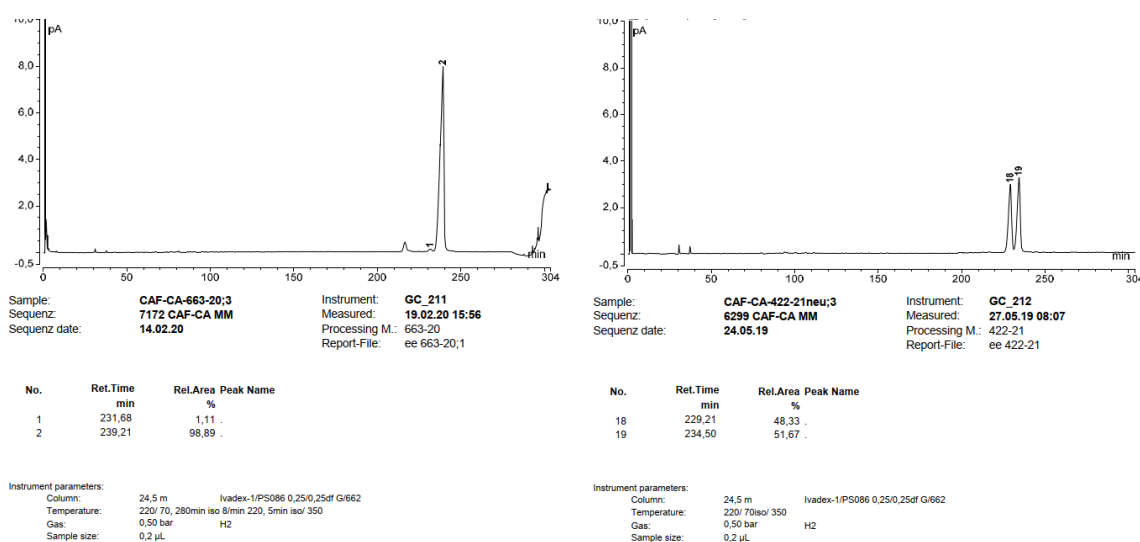
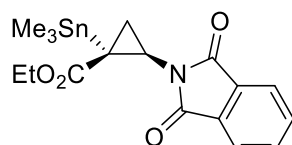


Figure S21: GC traces of *trans*-103 (left) and the corresponding racemate (right).

Ethyl 2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)-1-(trimethylstannyl)cyclopropane-1-carboxylate (104):

Prepared according to general procedure **A** as a mixture of diastereomers (*cis:trans* = 16:84 (¹H-NMR)); combined yield of both diastereomers: 131 mg, 0.31 mmol, 54 %)

Cyclopropane *trans*-104: Colorless crystalline solid (110 mg, 45 %, 96 % *ee*). Following


 general procedure **B** *trans*-104 was obtained selectively (60 mg, 0.14 mmol, 86 %, >50:1 (¹H-NMR), 97 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -54.6^\circ$ (c = 1.16 g·100 mL⁻¹, CHCl₃). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (dd, J = 5.5, 3.0 Hz, 2H), 7.68 (dd, J = 5.5, 3.0 Hz, 2H), 4.14 – 3.75 (m, 2H), 2.87 (dd, J = 6.9, 5.0 Hz, 1H), 2.21 (dd, J = 5.8, 5.0 Hz, 1H), 1.48 (dd, J = 6.9, 5.8 Hz, 1H), 1.11 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 0.25 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 173.5, 168.9, 134.1, 131.9,

Experimental

123.3, 61.2, 31.2, 16.8, 16.1, 14.1, -9.5 ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (141 MHz, CDCl_3): 17.0 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2981, 2913, 1780, 1715, 1396, 1281, 1177, 1113, 882, 767, 715 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{SnNa}$ [M+Na]: 446.0385; found: 446.0389.

Single crystals for X-ray diffraction were obtained by dissolving the compound in a 9:1 mixture of hexanes/ethyl acetate and evaporating the solvent at room temperature overnight. The optical purity was determined by HPLC (Chiralcel OJ-3R, 4.6 mm, acetonitrile–water, 85:15, $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 25 min, UV 220 nm): 10.73 min (major) and 14.29 min (minor) (Figure S22).

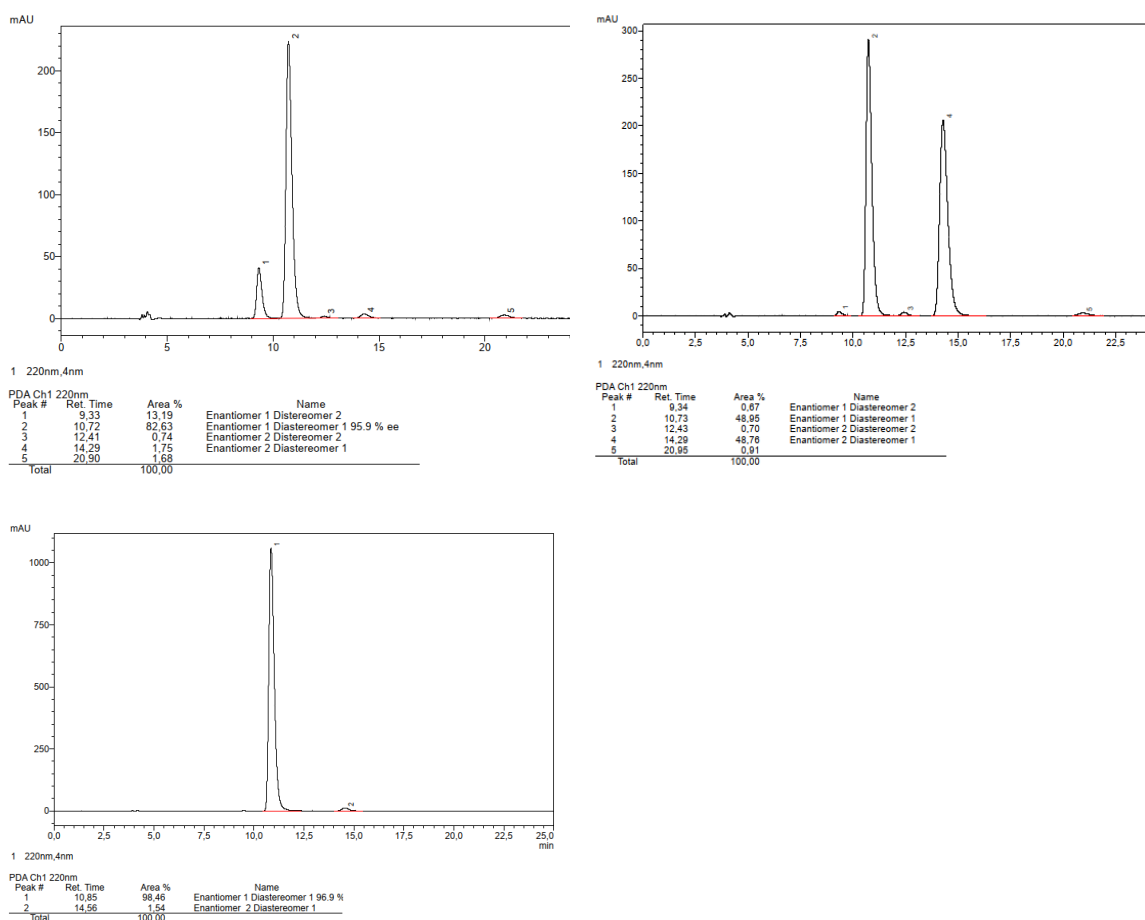
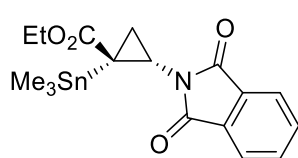


Figure S22: HPLC traces of *trans*-104 via general procedure A (left), via general procedure B (bottom) and the corresponding racemate (right).

Cyclopropane *cis*-104: Colorless solid; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.84$ (dd, $J = 5.5, 3.0$ Hz,

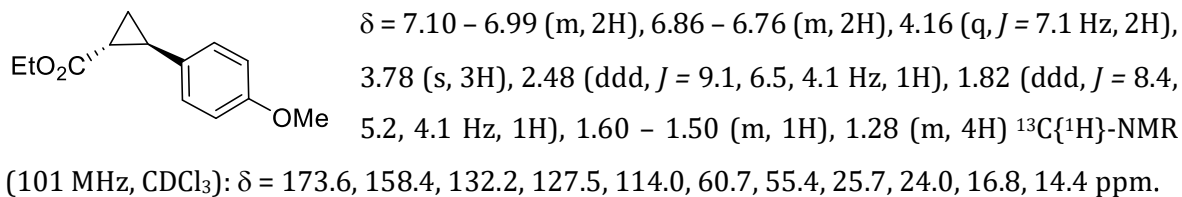


2H), 7.72 (dd, $J = 5.5, 3.1$ Hz, 2H), 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.26 (dd, $J = 8.0, 5.0$ Hz, 1H), 1.85 (dd, $J = 8.1, 5.3$ Hz, 1H), 1.72 (t, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.29 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.01 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.5, 168.4, 134.3, 131.6, 123.3, 61.3, 33.0, 18.8, 16.8,$

14.2, -8.5 ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (141 MHz, CDCl_3): 6.2 ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{SnNa}$ [M+Na]: 446.0385; found: 446.0387.

Ethyl 2-(4-methoxyphenyl)cyclopropane-1-carboxylate (105): Prepared according to general procedure A (*cis:trans* = 1:1 ($^1\text{H-NMR}$))

Cyclopropane *trans*-105: Colorless solid (45 mg, 43 %, 19 % *ee*). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):



The optical purity was determined by HPLC (Chiralcel IA, 4.6 x 250 mm, 2 % isopropanol in *n*-heptane, $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min, UV 230 nm): 6.92 min (major) and 7.20 min (minor) (Figure S23). The analytical data are consistent with those reported in the literature.^[258]

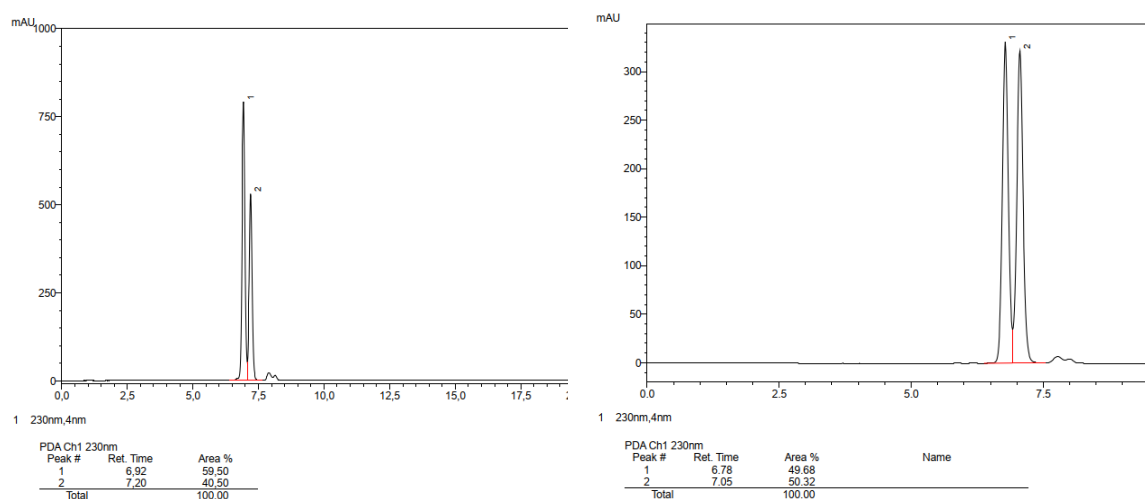
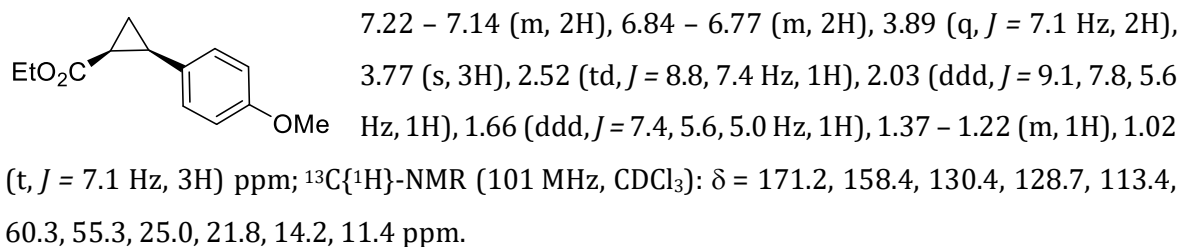


Figure S23: HPLC traces of *trans*-105 (left) and the corresponding racemate (right).

Cyclopropane *cis*-105: Colorless liquid (43 mg, 41 %, 13 % *ee*). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta =$



The optical purity was determined by HPLC (Chiralcel IA, 4.6 x 250 mm, 2 % isopropanol in *n*-heptane, $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min, UV 230 nm): 7.80 min (major) and 8.05 min (minor) (Figure S24). The analytical data are consistent with those reported in the literature.^[258]

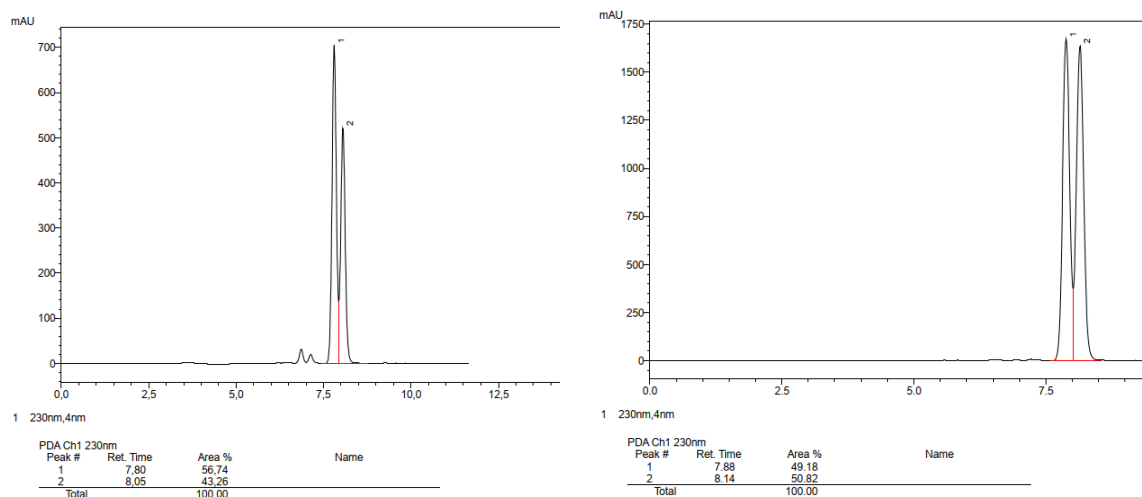
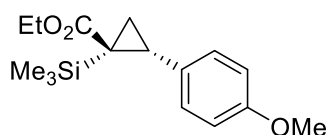


Figure S24: HPLC traces of *cis*-**105** (left) and the corresponding racemate (right).

Ethyl 2-(4-methoxyphenyl)-1-(trimethylsilyl)cyclopropane-1-carboxylate (106):

Prepared according to the representative procedure but using ethyl trimethylsilyldiazoacetate (**78**); dr = 1:1 (crude, NMR).

Cyclopropane cis-106: Colorless oil (26 mg, 24 %, 94 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +28.3^\circ$



($c = 1.00 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 6.80 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 4.23 – 4.10 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.93 – 2.63 (m, 1H), 1.66 (dd, $J = 8.8, 3.9 \text{ Hz}$, 1H), 1.30 (m,

4H), -0.20 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 176.3, 158.7, 131.2, 129.9, 113.5, 60.8, 55.4, 32.2, 20.1, 16.3, 14.4, -0.8$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2955, 2903, 2837, 1708, 1612, 1514, 1229, 1173, 1139, 1032, 833, 563 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{SiNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 315.1387; found: 315.1390.

The optical purity was determined by HPLC (Chiralpak IG, 3.0 mm, 2 % 2-propanol in *n*-heptane, $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 15 min, UV 230 nm): 3.19 min (major) and 3.57min (minor) (Figure S25).

Experimental

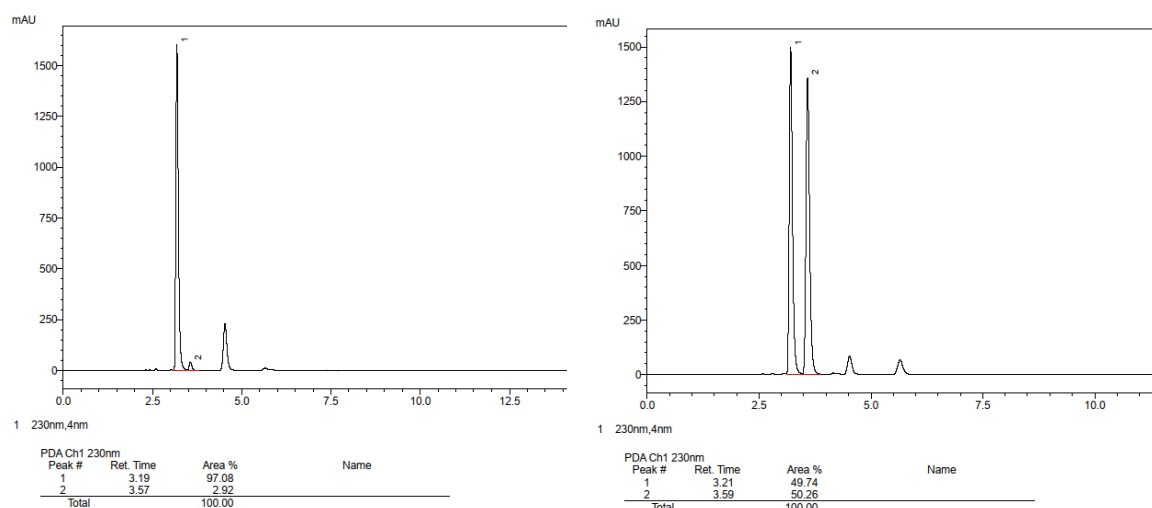


Figure S25: HPLC traces of *cis*-**106** (left) and the corresponding racemate (right).

Cyclopropane *trans*-106: Colorless oil (24 mg, 22 %, 87 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -41.8^\circ$ ($c = 0.60 \text{ g} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18 - 7.06$ (m, 2H), 6.78 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.02 – 3.54 (m, 5H), 2.32 (dd, $J = 7.8, 6.6$ Hz, 1H), 1.88 (dd, $J = 6.6, 4.8$ Hz, 1H), 1.16 (dd, $J = 7.8, 4.8$ Hz, 1H), 0.95 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.13 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.6, 158.4, 129.9, 129.4, 113.4, 60.3, 55.4, 27.8, 23.1, 14.4, 14.2, -2.2$ ppm. IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2979, 2908, 2835, 1711, 1611, 1513, 1442, 1282, 1245, 1206, 1176, 1112, 1035, 836, 763, 529 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI): m/z calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{SiNa}$ [M+Na]: 315.1387.

The optical purity was determined by HPLC (Chiralpak IG, 3.0 mm, 2 % 2-propanol in *n*-heptane, $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 15 min, UV 230 nm): 4.52 min (major) and 5.65 min (minor) (Figure S26).

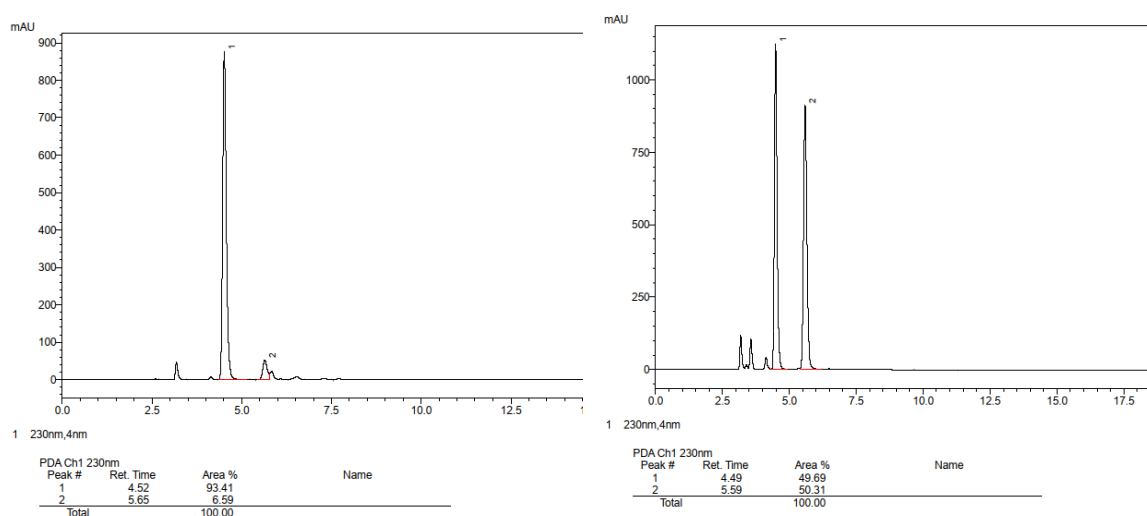
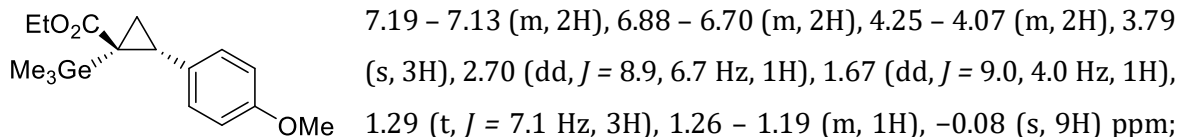


Figure S26: HPLC traces of *trans*-**106** (left) and the corresponding racemate (right).

Ethyl 2-(4-methoxyphenyl)-1-(trimethylgermyl)cyclopropane-1-carboxylate (107):

Prepared according to the representative procedure but using ethyl trimethylgermyldiazoacetate (**77**); dr = 1:1 (crude, NMR).

Cyclopropane *cis*-107: Colorless oil (8 mg, 15 %, 97 % *ee*): $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ =



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 176.5, 158.7, 131.1, 130.6, 113.5, 60.8, 55.4, 31.2, 22.1, 15.9, 14.4, –11 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2927, 1710, 1515, 1235, 834, 603, 516, 467, 418 cm^{-1} ; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{GeNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 361.0829; found: 361.0832.

The optical purity was determined by HPLC (Chiralpak IG-3, 4.6 mm, 2 % 2-propanol in *n*-heptane, 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min, UV 230 nm): 4.06 min (major) and 4.75 min (minor) (Figure S27).

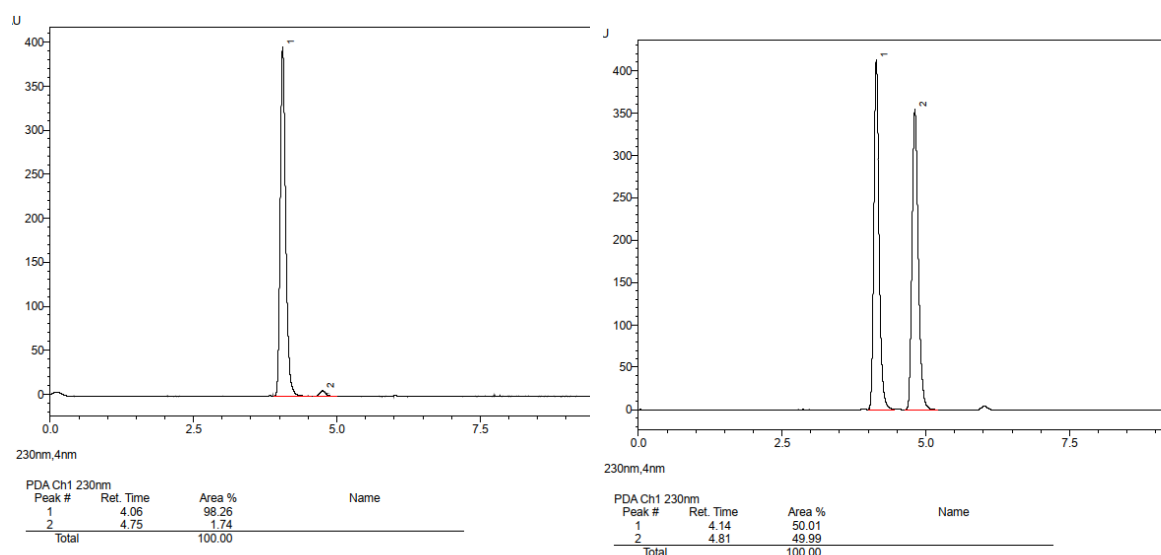
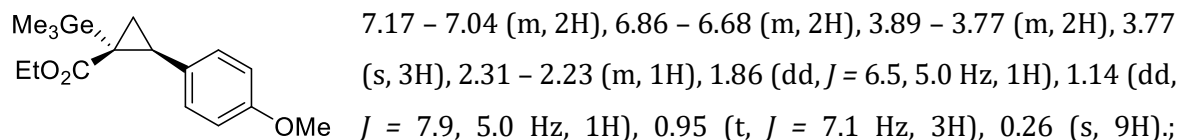


Figure S27: HPLC traces of *cis*-**107** (left) and the corresponding racemate (right).

Cyclopropane *trans*-107: Colorless oil (8 mg, 14 %, 92 % *ee*): $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ =



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 173.0, 158.3, 131.1, 129.8, 113.5, 113.5, 60.3, 55.4, 27.5, 14.3, 13.9, –2.6 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2956, 2923, 2853, 1708, 1657, 1515, 1465, 1377, 1287, 1249, 1040, 847, 605, 546, 478, 450 cm^{-1} ; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{GeNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 361.0829; found: 361.0831.

The optical purity was determined by HPLC (Chiralpak IG-3, 4.6 mm, 2 % 2-propanol in n-heptane, 1 mL·min⁻¹, 10 min, UV 230 nm): 7.27 min (major) and 9.55 min (minor) (Figure S28).

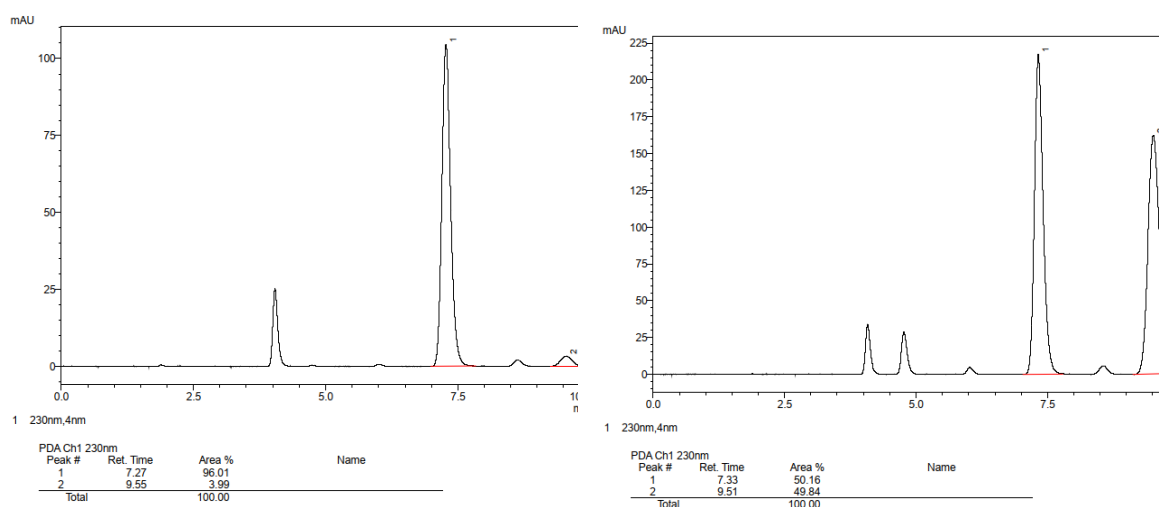
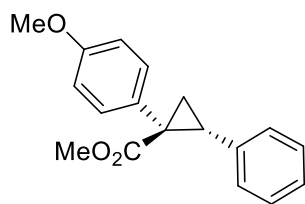


Figure S28: HPLC traces of *trans*-107 (left) and the corresponding racemate (right).

Methyl (1*S*,2*R*)-1-(4-methoxyphenyl)-2-phenylcyclopropane-1-carboxylate (109): A



solution of methyl 2-diazo-2-(4-methoxyphenyl)acetate (**108**)^[245] (260 mg, 0.94 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) was added over 6 h via syringe pump to a mixture of styrene (0.6 mL, 4.66 mmol) and **96** (12 mg, 0.01 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) at the indicated temperature. Once the addition was complete, the green mixture was stirred for

additional 6 h at this temperature (before it was warmed up to room temperature when the reaction was performed under cryogenic conditions). The mixture was concentrated under reduced pressure and the residue purified by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate, 20:1) to give the title compound as a colorless solid. Reaction at ambient temperature: 48 mg, 70 %, *trans:cis* = 88:12, 57 % *ee*; reaction at -78 °C: 53 mg, 78 %, *trans:cis* = 81:19, 84 % *ee*. Analytical data is given for the major diastereomer (@ RT): $[\alpha]_D^{20} = +10.2^\circ$ ($c = 0.93 \text{ g}\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl₃) [Lit.^[259]: $[\alpha]_D^{20} = +5.1^\circ$ ($c = 1.00 \text{ g}\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl₃, 96 % *ee*)] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.07$ (m, 3H), 7.00 – 6.87 (m, 2H), 6.84 – 6.74 (m, 2H), 6.73 – 6.61 (m, 2H), 3.72 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.07 (dd, $J = 9.3, 7.3$ Hz, 1H), 2.12 (dd, $J = 9.3, 4.8$ Hz, 1H), 1.82 (dd, $J = 7.3, 4.8$ Hz, 1H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 174.8, 158.5, 136.6, 133.1, 128.2, 127.9, 126.9, 126.4, 113.3, 55.2, 52.8, 36.8, 33.4, 20.9$ ppm;

The optical purity was determined by HPLC (Chiralcel IB-N, 3 μm, 4.6 x 150 mm, 2 % isopropanol in n-heptane, 1 mL·min⁻¹, UV 225nm): 5.51 min (major) and 6.31 min (minor) (Figure S29). The analytical data are consistent with those reported in the literature.^[259]

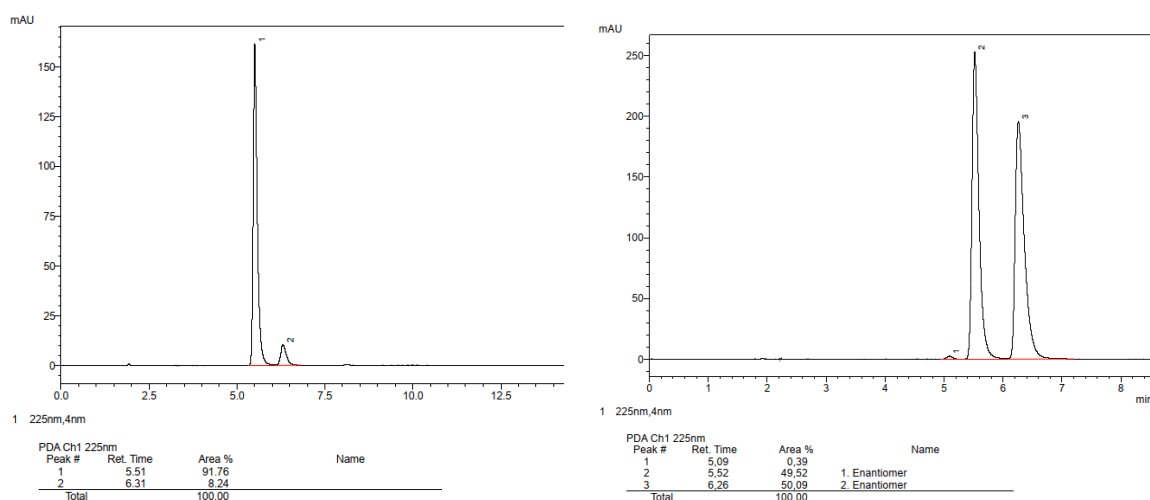


Figure S29: HPLC traces of *trans*-**109** prepared at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (left) and the corresponding racemate (right).

The following compounds were prepared according to the general procedure B for the *trans*-selective cyclopropanation with α -stannyl- α -diazoacetate and catalysts **133**:

Cyclopropane-134: Colorless liquid (40 mg, 0.01 mmol, 50 %, *trans*:*cis* = 18:1 (^1H -NMR), 99 %

ee). $[\alpha]_D^{20} = -53.8^{\circ}$ ($c = 1.0$, CHCl_3); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.57 - 7.45$ (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), $7.31 - 7.24$ (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), $3.87 - 3.69$ (m, 2H), 2.39 (m, 1H), $2.04 - 1.92$ (m, 1H), $1.33 - 1.21$ (m, 1H), 0.89 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.22 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.5$, 142.4 , 129.9 , 128.8 , 128.5 , 125.8 , 125.0 , 125.0 , 124.9 , 124.9 , 123.1 , 60.6 , 28.1 , 23.0 , 14.3 , 14.2 , -9.5 ppm; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -62.4$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.4$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2983$, 2916 , 1712 , 1619 , 1326 , 1283 , 1164 , 1120 , 1068 , 1018 , 849 , 769 , 532 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{O}_2\text{SnNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 445.0408 ; found: 445.0410 . The optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiralcel OJ-3R, $3\text{ }\mu\text{m}$, 4.6 mm, methanol/water 75:25, $0.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 298 K , 55 min, UV 230 nm): 46.18 min (major) and 44.21 min (minor) (Figure S30).

Experimental

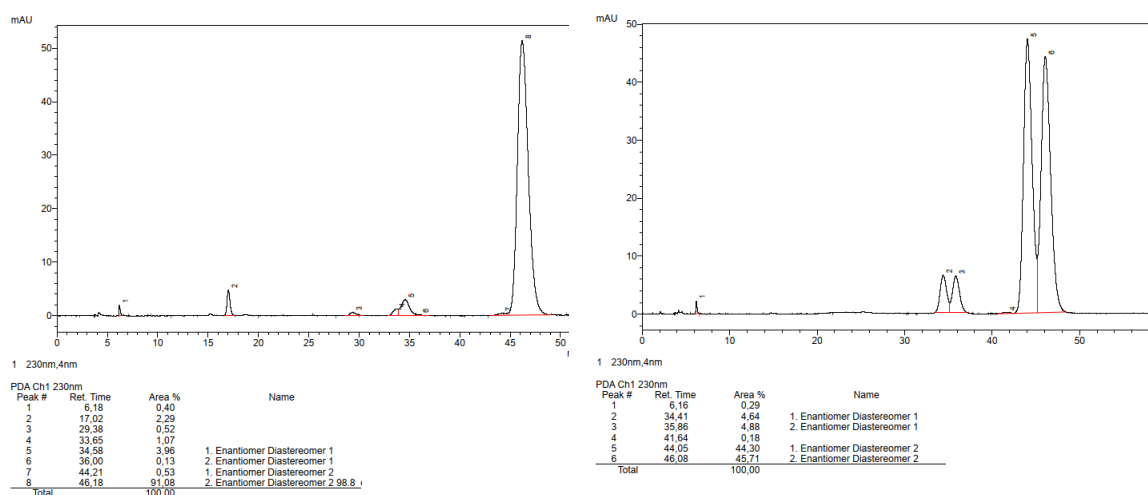


Figure S30: HPLC traces of **134** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-135: Colorless solid (40 mg, 0.08 mmol, 58 %, *trans:cis* = 20:1 ($^1\text{H-NMR}$), 99 %

ee). $[\alpha]_D^{20} = -65.8^\circ$ ($c = 0.9$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.67$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.17 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 3.89 – 3.66 (m, 2H), 2.41 – 2.33 (m, 1H), 2.00 – 1.92 (m, 1H), 1.33 (s, 12H), 1.20 (dd, $J = 7.5, 5.0$ Hz, 1H), 0.93 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.20 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.7, 141.4, 134.6, 127.9, 83.8, 60.5, 28.7, 25.0, 25.0, 22.7, 14.3, 14.2, -9.5$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.9$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2978, 1714, 1611, 1359, 1270, 1145, 1092, 860, 769, 658, 531$ cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{SnBNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 503.1386; found: 503.1385. The optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiracel OJ-3R, $3\ \mu\text{m}$, 4.6 mm, acetonitrile/water 60:40, $0.5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 298 K, 25 min, UV 240 nm): 18.11 min (major) and 22.90 min (minor) (Figure S31).

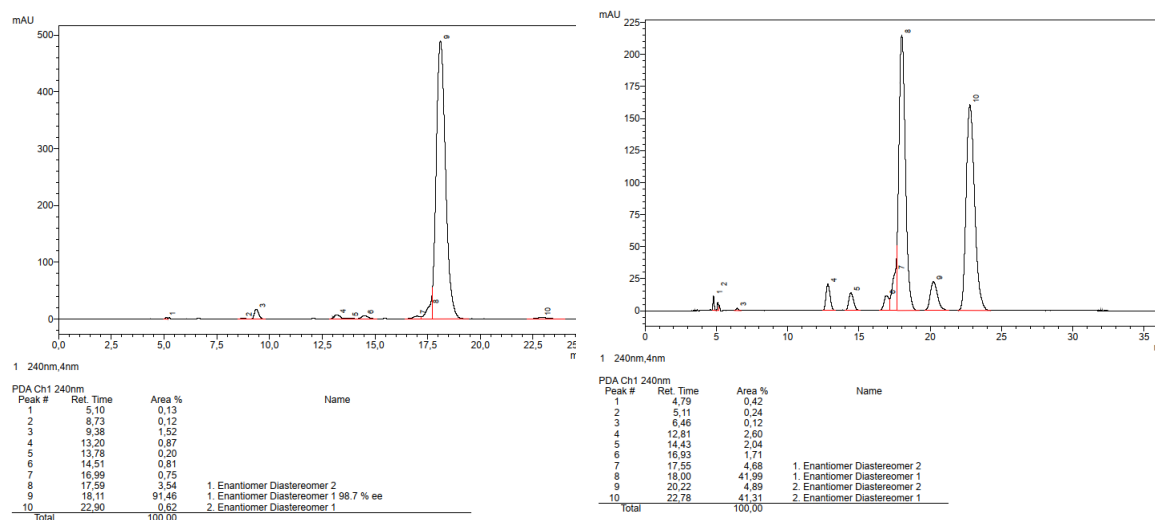
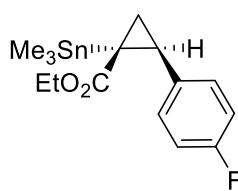


Figure S31: HPLC traces of **135** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-136: Colorless liquid (61 mg, 0.16 mmol, 62 %, *trans:cis* = 21:1 ($^1\text{H-NMR}$), 99 %



ee). $[\alpha]_D^{20} = -85.1^\circ$ ($c = 1.0$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.19 - 7.10$ (m, 2H), 7.00 – 6.87 (m, 2H), 3.87 – 3.69 (m, 2H), 2.45 – 2.30 (m, 1H), 1.96 – 1.86 (m, 1H), 1.25 – 1.13 (m, 1H), 0.93 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.20 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.75$, 161.71 (d, $J = 244.2$ Hz), 133.58 (d, $J = 3.3$ Hz), 130.14 (d, $J = 8.0$ Hz), 114.82 (d, $J = 21.2$ Hz), 60.48, 27.76, –9.53 ppm; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3): $\delta = -116.7$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.1$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2980$, 2912, 1712, 1511, 1281, 1224, 1164, 1117, 842, 769, 531 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FO}_2\text{SnNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 395.0440; found: 395.0442. The optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiracel OJ-3R, 3 μm , 4.6 mm, methanol/water 90:10, 0.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 298 K, 15 min, UV 220 nm): 7.00 min (major) and 10.46 min (minor) (Figure S32).

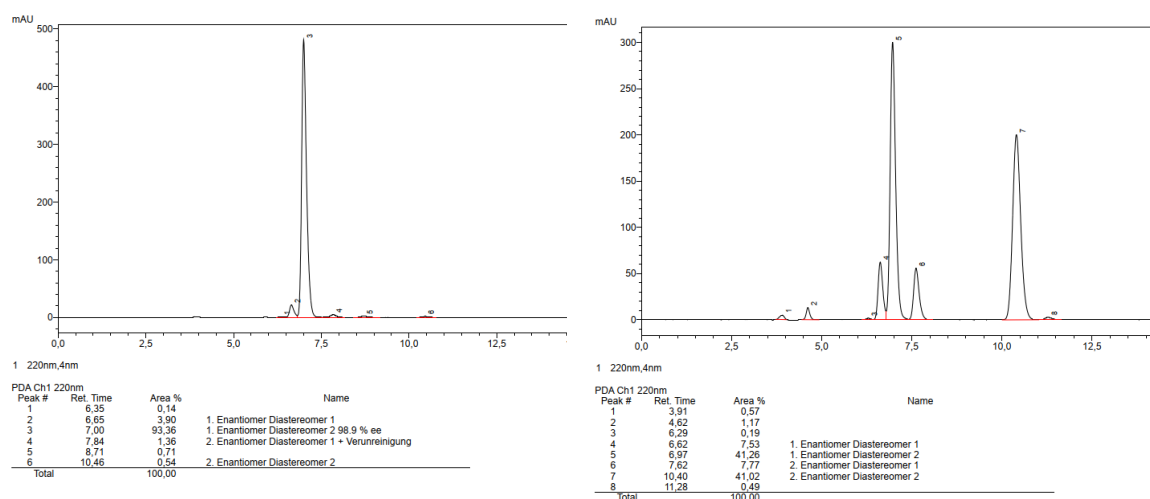
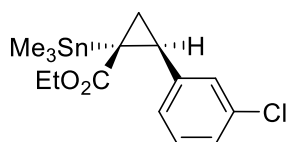


Figure S32: HPLC traces of **136** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-*trans*-137: Colorless oil (66 mg, 0.17 mmol, 73 %, *trans:cis* = 28:1 ($^1\text{H-NMR}$),



97 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -80.6^\circ$ ($c = 1.0$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.21 - 7.12$ (m, 3H), 7.06 – 7.03 (m, 1H), 3.81 (q, $J = 7.1$, 2H), 2.72 – 2.15 (m, 1H), 1.92 (dd, $J = 6.1$, 5.2 Hz, 1H), 1.20 (dd, $J = 7.5$, 5.2 Hz, 1H), 0.94 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.21 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.6$, 140.3, 133.8, 129.3, 128.9, 126.7, 126.7, 60.6, 28.0, 22.5, 14.3, 14.2, –9.5 ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.7$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2980$, 1712, 1597, 1476, 1285, 1206, 1169, 1117, 76, 694, 531 cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{SnClNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 411.0144; found: 411.0141. The optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiracel OJ-3R, 3 μm ,

4.6 mm, acetonitrile/water 60:40, 0.5 mL·min⁻¹, 298 K, 20 min, UV 220 nm): 13.67 min (major) and 14.76 min (minor) (Figure S33).

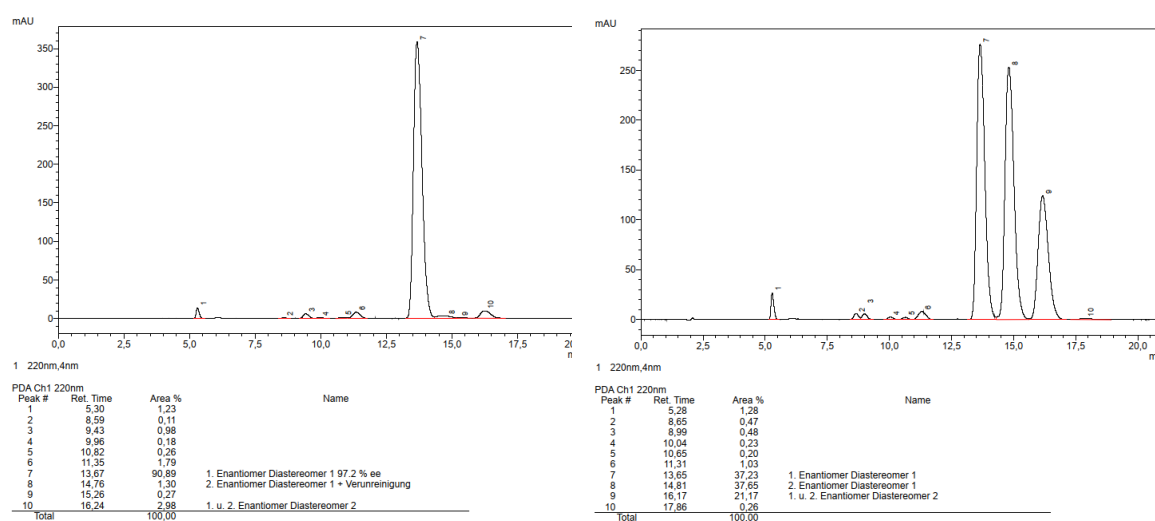
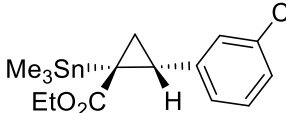


Figure S33: HPLC traces of *trans*-137 (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-*cis*-137: Prepared according to general procedure **C** with complex **180**:


 Colorless oil (66 mg, 0.17 mmol, 73 %, *trans*:*cis* = 1:5 (¹H-NMR), 92 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +31.2^\circ$ (*c* = 0.80, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 – 6.97 (m, 4H), 5.00 – 3.67 (m, 2H), 2.71 (dd, *J* = 8.8, 6.4 Hz, 1H), 1.74 (dd, *J* = 8.8, 4.2 Hz, 1H), 1.39 – 1.13 (m, 4H), -0.15 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 142.2, 134.2, 129.8, 129.7, 127.8, 127.2, 61.2, 30.3, 21.2, 16.5, 14.4, -8.4 ppm (Carbonyl not detected); ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CDCl₃): δ = 5.4 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2981, 2911, 1712, 1597, 1367, 1238, 1179, 1126, 783, 695, 530 cm⁻¹; HRMS (ESI +): *m/z* calcd. for C₁₅H₂₁O₂SnClNa [M+Na]: 411.0144; found: 411.0143. The optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiracel OJ-3R, 3 μ m, 4.6 mm, acetonitrile/water 60:40, 0.5 mL·min⁻¹, 298 K, 20 min, UV 220 nm): 13.67 min (major) and 14.76 min (minor) (Figure S34).

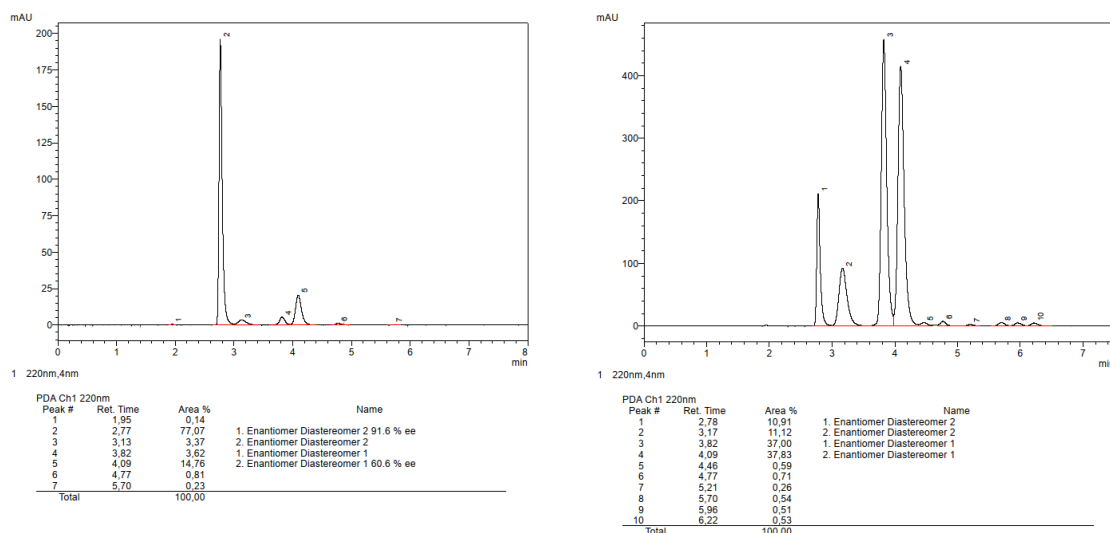


Figure S34: HPLC traces of *cis*-**137** (left) and the corresponding racemate containing both diastereomers.

Cyclopropane-138: Colorless oil (127 mg, 0.33 mmol, 91 % (contains the minor diastereomer), *trans:cis* = 9:1 (¹H-NMR), 99 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +18.0^\circ$ (*c* = 1.0, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 – 7.04 (m, 5H), 3.78 (q, *J* = 7.1, 2H), 2.52 (m, 1H), 1.97 (dd, *J* = 6.5, 4.9 Hz, 1H), 1.22 (dd, *J* = 7.6, 4.9 Hz, 1H), 0.91 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.22 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 173.8, 136.0, 135.8, 129.7, 128.8, 127.6, 126.1, 60.4, 27.1, 20.8, 14.1, 14.0, –9.5 ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CDCl₃): δ = 23.7 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2980, 2912, 1712, 1442, 1365, 1272, 1205, 1173, 1117, 1034, 768, 745, 530 cm⁻¹; HRMS (ESI +): *m/z* calcd. for C₁₅H₂₁O₂SnClNa [M+Na]:411.0144; found: 411.0144. The optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiracel OJ-3R, 3 μ m, 4.6 mm, acetonitrile/water 50:50, 1.0 mL·min⁻¹, 298 K, 25 min, UV 220 nm): 17.55 min (major) and 21.67 min (minor) (Figure S35).

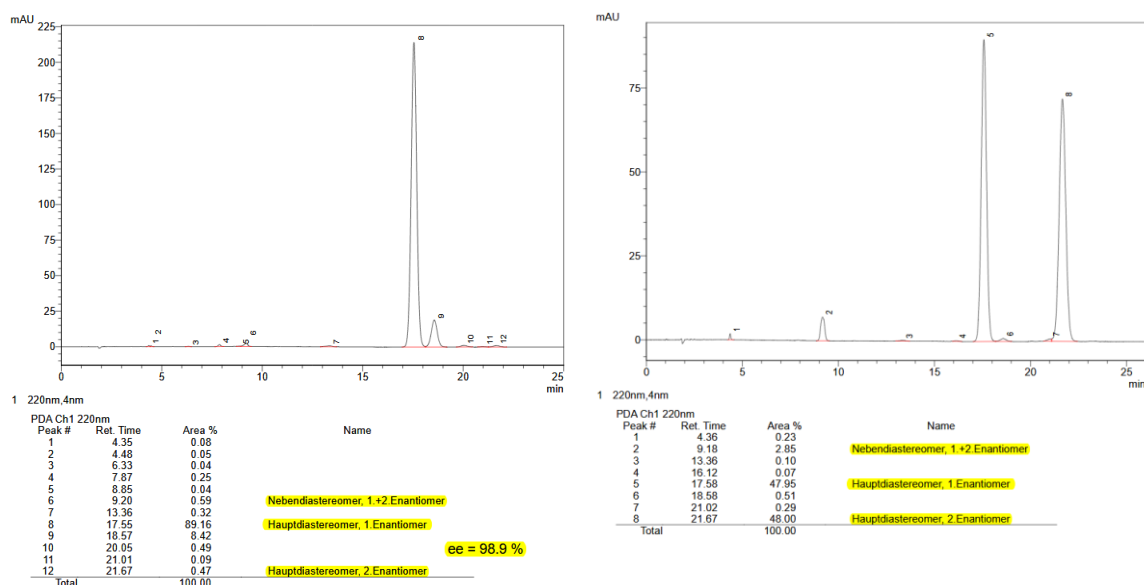
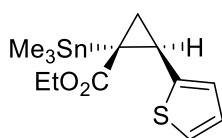


Figure S35: HPLC traces of **138** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-139: Colorless oil (48 mg, 0.13 mmol, 49 %, *trans:cis* = 30:1 (¹H-NMR), 98 %



ee). $[\alpha]_D^{20} = -5.3^\circ$ ($c = 1.0$, CHCl_3); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.07$ (dd, $J = 5.1, 1.2$ Hz, 1H), 6.87 (dd, $J = 5.1, 3.5$ Hz, 1H), 6.78 (dt, $J = 3.5, 1.1$ Hz, 1H), 3.87 (m, 2H), 2.43 (ddd, $J = 7.6, 6.0, 1.0$ Hz, 1H), 1.92 (dd, $J = 6.0, 4.9$ Hz,

1H), 1.41 – 1.16 (m, 1H), 1.01 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.20 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.4, 141.8, 126.5, 125.1, 123.6, 60.5, 22.8, 22.6, 15.9, 14.1, -9.7$ ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.7$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2979, 2932, 2909, 1713, 1511, 1283, 1248, 1173, 1112, 1039, 834, 767, 692, 530$ cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{SnBNa}$ [M+Na]: 383.0098; found: 383.0099. The optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiracel OJ-3R, 3 μm , 4.6 mm, methanol/water: 85:15, 0.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 298 K, 30 min, UV 240 nm): 13.00 min (major) and 25.40 min (minor) (Figure S36)

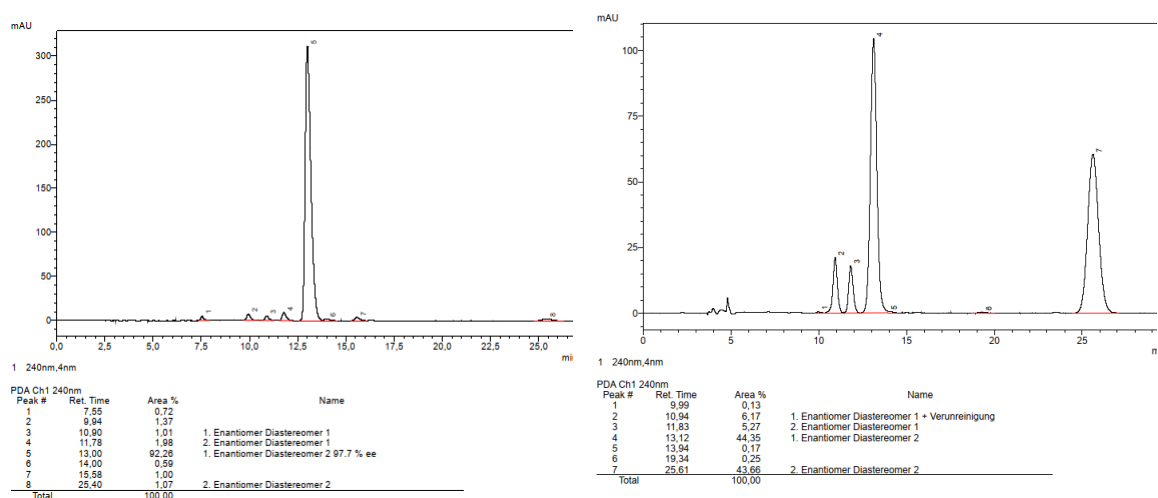
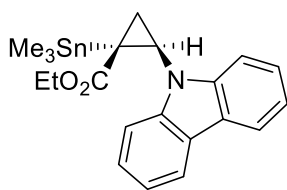


Figure S36: HPLC traces of **139** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-140: Colorless solid (45 mg, 0.12 mmol, *trans:cis* > 50:1 ($^1\text{H-NMR}$), 84 %, 96 %



ee). $[\alpha]_D^{20} = -65.3^\circ$ ($c = 0.90$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.02$ (ddd, $J = 7.8, 1.2, 0.7$ Hz, 2H), 7.64 – 7.51 (m, 2H), 7.49 – 7.35 (m, 2H), 7.20 (ddd, $J = 8.0, 7.2, 1.0$ Hz, 2H), 4.02 – 3.55 (m, 2H), 3.52 – 3.24 (m, 1H), 2.44 (t, $J = 5.0$ Hz, 1H), 1.67 (dd, $J = 6.6, 5.1$ Hz, 1H), 0.79 –

0.67 (m, 3H), 0.35 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.5, 141.5, 125.4, 123.2, 120.2, 119.3, 110.1, 60.9, 35.3, 19.2, 16.8, 13.5, -9.5$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.6$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2979, 1718, 1689, 1480, 1456, 1367, 1333, 1316, 1278, 1233, 1181, 1117, 749, 723, 531$ cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{SnNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 466.0799; found: 466.0802. The optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiracel OJ-3R, 3 μm , 4.6 mm, methanol/water 90:10, 0.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 298 K, 30 min, UV 235 nm): 15.55 min (major) and 25.59 min (minor) (Figure S37).

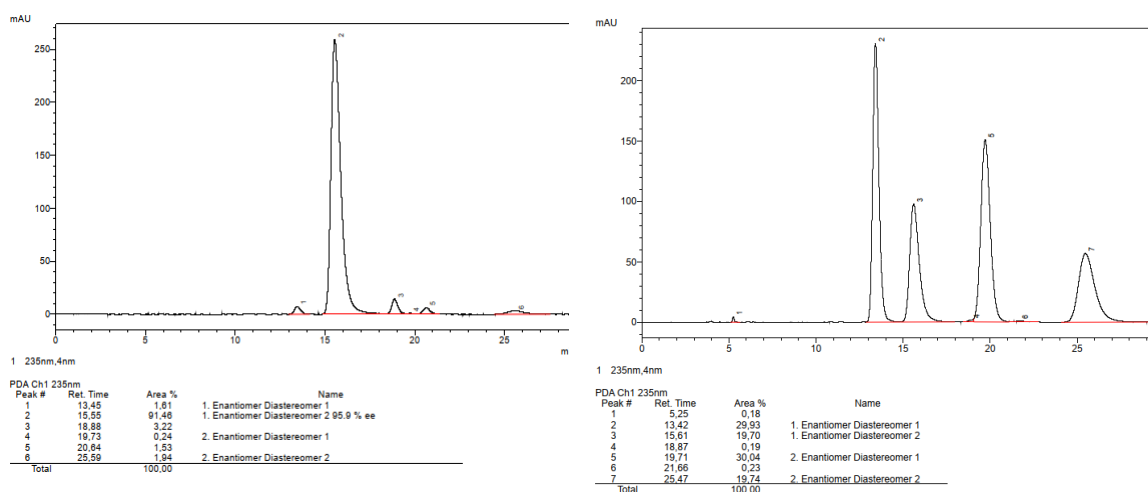
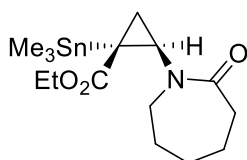


Figure S37: HPLC traces of **140** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-141: Colorless oil (45mg, 0.12 mmol, 54 %, *trans:cis* >20:1, 87 % *ee*). $^1\text{H-NMR}$



(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.02$ (ddq, $J = 41.6, 10.7, 7.1$ Hz, 2H), 3.56 – 3.32 (m, 2H), 3.06 – 2.92 (m, 1H), 2.44 (ddd, $J = 6.7, 4.0, 1.5$ Hz, 2H), 1.90 – 1.42 (m, 7H), 1.22 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.09 (m, 1H), 0.17 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 177.7, 173.6, 60.9, 51.4, 42.9, 37.8, 30.3, 28.1,$

23.4, 21.5, 16.6, 14.4, -9.5 ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.6$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2978, 2927, 2857, 1710, 1656, 1438, 1365, 1284, 1206, 1175, 1114, 770, 534$ cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{SnNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 412.0905; found: 412.0905. The optical purity was determined by chiral GC (IVADEX-5/PS086 0.25/0,15df G/627, 0.30 bar H_2 , FID): 99.98 min (major) and 93.77 min (minor) (Figure S38).

Experimental

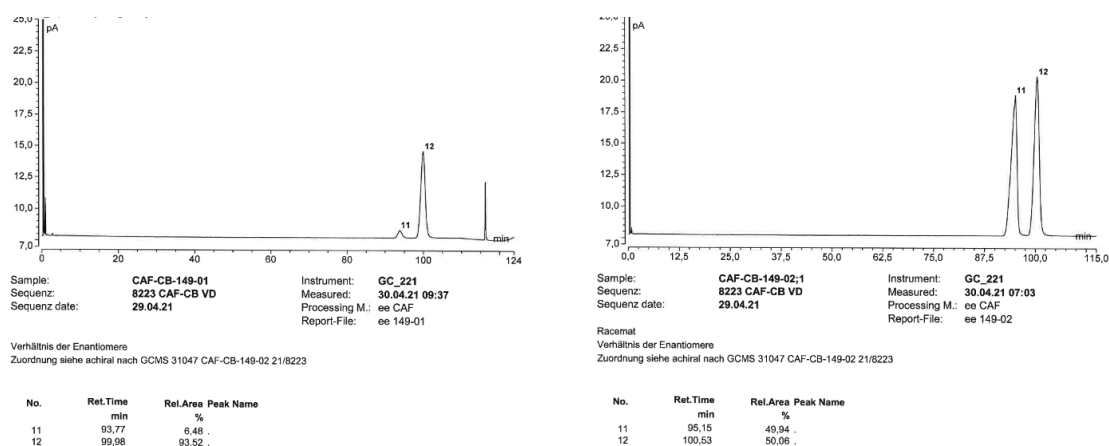
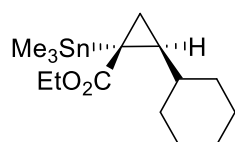


Figure S38: GC traces of **141** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-142: Colorless liquid (34 mg, 0.10 mmol, 35 %, *trans:cis* > 10:1, 97 % *ee*). $[\alpha]_D^{20}$



$= -12.8^\circ$ ($c = 1.3$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 44.08$ (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.88 – 1.51 (m, 5H), 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.23 – 0.93 (m, 7H), 0.89 – 0.73 (m, 2H), 0.08 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.9, 60.5, 37.8, 33.4, 32.0, 26.6, 26.2, 26.1, 16.6, 14.6, 14.5, -9.7$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.5$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2980, 2923, 2851, 1712, 1448, 1277, 1181, 1124, 1107, 767, 530$ cm^{-1} ; HRMS (ESI +): m/z calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{SnNa}$ [$M+\text{Na}$]: 383.10035; found: 383.10045. The optical purity was determined by chiral GC (IVADEX-5/PS086 0.25/0,15df G/627, 0.30 bar H_2 , FID): 32.07 min (major) and 30.28 min (minor) (Figure S39).

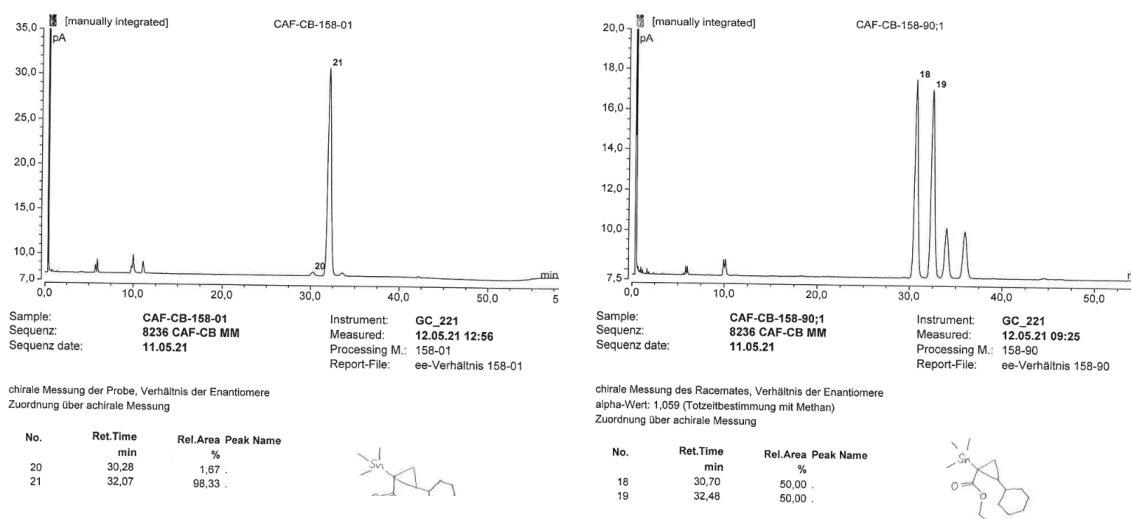
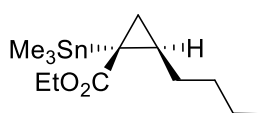


Figure S39: GC traces of **142** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-143: Colorless liquid (122 mg, 0.37 mmol, 79 %, *trans:cis* > 20:1, 96 % *ee*).



$[\alpha]_D^{20} = -13.7^\circ$ ($c = 0.60$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.63 - 3.49$ (m, 2H), 1.48 – 1.27 (m, 6H), 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.18 – 1.03 (m, 2H), 0.92 – 0.78 (m, 4H), 0.09 (s, 9H).ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.7, 60.5, 31.9, 28.8, 28.8, 25.1, 22.6, 16.9, 15.6, 14.6, 14.2, -9.7$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.7$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2958, 2925, 2858, 1713, 1279, 1181, 1120, 767, 529$ cm^{-1} ; HRMS (GC-Cl): m/z calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Sn}$ [M-H]: 333.0870; found: 333.0876. The optical purity was determined by chiral GC (G-TA 0.25/df ; G/448, 0.60 bar H_2 , FID): 290.40 min (major) and 278.87 min (minor) (Figure S40).

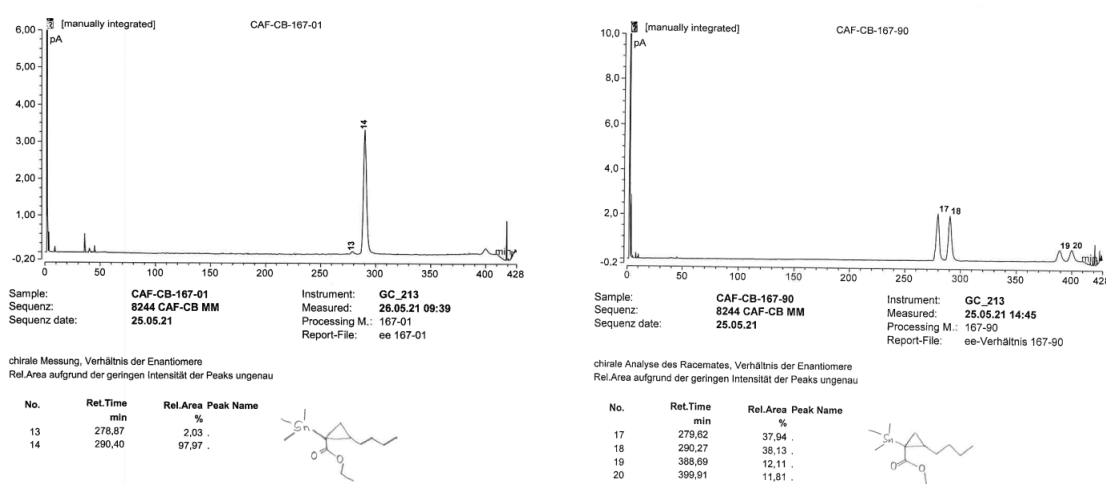
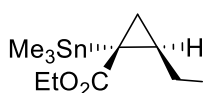


Figure S40: HPLC traces of **143** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-144: Colorless oil (59 mg, 0.16 mmol, 75 % (contains the minor diastereomer),



trans:cis = 9:1 ($^1\text{H-NMR}$), 96 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -33.4^\circ$ ($c = 1.2$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.37 - 3.58$ (m, 2H), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.16 – 0.99 (m, 2H), 0.98 – 0.77 (m, 2H), 0.61 – 0.51 (m, 1H), 0.09 (s, 9H), 0.02 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.7, 60.5, 20.9, 17.7, 17.3, 15.9, 14.6, -1.4, -9.7$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.8$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2980, 2955, 2905, 1712, 1282, 1248, 1177, 1127, 840, 766, 529$ cm^{-1} ; HRMS (GC-Cl): m/z calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{SnSi}$ [M+H]: 365.0953; found: 365.0952. The optical purity was determined by 2D-HPLC: 1st dimension: 50 mm YMC-Triart PFP, 3.0 mm, methanol/water 70:30, 0.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 308 K, UV 210 nm: 4.88-4.96 min; 2nd dimension: 150 mm Chiralpak IG-3, 3 μm , 4.6 mm, methanol/water 70:30, 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 298 K, UV 210 nm: 22.64 min (major) and 21.75 min (minor) (Figure S41).

Experimental

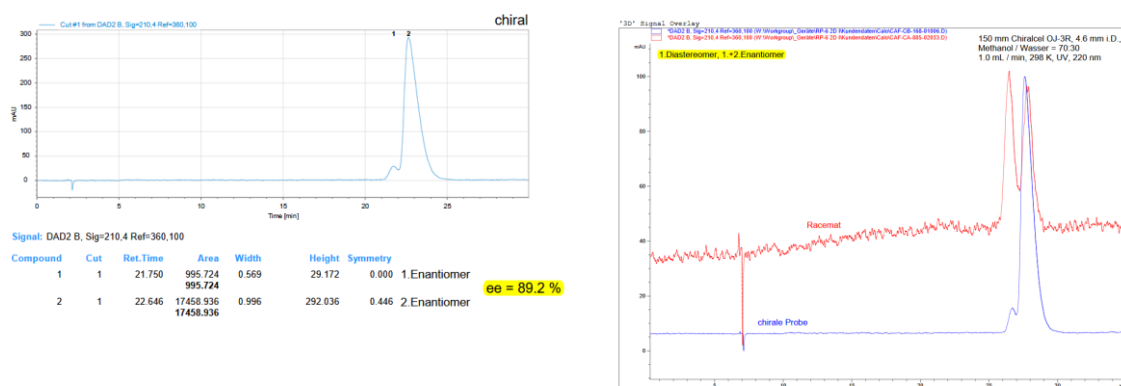


Figure S41: HPLC traces of **144** (left) and an overlay of the sample with the corresponding racemate.

Cyclopropane-145: Colorless liquid (63 mg, 0.29 mmol, 63 %, *trans:cis* = 15:1 ($^1\text{H-NMR}$), 91 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -1.9^\circ$ ($c = 1.3$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.86 - 6.76$ (m, 5H), 4.19 – 3.95 (m, 2H), 2.78 (dd, $J = 6.7, 2.8$ Hz, 2H), 1.47 – 1.27 (m, 2H), 1.28 – 1.15 (m, 3H), 1.00 – 0.91 (m, 1H), 0.07 (s, 9H).ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.5, 141.7, 128.5, 128.4, 126.1, 60.7, 35.0, 25.8, 17.1, 16.0, 14.5, -9.7$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.7$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2981, 2909, 1709, 1477, 1454, 1280, 1179, 1107, 768, 698, 530$ cm^{-1} ; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{SnNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: 391.0690; found: 391.0690. The optical purity was determined by chiral GC (IVADEX-5/PS086 0.25/0,15df G/627, 0.30 bar H_2 , FID): 454.82 min (major) and 422.22 min (minor) (Figure S42).

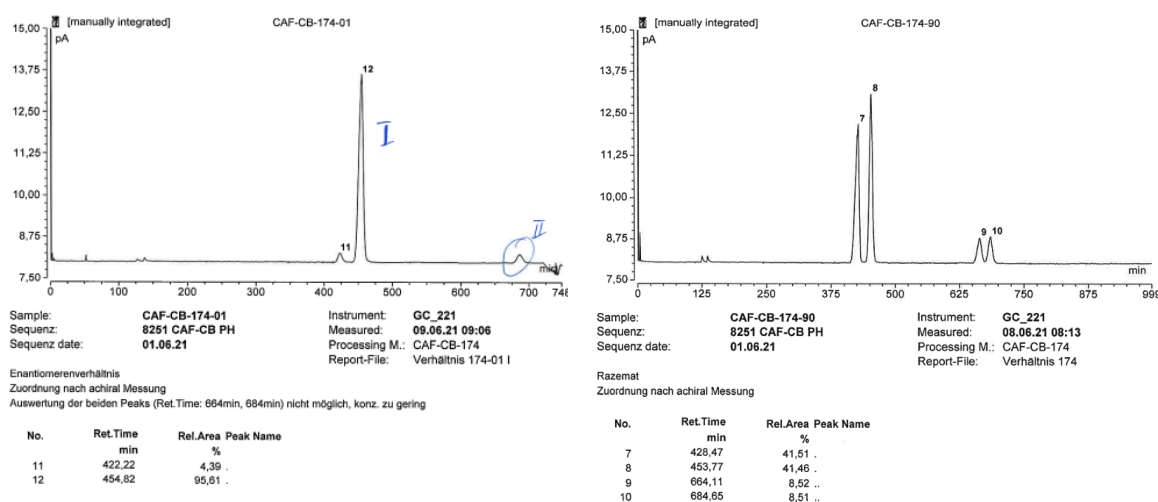


Figure S42: GC traces of **145** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-146: Colorless oil (60 mg, 0.17 mmol, 56 %, *trans:cis* > 20:1, 89 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +9.3^\circ$ ($c = 1.0$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.34$ (dd, $J = 11.7, 6.3$ Hz, 1H), 4.18 – 4.07 (m, 2H), 4.02 (dd, $J = 11.7, 8.4$ Hz, 1H), 2.02 (s,

3H), 1.58 – 1.42 (m, 1H), 1.41 – 1.28 (m, 1H), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.94 (dd, $J = 7.8, 4.7$ Hz, 1H), 0.12 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.7, 170.9, 64.5, 60.8, 22.4, 20.9, 15.7, 14.4, 14.3, -9.8$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.1$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2982, 1739, 1711, 1368, 1282, 1235, 1186, 1124, 1028, 771, 531$ cm^{-1} ; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{SnNa}$ [$\text{M}+\text{Na}$]: 373.0432; found: 373.0435. The optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiracel IC-3, 3 μm , 4.6 mm, n-heptane/2-propanol 90:10, 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 298 K, 15 min, UV 205 nm): 8.20 min (major) and 9.48 min (minor) (Figure S43).

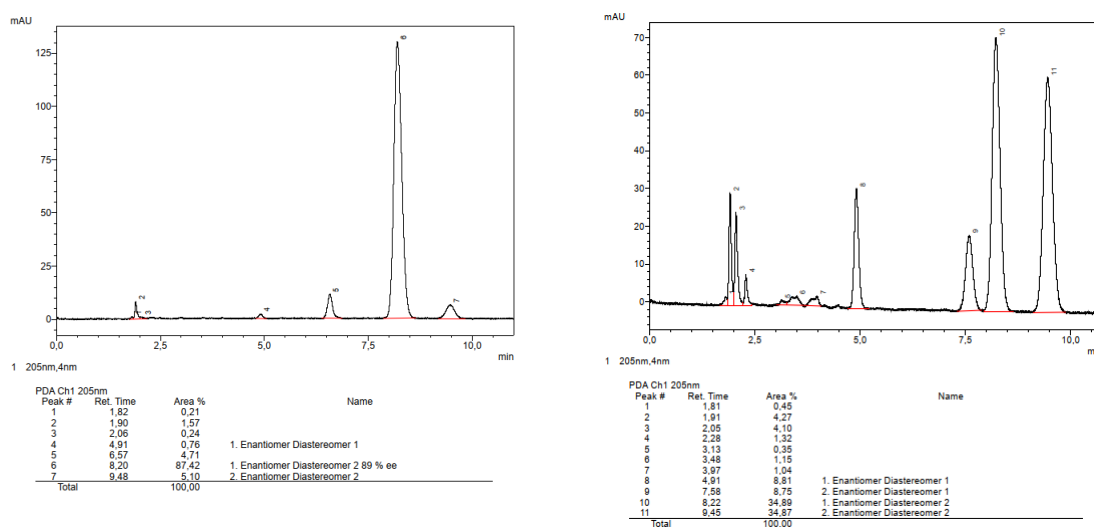


Figure S43: GC traces of **146** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-147: Colorless oil (73 mg, 0.19 mmol, 56 %, *trans:cis* = 3:1 (^1H -NMR), 91 % *ee*).

$[\alpha]_D^{20} = -156.4^\circ$ ($c = 1.0, \text{CHCl}_3$). ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40 - 7.31$ (m, 2H), 7.25 – 7.20 (m, 3H), 4.16 (qd, $J = 7.1, 2.6$ Hz, 2H), 1.87 – 1.72 (m, 2H), 1.25 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.13 (dd, $J = 7.5, 4.3$ Hz, 1H), 0.18 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.7, 131.8, 128.3, 127.7, 123.8, 89.2, 61.0, 21.1, 17.7, 14.7, 12.4, -9.5$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.9$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2981, 2907, 1716, 1491, 1281, 1171, 1118, 756, 692, 533$ cm^{-1} ; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Sn}$ [$\text{M}+\text{H}$]: 379.0714; found: 379.0717. The optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiracel OZ-3R, 3 μm , 4.6 mm, acetonitrile/water 55:45, 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 298 K, 25 min, UV 220 nm): 10.95 min (major) and 15.65 min (minor) (Figure S44).

Experimental

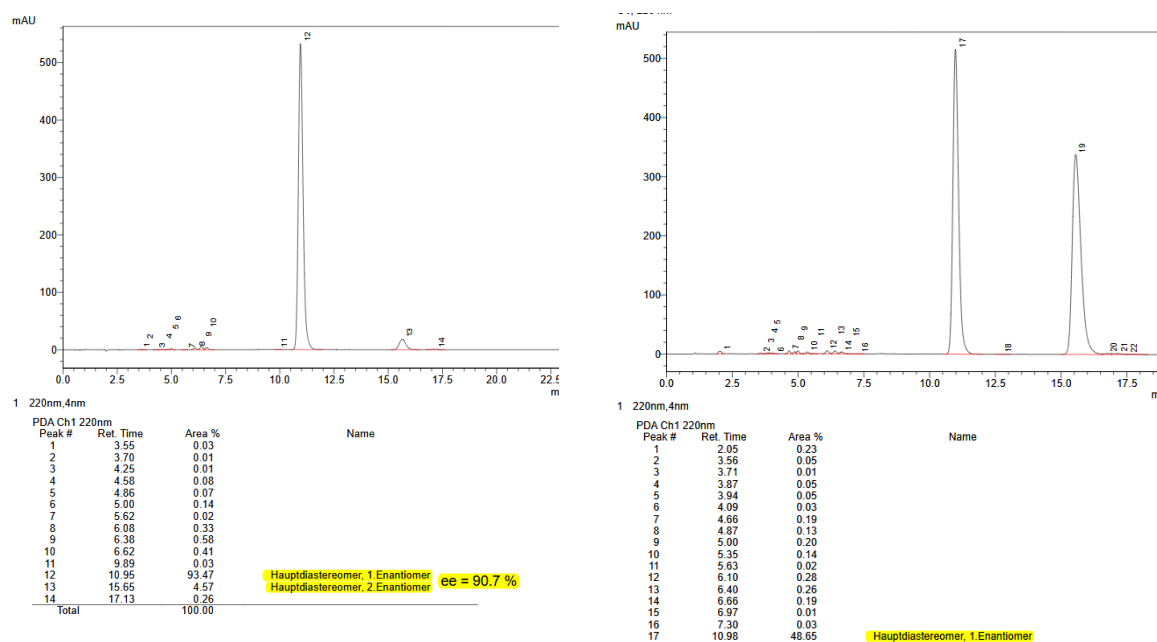
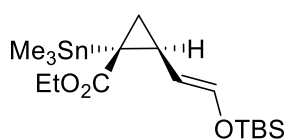


Figure S44: HPLC traces of **147** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-148: Colorless oil (94 mg, 0.17 mmol, 79 % (contains the minor diastereomer),



trans:cis = 6:1 (¹H-NMR), 98 % *ee*. $[\alpha]_D^{20} = +9.9^\circ$ (*c* = 0.9, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.38 (dd, *J* = 12.0, 0.5 Hz, 1H), 4.88 (dd, *J* = 12.0, 9.2 Hz, 1H), 4.37 – 3.88 (m, 2H), 1.86 – 1.59 (m, 1H), 1.46 – 1.33

(m, 1H), 1.30 – 1.18 (m, 3H), 0.99 (dd, *J* = 7.7, 4.6 Hz, 1H), 0.90 (s, 9H), 0.14 – 0.11 (m, 6H), 0.11 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 174.9, 141.7, 110.0, 60.7, 25.8, 25.8, 23.3, 16.4, 14.6, –5.1, –9.7 ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CDCl₃): δ = 20.6 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2957, 2930, 2859, 1713, 1657, 1278, 1257, 1159, 1115, 836, 781, 530 cm⁻¹; HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd. for C₁₇H₃₅O₃SnSi [M+H]: 435.1371; found: 435.1372. The optical purity was determined by 2D-HPLC: 1st dimension: 50 mm Eclipse Plus C18, 4.6 mm, acetonitrile/water 85:15, 1.0 mL·min⁻¹, 308 K, UV 220 nm: 4.67-4.71 min; 2nd dimension: 150 mm Chiralpak ID-3, 3 μ m, 4.6 mm, acetonitrile/water 50:50, 1.0 mL·min⁻¹, 298 K, UV 220 nm: 20.99 min (major) and 19.66 min (minor) (Figure S45).

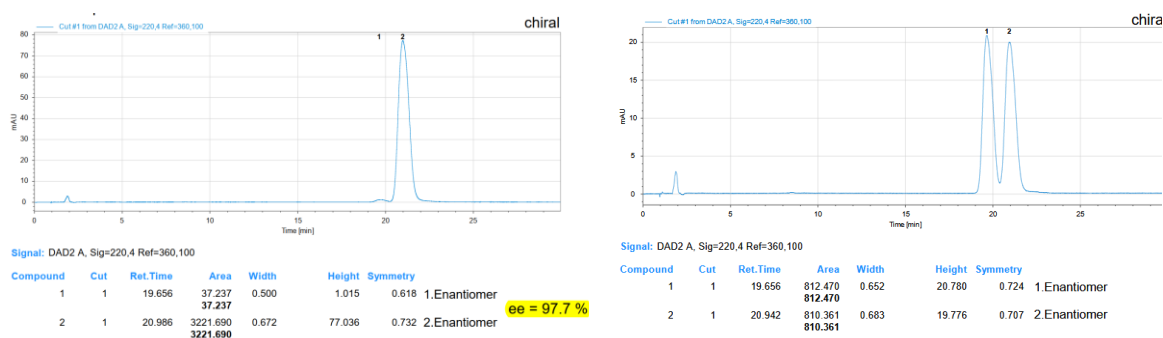
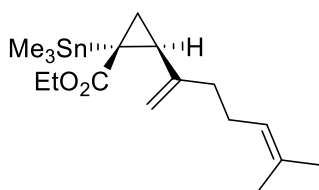


Figure S45: HPLC traces of **148** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-149: Colorless oil (77 mg, 0.20 mmol, 65 % (contains the minor diastereomer),



trans:cis = 6:1 (¹H-NMR), 94 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -51.4^\circ$ (*c* = 1.2, CHCl₃);

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.28 – 4.95 (m, 1H), 4.89 – 4.79 (m, 1H), 4.75 (m, 1H), 4.17 – 3.85 (m, 2H), 2.29 – 1.96 (m, 4H), 1.83 – 1.51 (m, 8H), 1.24 – 1.09 (m, 3H), 0.92 (dd, *J* = 7.2, 4.6 Hz, 1H), 0.14

(s, 9H). ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 174.0, 144.9, 131.7, 124.3, 110.2, 60.5, 37.3,

29.3, 26.7, 25.8, 20.8, 17.9, 14.6, 13.1, –9.6 ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CDCl₃): δ =

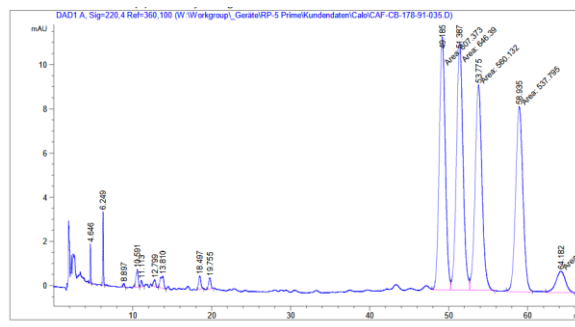
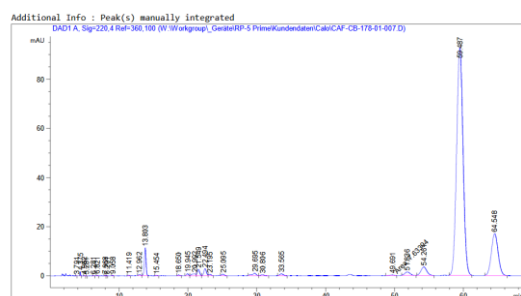
23.5 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2978, 2919, 2862, 1716, 1445, 1281, 1174, 1122, 1095, 768,

531 cm⁻¹; HRMS (ESI⁺): *m/z* calcd. for C₁₇H₃₀O₂SnSi [M+H]: 409.1159; found: 409.1164. The

optical purity was determined by HPLC (150 mm Chiracel IG-3, 3 μ m, 4.6 mm,

acetonitrile/water 45:55, 1.0 mL·min⁻¹, 298 K, 70 min, UV 220 nm): 59.49 min (major) and

54.26 min (minor) (Figure S46).

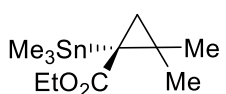


Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	3.791	BB	0.0611	4.16525e-1	8.43428e-2	5.228e-3
2	4.375	BB	0.0733	8.16982	1.72252	0.1024
3	4.962	BB	0.0697	1.14452	1.55090e-1	0.0144
4	5.281	BB	0.0796	4.96416e-1	7.55611e-1	6.231e-3
5	6.281	BB	0.0881	1.19415	1.67585e-1	0.0150
6	6.821	BB	0.1064	1.50154	1.71118e-1	0.0188
7	7.968	BV	0.0967	1.62877	2.21647e-1	0.0204
8	8.261	BV	0.0951	8.95490e-1	1.13460e-1	0.0112
9	9.058	BB	0.1215	1.78071	1.79879e-1	0.0224
10	11.419	BV	0.1436	3.41412	2.83367e-1	0.0429
11	12.962	BV	0.2487	7.82982	3.85846e-1	0.0983
12	13.803	BV	0.2482	184.64938	11.32522	2.3177
13	15.454	BB	0.2173	4.25448	2.34959e-1	0.0534
14	18.650	BB	0.2462	6.13915	3.81963e-1	0.0771
15	19.945	BV	0.2480	17.03695	8.11224e-1	0.2138
16	20.992	VV	0.4901	32.25633	7.78949e-1	0.4049
17	21.549	VV	0.2777	58.93935	2.53056	0.7398
18	22.494	VV	0.3833	72.88371	2.84121	0.9148
19	23.195	VV	0.2782	12.83657	5.58479e-1	0.1611
20	25.095	BB	0.2815	14.59138	6.11184e-1	0.1831
21	29.695	BV	0.4821	40.39998	9.83821e-1	0.5071
22	30.806	BV	0.3887	12.21851	3.72473e-1	0.1534
23	33.565	BB	0.4127	25.90187	7.35867e-1	0.3251
24	49.691	MM	0.6679	7.63394	1.99501e-1	0.0958
25	51.836	BB	0.6119	71.79753	1.37389	0.9081
26	54.261	BB	0.6784	198.48270	3.42335	2.4913
27	59.487	BB	0.8120	6010.15527	92.62415	75.4379
28	64.548	BB	0.8884	1168.47400	17.09513	14.6664
Totals :						
			7967.82227	140.35423		

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	4.646	BB	0.0797	9.56016	1.79387	0.3776
2	6.249	BB	0.1013	22.07664	3.33253	0.8721
3	8.897	BB	0.1354	1.99172	1.74124e-1	0.0787
4	10.591	BV	0.2259	15.43251	8.14904e-1	0.6096
5	11.113	VV	0.1673	4.15895	2.97082e-1	0.1643
6	12.799	BB	0.2002	5.24444	3.08674e-1	0.2072
7	13.810	BV	0.3500	16.61563	5.63532e-1	0.6563
8	18.497	BB	0.2380	12.32661	6.12059e-1	0.4869
9	19.755	BB	0.2313	10.17350	5.17694e-1	0.4019
10	49.185	MF	0.8845	607.37256	11.44472	23.9923
11	51.387	MF	0.9625	646.39032	11.19315	25.5335
12	53.775	FM	1.0039	560.13184	9.29914	22.1262
13	58.935	MM	1.0671	537.79547	8.39984	21.2439
14	64.182	MM	1.3967	82.26324	9.81629e-1	3.2495
Totals :						
			2531.53359	49.73296		

Figure S46: HPLC traces of **149** (left) and the corresponding racemate containing both diastereomers.

Cyclopropane-150: Colorless liquid (33 mg, 0.10 mmol, 60 %, 92 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = -17.7^\circ$ (*c* =



0.3, CHCl₃); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.33 – 3.73 (m, 2H), 1.24 (t, *J* =

7.1 Hz, 3H), 1.22 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 1.16 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.69 (d, *J* = 4.4

Hz, 1H), 0.16 (s, 9H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 175.8, 60.4, 27.5, 27.1, 23.7, 22.9,

22.1, 14.7, –7.9 ppm; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (149 MHz, CDCl₃): δ = 11.3 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu}$ = 2982,

2946, 2923, 2872, 1713, 1213, 1093, 768, 529 cm^{-1} ; HRMS (ESI⁺): m/z calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SnNa}$ [M+Na]: 329.0534; found: 329.0534. The optical purity was determined by chiral GC (BGB-176/BGB-15 0.25/0.25df G/618, 0.60 bar H_2 , FID): 22.69 min (major) and 23.59 min (minor) (Figure S47).

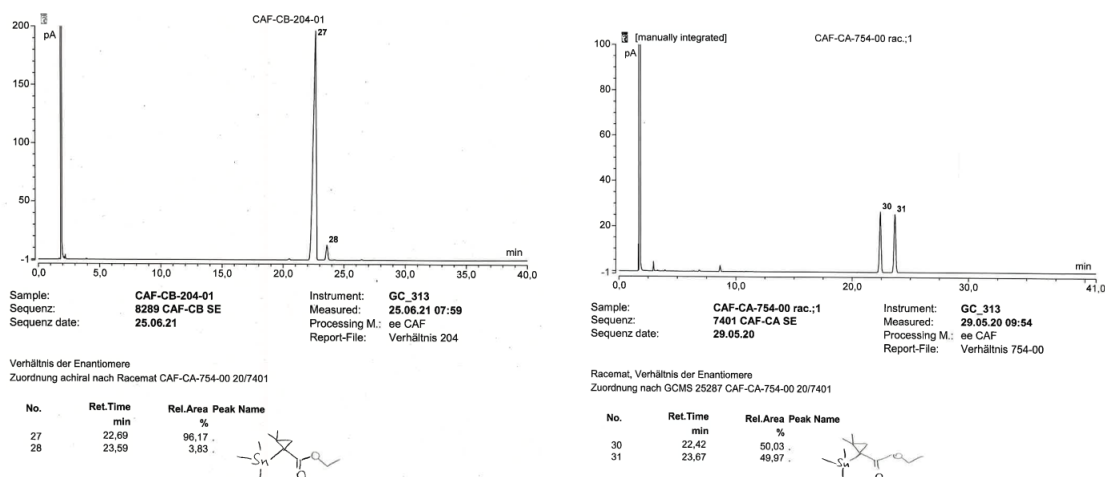


Figure S47: GC traces of **150** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-151: Colorless liquid (40 mg, 0.13 mmol, 70 %, 94 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +21.4^\circ$ ($c = 1.1$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.33 - 3.76$ (m, 2H), 2.58 – 1.75 (m, 6H), 1.45 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.93 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 0.12 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.3, 60.5, 33.1, 31.5, 29.7, 24.4, 23.9, 16.6, 14.6, -8.6$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.0$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2980, 2953, 2925, 1714, 1689, 1222, 1185, 1091, 768, 529$ cm^{-1} ; HRMS (ESI⁺): m/z calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SnNa}$ [M+Na]: 341.0533; found: 341.0533. The optical purity was determined by chiral GC (Hydrodex-gamma-TBDAC-CD 0.25/df G/624, 0.60 bar H_2 , FID): 56.86 min (major) and 53.35 min (minor) (Figure S48).

Experimental

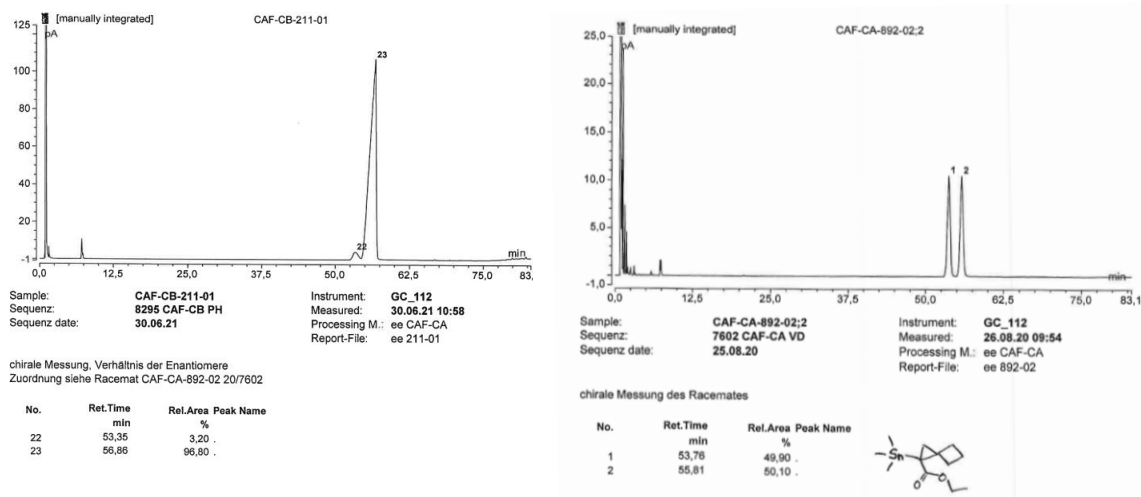


Figure S48: GC traces of **151** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-152: Colorless liquid (39 mg, 0.13 mmol, 62 %, 94 % *ee*). $[\alpha]_D^{20} = +17.1^\circ$ ($c = 1.0$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.08$ (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.07 – 1.43 (m, 8H), 1.42 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 0.14 (s, 9H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.9, 60.4, 36.6, 35.2, 32.6, 26.2, 25.8, 25.7, 23.7, 14.7, -8.2$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.2$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2980, 2955, 2869, 1715, 1214, 1189, 1093, 769, 529$ cm^{-1} ; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{SnNa}$ [M+Na]: 355.0691; found: 355.0692. The optical purity was determined by chiral GC (Hydrodex-gamma-TBDAC-CD 0.25/df G/624, 0.50 bar H_2 , FID): 636.62 min (major) and 582.21 min (minor) (Figure S49).

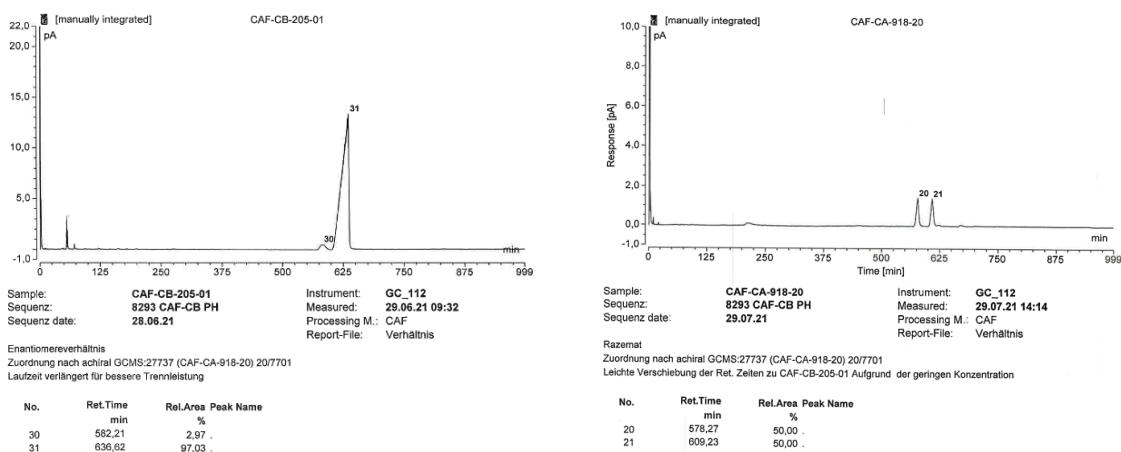


Figure S49: GC traces of **152** (left) and the corresponding racemate.

Cyclopropane-194: A solution of **56** (45 mg, 0.16 mmol) in pentane (5.0 mL) was added dropwise over 6 h to a mixture of diphenylethylene (0.1 mL, 0.56 mmol) and catalyst **191** (2 mg, 0.0017 mmol) in pentane (5.0 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 6 h and then concentrated *in vacuo*. The residue was purified by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate, 19:1) to give the title compound as colorless oil (40 mg, 0.09 mmol, 58 %). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.63 – 7.50 (m, 4H), 7.45 – 7.17 (m, 6H), 4.09 – 3.92 (m, 2H), 2.38 (d, J = 4.5 Hz, 1H), 1.72 (d, J = 4.5 Hz, 1H), 1.19 (t, J = 7.1 Hz, 3zH), 0.00 (s, 9H). ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (151MHz, CDCl_3): δ = 174.3, 145.2, 143.0, 129.5, 129.1, 128.6, 128.3, 127.0, 126.7, 60.7, 43.0, 29.3, 20.3, 14.3, -8.5 ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149 MHz, CDCl_3): δ = 9.00 ppm. The optical purity was determined by chiral GC (Hydrodex-gamma-TBDAC-CD 0.25/df G/624, 0.50 bar H_2 , FID): 636.62 min (major) and 582.21 min (minor) (Figure S50).

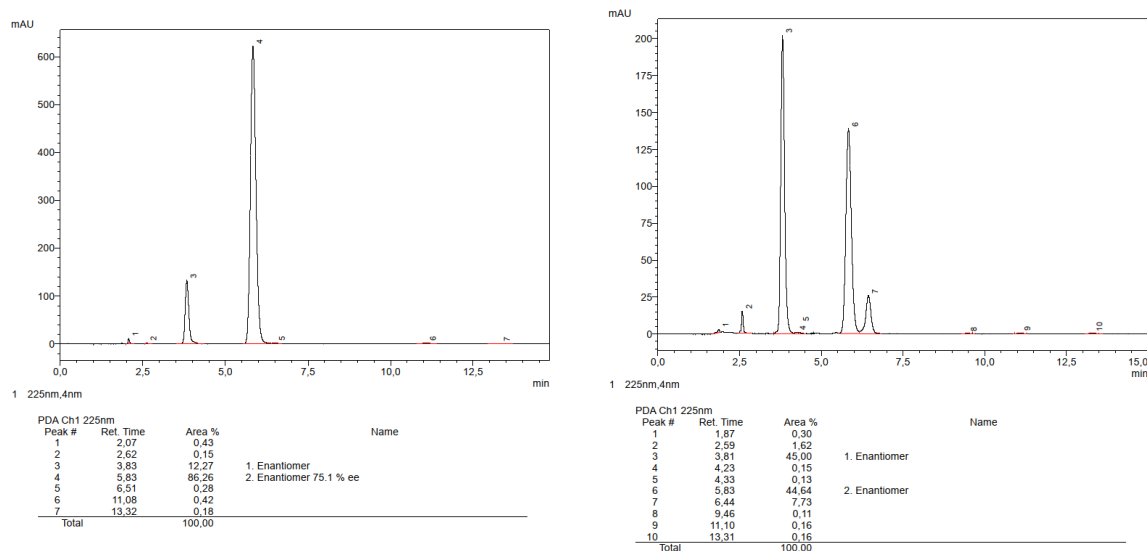
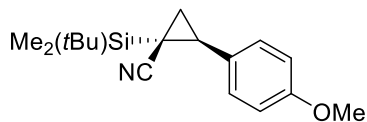


Figure S50: HPLC traces of **194** (left) and the corresponding racemate.

2-(4-methoxyphenyl)-1-(trimethylsilyl)cyclopropyl nitrile (202): A solution of **199** (222 mg, 1.60 mmol, 1.0 eq) in CH_2Cl_2 (10.0 mL) was added dropwise to a mixture of *p*-methoxystyrene (0.43 mL, 3.20 mmol) and $\text{Rh}_2(\text{esp})_2$ (**205**) (12.1 mg, 0.016 mmol, 0.01 eq) in CH_2Cl_2 (10.0 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h and then concentrated *in vacuo*. The residue was purified by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate 9:1) to give the title compound as colorless oil in form of a mixture of two diastereomers (4:1 ($^1\text{H-NMR}$)). Only the major diastereomer (*trans*-diastereomer, 134 mg, 0.55 mmol, 34 %) was isolated and the stereochemistry was assigned via ^1H - ^1H -NOESY. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.18 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.33 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 1.69 (dd, J = 6.5 Hz,

$J = 5.1$ Hz, 1H), 1.36 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 5.1$ Hz, 1H), 0.22 (s, 9H) ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $C_{14}H_{19}NOSiNa$ [$M+Na$]: 268.1128; found: 269.1126.

2-(4-methoxyphenyl)-1-(*tert*-butyldimethylsilyl)cyclopropyl nitrile (203): Prepared

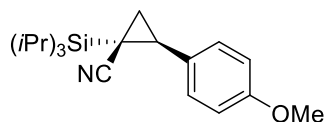


analogously. Mixture of two diastereomers (6:1 (1H -NMR)).

Only the major diastereomer (*trans*-diastereomer, 40 mg, 0.14 mmol, 50 %) was isolated and the stereochemistry was

assigned via 1H - 1H -NOESY. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.23 - 7.14$ (m, 2H), 6.93 - 6.85 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.42 - 2.34 (m, 1H), 1.69 (dd, $J = 6.6, 5.0$ Hz, 1H), 1.42 - 1.31 (m, 1H), 1.07 (s, 9H), 0.14 (s, 3H), 0.08 (s, 3H) ppm; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 159.1, 129.2, 127.8, 122.7, 114.2, 77.5, 77.2, 76.8, 55.4, 27.1, 18.5, 17.1, 4.5, -7.3, -7.7$ ppm; HRMS (ESI+): m/z calcd. for $C_{14}H_{19}NOSiNa$ [$M+Na$]: 268.1128; found: 269.1126.

2-(4-methoxyphenyl)-1-(tri-*iso*-propylsilyl)cyclopropyl nitrile (204): Prepared



analogously. (78 mg, 0.24 mmol, 67 %) 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

$\delta = 7.21$ (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.95 - 6.83 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.65 - 2.46 (m, 1H), 1.75 (dd, $J = 6.6, 5.1$ Hz, 1H), 1.59 - 1.54 (m, 1H), 1.35

- 1.25 (m, 3H), 1.23 - 1.13 (m, 18H). ppm; $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 159.0, 129.0, 127.7, 122.8, 114.0, 55.3, 26.9, 18.8, 18.8, 17.5, 11.4, 3.9$ ppm; HRMS (EI): m/z calcd. for $C_{20}H_{31}NOSi$ [$M+$]: 329.2169; found: 329.2167. The optical purity was determined by chiral HPLC (Chiralpak IA-3, 150 mm, 3 μ m, *n*-heptane/2-propanol 95:5, 1.0 mL \cdot min $^{-1}$, 298 K, 11 min, UV 230 nm): 4.12 min (major) and 6.78 min (minor) (Figure S51).

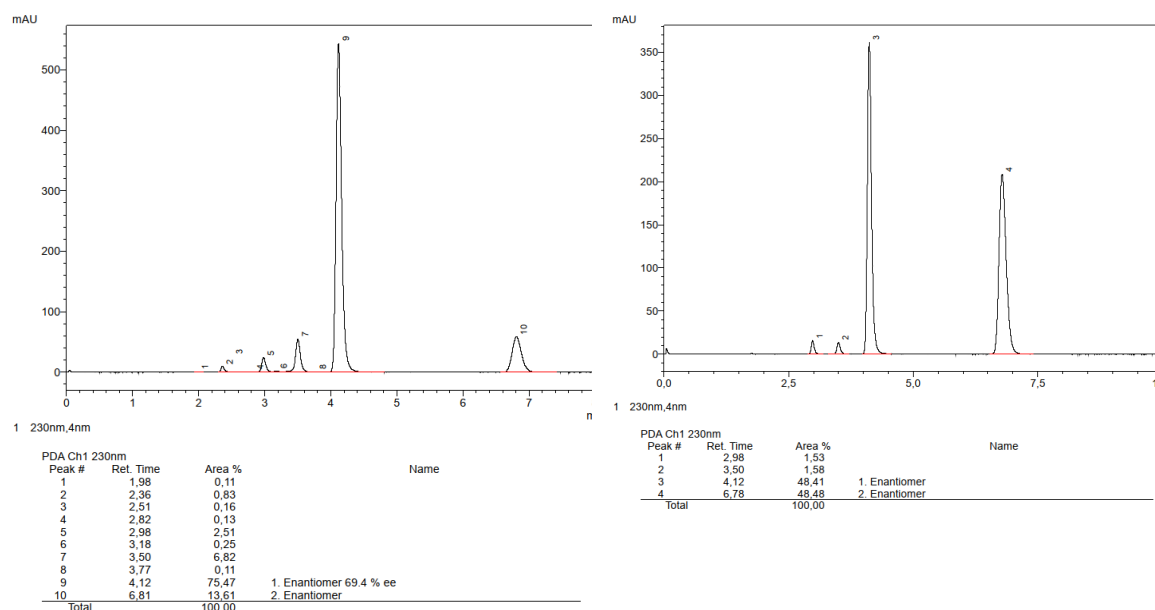
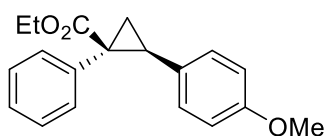


Figure S51: HPLC traces of **204** (left, prepared with catalyst **15**) and the corresponding racemate.

9.6. Follow-Up Modifications of Cyclopropylstannanes

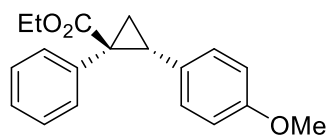
Representative Procedure: Ethyl *cis*-2-(4-methoxyphenyl)-1-(phenyl)cyclopropane-1-carboxylate (*cis*-208):



An oven-dried 10 mL glass vial was charged with Pd(dba)₂ (5 mg, 0.008 mmol), JackiePhos (**210**) (12 mg, 0.016 mmol), KF (9 mg, 0.16 mmol), and CuCl (16 mg, 0.16 mmol). The vial was closed with a septum cap and evacuated. After 15 min the vial was refilled with Ar, followed by two additional vacuum/Ar cycles before THF (1 mL) was added.

Another oven-dried 10 mL glass vial was charged with *trans*-**88** (30 mg, 0.08 mmol), iodobenzene (18 μ L, 0.16 mmol) and THF (1.0 mL) under Ar atmosphere. The resulting solution was transferred via syringe into the vial containing the catalyst-solution and the resulting red-brown reaction mixture was stirred at 60 °C for 18 h. After GC-MS indicated that all stannylcyclopropane had been consumed, the mixture was cooled to room temperature before it was diluted with *tert*-butyl methyl ether (2 mL). The mixture was filtered through a pipette with a glass fibre filter, the filter was washed with additional *tert*-butyl methyl ether (1 mL) and the combined filtrates were concentrated under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate 49:1) to afford the title compound as a yellow oil (17 mg, 73 %). $[\alpha]_D^{20} = -65.5^\circ$ ($c = 1.0 \text{ g}\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl₃). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.60 - 7.46$ (m, 2H), 7.39 - 7.32 (m, 2H), 7.32 - 7.25 (m, 3H), 6.92 - 6.75 (m, 2H), 3.84 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.71 (m, 1H), 2.93 - 2.65 (m, 1H), 2.29 (dd, $J = 7.4, 5.0$ Hz, 1H), 1.58 (dd, $J = 9.0, 5.0$ Hz, 1H), 0.84 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.8, 158.6, 140.6, 130.3, 129.1, 128.5, 128.4, 127.3, 113.6, 60.8, 55.4, 32.5, 18.2, 14.0$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2982, 2933, 2836, 1719, 1613, 1515, 1447, 1302, 1246, 1211, 1180, 1101, 1033, 837, 769, 699, 551 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI+): m/z calcd. for C₁₉H₂₁O₃ [M+H]: 297.1485; found: 297.1490; The analytical data are consistent with those reported in the literature.^[260]

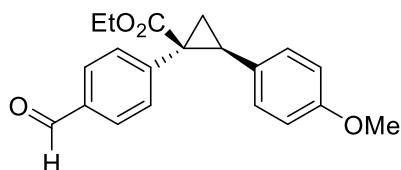
Ethyl *trans*-2-(4-methoxyphenyl)-1-(phenyl)cyclopropane-1-carboxylate (*trans*-208):



Prepared according to the representative procedure from *cis*-**88** (20 mg, 0.05 mmol) as a yellow oil (9 mg, 58 %). $[\alpha]_D^{20} = +12.0^\circ$ ($c = 0.9 \text{ g}\cdot 100 \text{ mL}^{-1}$, CHCl₃). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.16 - 7.10$ (m, 3H), 7.06 - 7.00 (m, 2H), 6.77 - 6.65 (m, 2H), 6.65 - 6.55 (m, 2H), 4.34 - 4.01 (m, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.05 (dd, $J = 9.4, 7.3$ Hz, 1H), 2.11 (dd, $J = 9.4, 4.8$ Hz, 1H), 1.80 (dd, $J = 7.3, 4.9$ Hz, 1H), 1.18 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): 174.0, 158.2, 135.2, 132.1, 129.1, 127.7, 127.0, 125.6, 113.3, 61.3, 55.3, 37.4, 32.6, 20.4, 14.3 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2979, 2932, 1710, 1613, 1515, 1447, 1248, 1173, 1159, 1029, 830, 698, 549 \text{ cm}^{-1}$; HRMS (ESI+): m/z calcd.

for C₁₉H₂₁O₃ [M+H]: 297.1485 ; found: 297.1490; The analytical data are consistent with those reported in the literature.^[260]

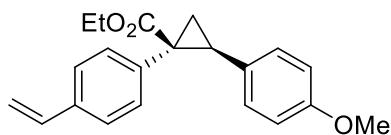
Cyclopropane *cis*-211: Prepared according to the representative procedure from *trans*-**88**



(20 mg, 0.05 mmol) and 4-iodobenzaldehyde (24 mg, 0.1 mmol) as a yellow oil (15 mg, 89 %). $[\alpha]_D^{20} = -108.5^\circ$ (c = 1.0 g·100 mL⁻¹, CDCl₃). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta =$

10.02 (s, 1H), 7.91 – 7.84 (m, 2H), 7.69 – 7.62 (m, 2H), 7.32 – 7.24 (m, 2H), 6.90 – 6.80 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.79 (m, 2H), 2.99 – 2.76 (m, 1H), 2.36 (dd, $J = 7.5, 5.2$ Hz, 1H), 1.62 (dd, $J = 9.1, 5.2$ Hz, 1H), 0.85 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 192.0, 169.9, 158.8, 147.4, 135.4, 130.9, 130.3, 129.6, 128.0, 113.7, 61.1, 38.1, 32.9, 21.2, 18.5, 14.0$ ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2959, 2930, 2837, 1701, 1606, 1515, 1443, 1303, 1246, 1210, 1179, 1100, 1032, 835, 554$ cm⁻¹; HRMS (GC-Cl): m/z calcd. for C₂₀H₂₁O₄ [M+H]: 325.1434; found: 325.1436

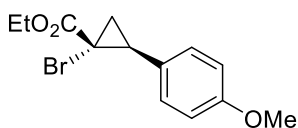
Cyclopropane *cis*-212: Prepared according to the representative procedure from *trans*-**88**



(20 mg, 0.05 mmol) and 4-iodostyrene (24 mg, 0.1 mmol) as a yellow oil (11 mg, 65 %). $[\alpha]_D^{20} = -161.7^\circ$ (c = 1.1 g·100 mL⁻¹, CDCl₃). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.49 -$

7.37 (m, 4H), 7.33 – 7.22 (m, 2H), 6.94 – 6.82 (m, 2H), 6.73 (dd, $J = 17.6, 10.8$ Hz, 1H), 5.76 (dd, $J = 17.6, 1.0$ Hz, 1H), 5.26 (dd, $J = 10.8, 1.0$ Hz, 1H), 3.85 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.77 – 3.62 (m, 1H), 3.11 – 2.58 (m, 1H), 2.29 (dd, $J = 7.4, 5.0$ Hz, 1H), 1.56 (dd, $J = 9.0, 5.0$ Hz, 1H), 0.85 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.7, 158.6, 143.5$ (dba), 140.2 (dba), 136.6, 130.4, 130.3, 129.1, 128.5, 126.2, 125.6, 114.1, 113.6, 60.9, 55.4, 37.9, 32.7, 18.3, 14.0 ppm; IR (film, ATR) $\tilde{\nu} = 2979, 2958, 2931, 1718, 1613, 1513, 1447, 1302, 1245, 1210, 1176, 1098, 1031, 987, 836, 767, 698, 531$ cm⁻¹; HRMS (ESI+): m/z calcd. for C₂₁H₂₃O₃[M+H]: 323.1542; found: 323.1647.

Cyclopropane *trans*-213: An oven-dried 2mL microwave glass vial was charged with CuBr₂



(80 mg, 0.036 mmol) and *trans*-**88** (25 mg, 0.07 mmol). DMSO (1 mL) was added and the vial was closed with a cap. The reaction mixture was stirred at 120 °C for 15 min using a microwave. The reaction

mixture was allowed to cool to ambient temperature before it was diluted with MTBE (2 ml). The resulting suspension was filtered through Celite and the filtrate was concentrated to give the product as a mixture of diastereomers (*trans*:*cis*: up to 9:1, up to 71 % isolated yield). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.15$ (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.80 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.13 – 3.81 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.06 – 2.97 (m, 1H), 2.32 (dd, $J = 8.3, 6.6$ Hz, 1H), 1.79 – 1.69 (m, 1H), 0.93 (t, $J =$

7.1 Hz, 3H) ppm; HRMS (EI): m/z calcd. for $C_{13}H_{15}O_3Br$ [M⁺]: 298.0199; found: 298.0201. Analytical data matched the literature.^[212]

Cyclopropane *trans*-214: An oven-dried 2mL microwave glass vial was charged with $CuCl_2$ (60 mg, 0.45 mmol) and *trans*-**88** (28 mg, 0.07 mmol). DMSO (1 mL) was added and the vial was closed with a cap. Then the reaction mixture was stirred at 120 °C for 15 min using a microwave. The reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature before it was diluted with MTBE (2 ml). The resulting suspension was filtered through Celite and the filtrate was concentrated to give the product as a mixture of diastereomers (*trans:cis*: up to 4:1, up to 48 % isolated yield). ¹H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.24 – 7.03 (m, 2H), 6.81 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 4.07 – 3.84 (m, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.14 – 2.79 (m, 1H), 2.29 (dd, J = 8.6, 6.4 Hz, 1H), 1.74 (dd, J = 10.1, 6.4 Hz, 1H), 0.94 (t, J = 7.1 Hz, 3H) ppm; ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.5, 159.0, 130.6, 130.1, 113.8, 113.7, 62.1, 55.4, 44.4, 36.4, 22.1, 13.9 ppm; HRMS (EI): m/z calcd. for $C_{13}H_{15}O_3Cl$ [M⁺]: 254.0704; found: 254.0705. Analytical data matched the literature.^[212]

9.7. Additional Information

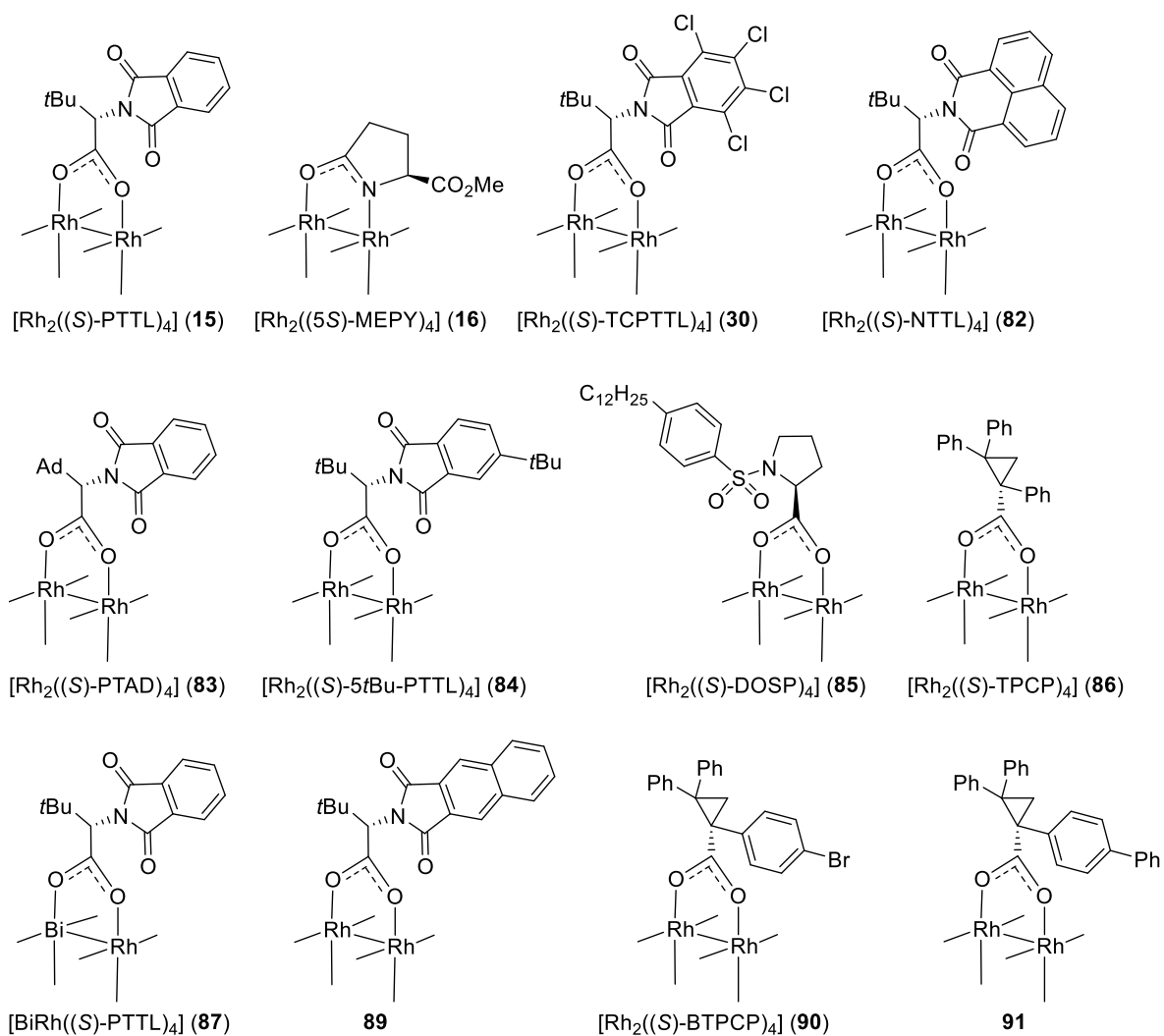


Figure S52: Structures of dirhodium(II)-catalysts used in the initial screening. For simplification only one of four ligands is drawn.

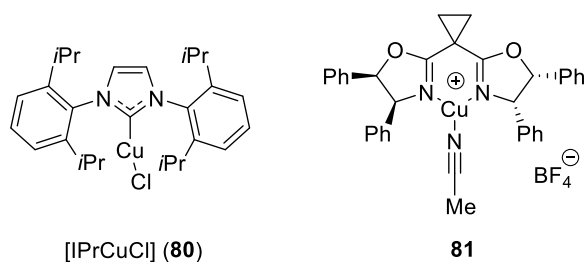


Figure S53: Structures of copper-catalysts used in the initial screening.

Experimental

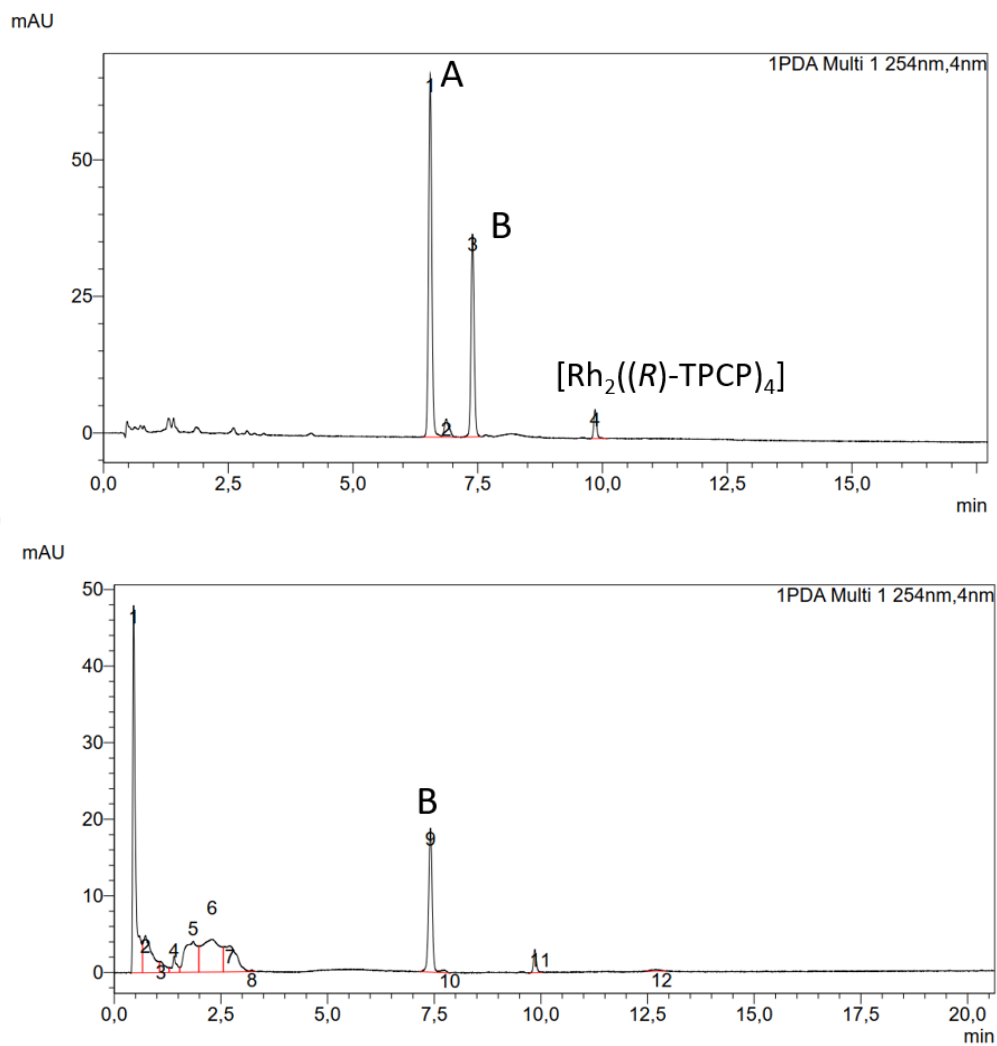


Figure S54: HPLC-chromatogram of the crude reaction mixture of $[\text{Rh}_2(\text{OTfa})((R)\text{-TPCP})_3]$ (**95**) with $[\text{Et}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$ before (top) and after (bottom) the addition of excess $[\text{Et}_4\text{N}][\text{HCO}_3]$.

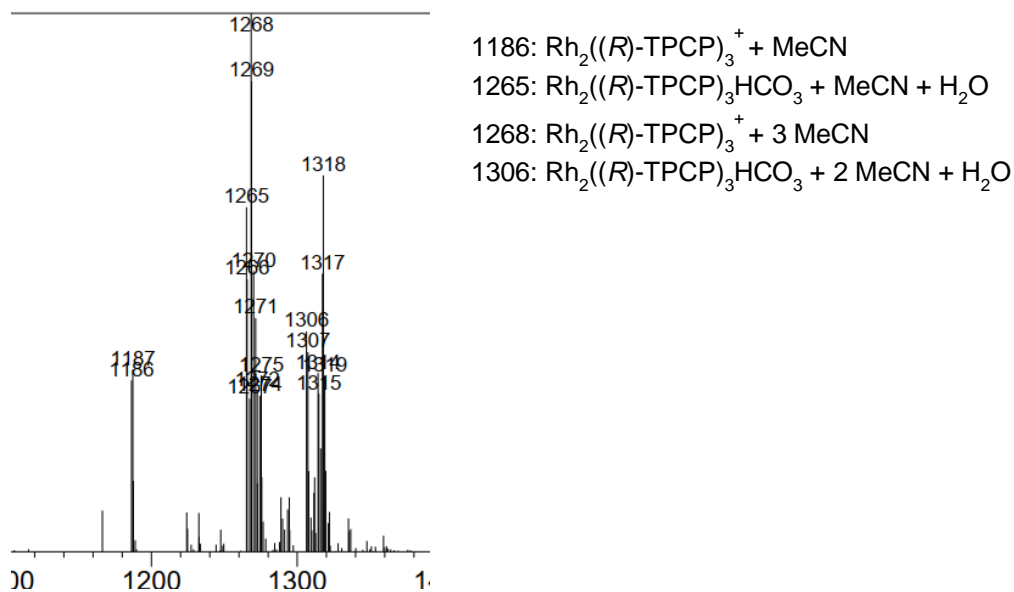


Figure S55: Excerpt of the LC-ESI-MS of **93** and postulated composition of the respective fragments.

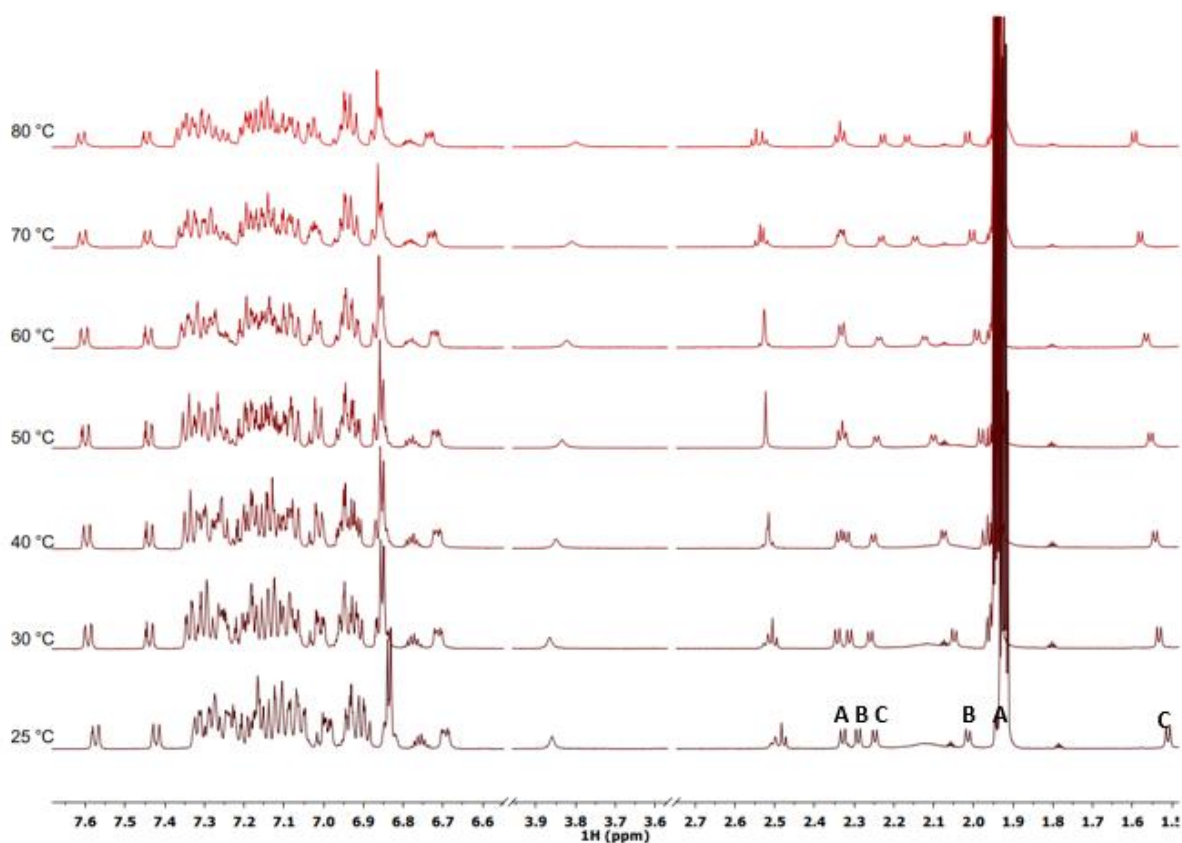
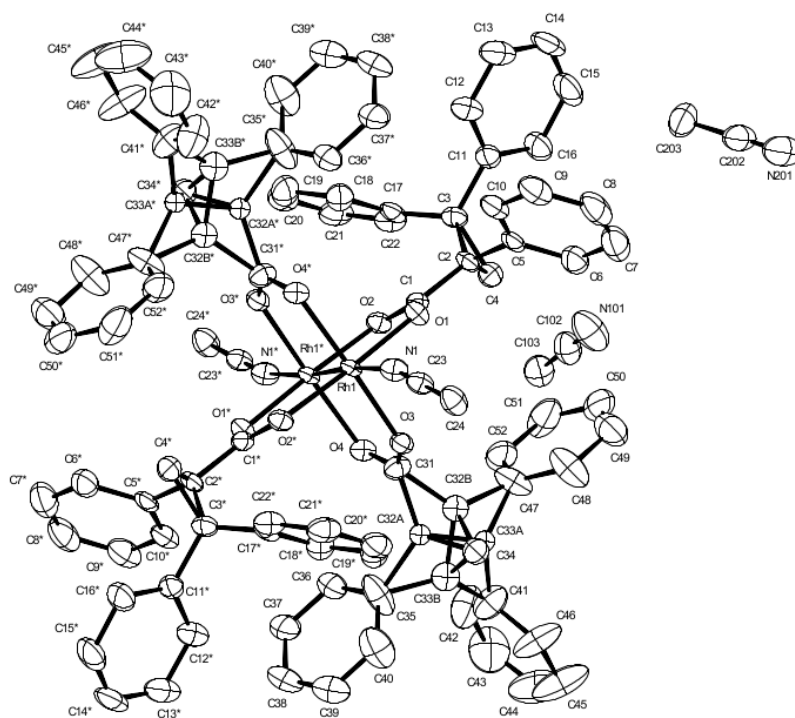


Figure S56: VT- ^1H -NMR (500 MHz, CD_3CN) of **98**.

9.8. Crystallographic Data

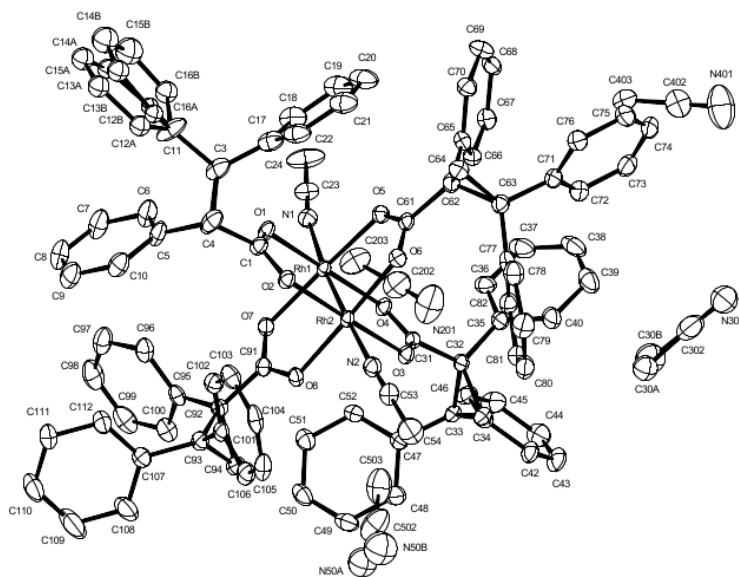
[Rh₂((R)-TPCP)₄] (86)



Identification code	12505	
Empirical formula	C ₉₉ H _{84.50} N _{5.50} O ₈ Rh ₂	
Color	purple	
Formula weight	1685.04 g · mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	TRICLINIC	
Space group	P1, (no. 2)	
Unit cell dimensions	a = 10.3329(5) Å	α = 93.249(3)°.
	b = 14.8860(7) Å	β = 109.844(3)°.
	c = 15.1137(8) Å	γ = 108.573(3)°.
Volume	2037.08(18) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.374 Mg · m ⁻³	
Absorption coefficient	0.468 mm ⁻¹	
F(000)	871 e	
Crystal size	0.095 x 0.073 x 0.021 mm ³	

Experimental

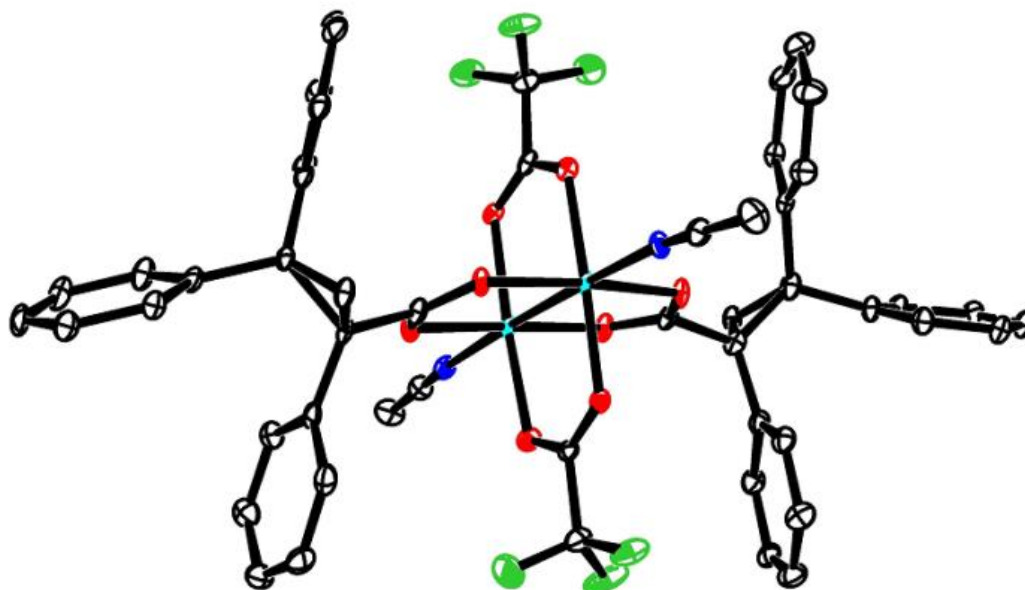
θ range for data collection	2.197 to 25.295°.	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	48368	
Independent reflections	7357 [$R_{\text{int}} = 0.0958$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	5490	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.5 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.99 and 0.97	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7357 / 0 / 524	
Goodness-of-fit on F^2	1.074	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0514$	$wR^2 = 0.1017$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0842$	$wR^2 = 0.1115$
Largest diff. peak and hole	0.6 and -0.9 e · Å ⁻³	

[Rh₂((R)-TPCP)₄] (86)


Identification code	12454
Empirical formula	C ₁₀₀ H ₈₆ N ₆ O ₈ Rh ₂
Color	violet
Formula weight	1705.56 g · mol ⁻¹
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	ORTHORHOMBIC
Space group	P2₁2₁2₁, (no. 19)
Unit cell dimensions	a = 15.0163(12) Å α = 90°. b = 22.865(4) Å β = 90°. c = 27.839(4) Å γ = 90°.
Volume	9558(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.185 Mg · m ⁻³
Absorption coefficient	0.400 mm ⁻¹
F(000)	3528 e
Crystal size	0.15 x 0.06 x 0.05 mm ³
θ range for data collection	2.730 to 33.231°.
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 13, -35 ≤ k ≤ 35, -42 ≤ l ≤ 42
Reflections collected	200815
Independent reflections	36562 [R _{int} = 0.0960]
Reflections with I > 2σ(I)	25384
Completeness to θ = 25.242°	99.7 %

Experimental

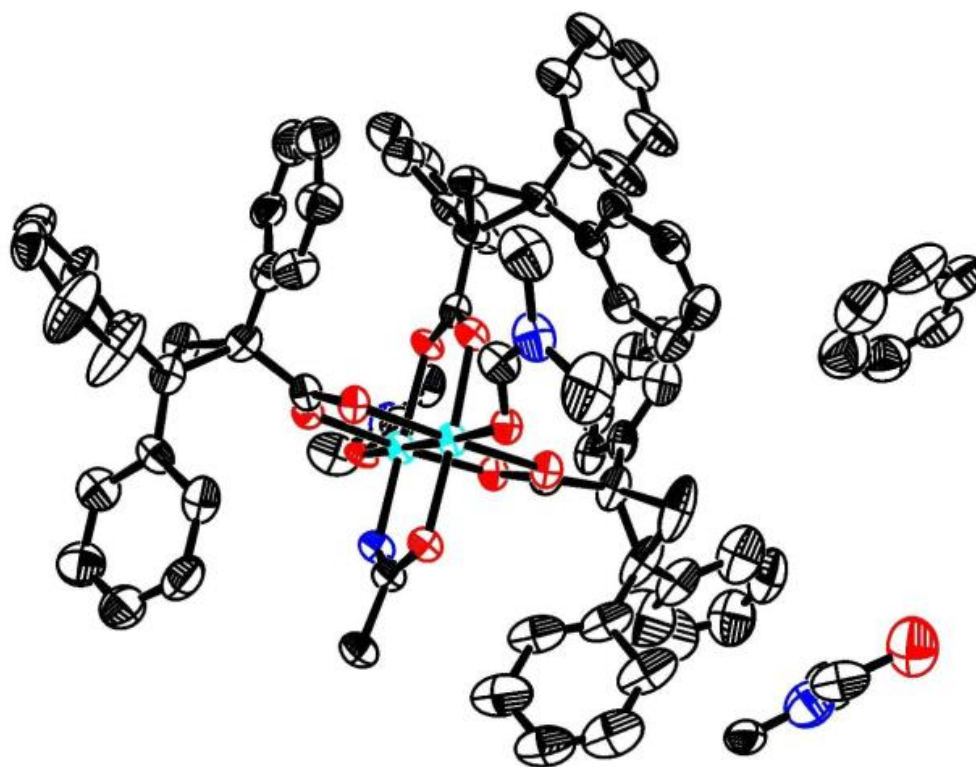
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.98 and 0.91	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	36562 / 0 / 1045	
Goodness-of-fit on F^2	1.028	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0500$	$wR^2 = 0.0995$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0927$	$wR^2 = 0.1117$
Absolute structure parameter	0.009(15)	
Remarks	SQUEEZE was applied!	
Largest diff. peak and hole	0.6 and -0.8 e · Å ⁻³	

trans-[Rh₂(OTfa)₂((*R*)-TPCP)₂] (97)

Identification code	12515	
Empirical formula	C ₅₂ H ₃₄ D ₆ F ₆ N ₂ O ₈ Rh ₂	
Color	violet	
Formula weight	1146.71 g · mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	MONOCLINIC	
Space group	P2₁, (no. 4)	
Unit cell dimensions	a = 12.1320(14) Å	α = 90°.
	b = 12.5031(3) Å	β = 106.801(7)°.
	c = 16.2999(12) Å	γ = 90°.
Volume	2367.0(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.609 Mg · m ⁻³	
Absorption coefficient	0.778 mm ⁻¹	
F(000)	1148 e	
Crystal size	0.08 x 0.07 x 0.05 mm ³	
θ range for data collection	3.147 to 27.499°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	34197	

Experimental

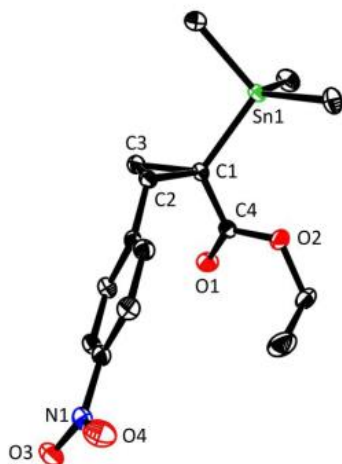
Independent reflections	10668 [$R_{\text{int}} = 0.0570$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	9835	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.98 and 0.97	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10668 / 1 / 633	
Goodness-of-fit on F^2	1.049	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0399$	$wR^2 = 0.0938$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0457$	$wR^2 = 0.0973$
Absolute structure parameter	0.005(19)	
Largest diff. peak and hole	0.8 and -1.2 e · Å ⁻³	

[Rh₂(acam)((*R*)-TPCP)₃] (98)

Identification code	12755	
Empirical formula	C _{82.25} H _{79.25} N _{3.75} O _{9.75} Rh ₂	
Color	turquoise	
Formula weight	1482.06 g·mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ , (no. 4)	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.700(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	<i>b</i> = 19.823(5) Å	$\beta = 110.780(4)^\circ$.
	<i>c</i> = 15.550(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3659.9(15) Å ³	
<i>Z</i>	2	
Density (calculated)	1.345 Mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	0.512 mm ⁻¹	
F(000)	1534 e	
Crystal size	0.200 x 0.062 x 0.040 mm ³	
θ range for data collection	2.717 to 30.508°.	
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -28 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	

Experimental

Reflections collected	81549	
Independent reflections	22180 [$R_{\text{int}} = 0.1544$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	12139	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.7 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.98665 and 0.95283	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	22180 / 139 / 899	
Goodness-of-fit on F^2	1.006	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0643$	$wR^2 = 0.1371$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1582$	$wR^2 = 0.1791$
Absolute structure parameter	-0.03(2) , 4277 quotients $[(I^+)-(I^-)]/[(I^+)+(I^-)]$	
Extinction coefficient	0	
Largest diff. peak and hole	1.447 and -1.936 e. \AA^{-3}	

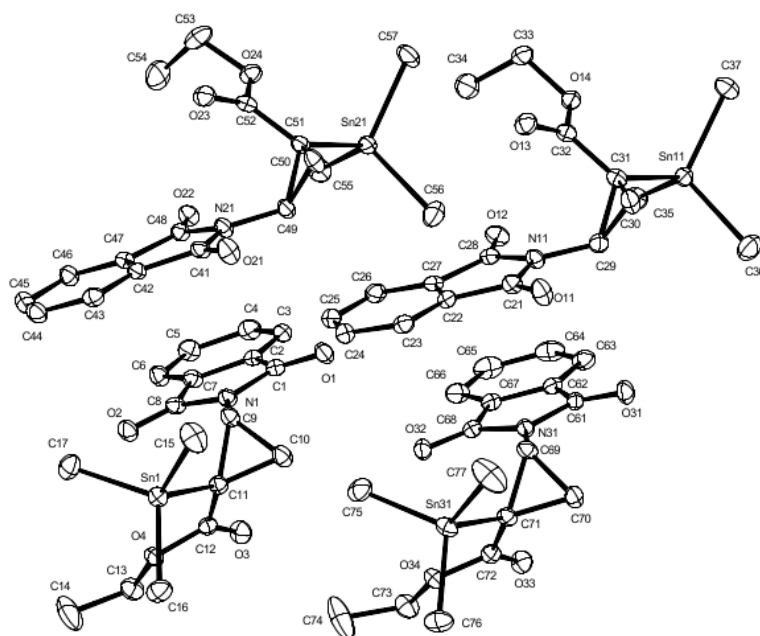
(1*R*,2*S*)-100


Identification code	12962	
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄ Sn	
Color	colorless	
Formula weight	398.02 g · mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	ORTHORHOMBIC	
Space group	P2₁2₁2₁, (no. 19)	
Unit cell dimensions	a = 6.0363(4) Å	α = 90°.
	b = 15.8101(18) Å	β = 90°.
	c = 17.699(3) Å	γ = 90°.
Volume	1689.1(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.565 Mg · m ⁻³	
Absorption coefficient	1.526 mm ⁻¹	
F(000)	800 e	
Crystal size	0.30 x 0.03 x 0.03 mm ³	
θ range for data collection	2.638 to 33.139°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -24 ≤ k ≤ 24, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	35547	
Independent reflections	6432 [R _{int} = 0.0359]	
Reflections with I > 2σ(I)	6069	
Completeness to θ = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Gaussian	

Experimental

Max. and min. transmission	0.96 and 0.79	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6432 / 0 / 194	
Goodness-of-fit on F^2	1.050	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0214$	$wR^2 = 0.0462$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0251$	$wR^2 = 0.0476$
Absolute structure parameter	-0.034(9)	
Largest diff. peak and hole	0.4 and -1.5 e · Å ⁻³	

(1*R*,2*R*)-104

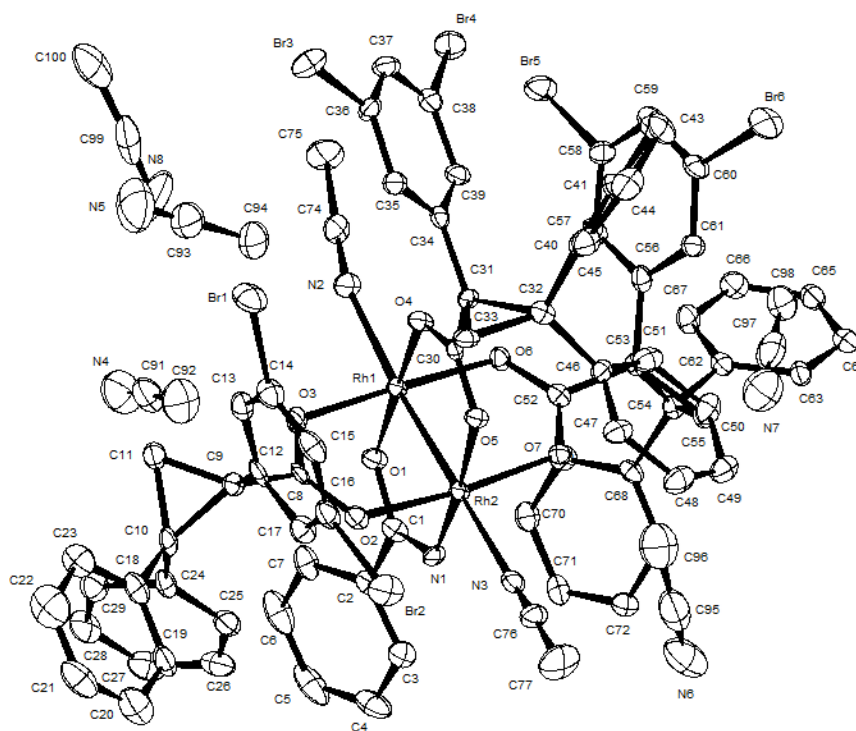


Identification code	12788	
Empirical formula	$C_{17}H_{21}NO_4Sn$	
Color	colorless	
Formula weight	$422.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	ORTHORHOMBIC	
Space group	$P2_12_12_1$, (no. 19)	
Unit cell dimensions	$a = 7.9978(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 29.510(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 30.4972(18) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$7197.7(10) \text{ \AA}^3$	
Z	16	
Density (calculated)	$1.558 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	1.438 mm^{-1}	
F(000)	3392 e	
Crystal size	$0.22 \times 0.07 \times 0.06 \text{ mm}^3$	
θ range for data collection	2.841 to 33.186° .	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12$, $-42 \leq k \leq 45$, $-46 \leq l \leq 46$	
Reflections collected	92506	

Experimental

Independent reflections	27396 [$R_{\text{int}} = 0.0489$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	22278	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.7 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.92 and 0.76	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	27396 / 0 / 845	
Goodness-of-fit on F^2	1.069	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0345$	$wR^2 = 0.0592$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0573$	$wR^2 = 0.0656$
Absolute structure parameter	-0.020(7)	
Largest diff. peak and hole	0.9 and -1.1 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	

187

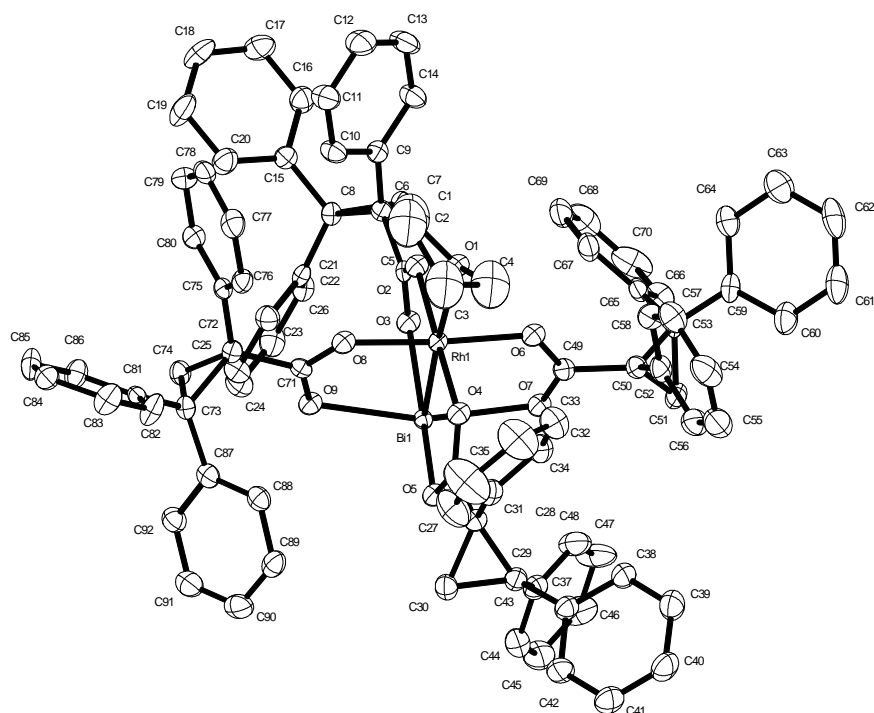


Identification code	14120	
Empirical formula	$C_{86.50}H_{71.25}Br_6N_{7.75}O_7Rh_2$	
Color	pink	
Formula weight	$2016.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	MONOCLINIC	
Space group	P2₁, (no. 4)	
Unit cell dimensions	$a = 14.3963(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 12.6007(8) \text{ \AA}$	$\beta = 103.304(8)^\circ$.
	$c = 23.582(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$4163.1(6) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	$1.609 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	3.334 mm^{-1}	
F(000)	2001 e	
Crystal size	$0.26 \times 0.05 \times 0.02 \text{ mm}^3$	
θ range for data collection	2.663 to 30.507° .	
Index ranges	$-20 \leq h \leq 20$, $-18 \leq k \leq 18$, $-33 \leq l \leq 33$	
Reflections collected	64981	
Independent reflections	25273 [$R_{\text{int}} = 0.0656$]	

272

Experimental

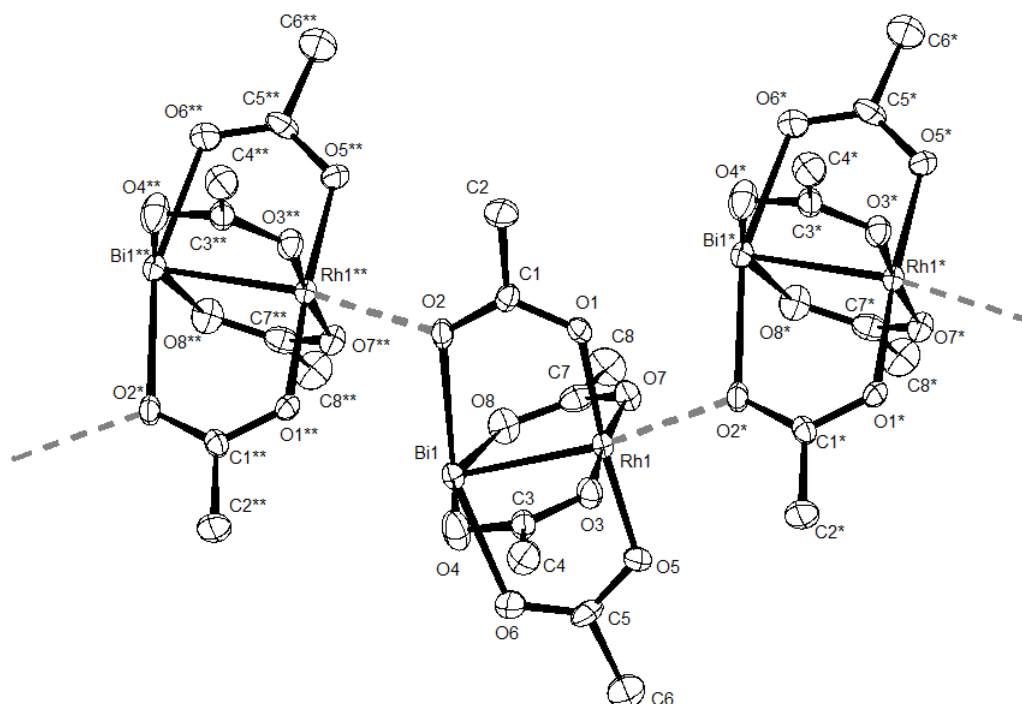
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	19606	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.94 and 0.62	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	25273 / 1 / 998	
Goodness-of-fit on F^2	1.060	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0588$	$wR^2 = 0.1141$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0882$	$wR^2 = 0.1268$
Absolute structure parameter	0.004(4)	
Largest diff. peak and hole	2.6 and -1.4 e · Å ⁻³	



Identification code	12374	
Empirical formula	$C_{96} H_{76} Bi O_{10} Rh$	
Color	yellow	
Formula weight	$1701.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1$, (No. 4)	
Unit cell dimensions	$a = 13.845(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 18.055(10) \text{ \AA}$	$\beta = 109.36(4)^\circ$.
	$c = 16.406(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3869(3) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	$1.460 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	2.547 mm^{-1}	
F(000)	1720 e	
Crystal size	$0.48 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}^3$	
θ range for data collection	2.607 to 28.282° .	
Index ranges	$-18 \leq h \leq 18$, $-22 \leq k \leq 24$, $-20 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	50604	
Independent reflections	18915 [$R_{\text{int}} = 0.1184$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	13705	
	274	

Experimental

Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.95401 and 0.54224	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	18915 / 73 / 777	
Goodness-of-fit on F^2	1.031	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0947$	$wR^2 = 0.2175$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1349$	$wR^2 = 0.2514$
Absolute structure parameter	-0.020(7)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	5.442 and -7.429 e. \AA^{-3}	

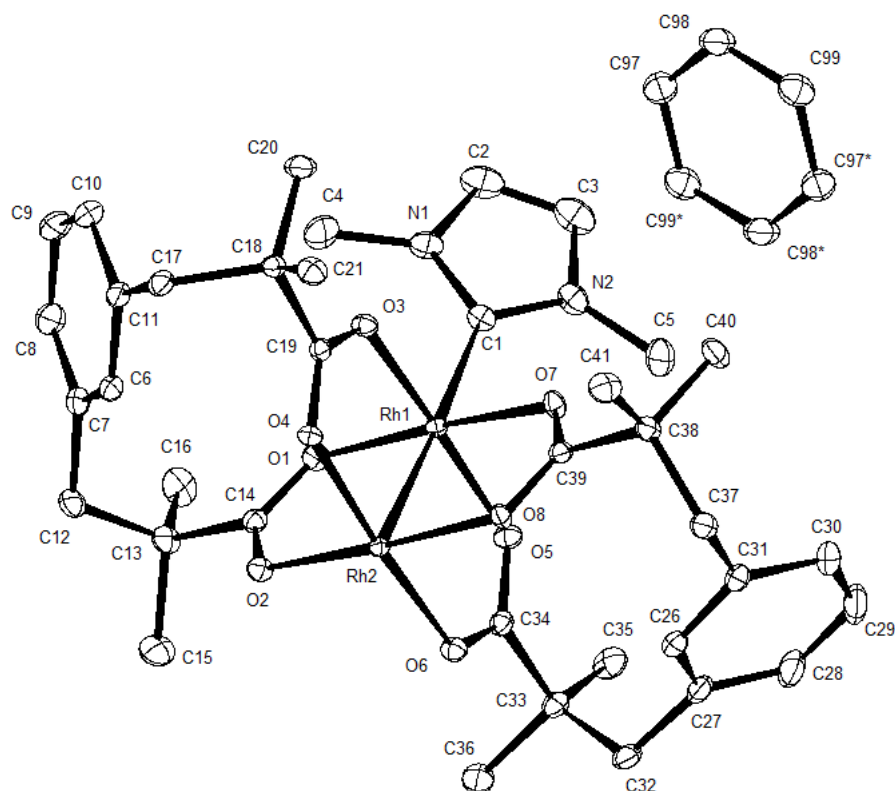
[BiRh(OAc)₄] (232)


Identification code	13718	
Empirical formula	C ₈ H ₁₂ BiO ₈ Rh	
Color	yellow	
Formula weight	548.07 g · mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	MONOCLINIC	
Space group	Cc, (no. 9)	
Unit cell dimensions	a = 12.2910(4) Å	α = 90°.
	b = 11.4179(4) Å	β = 92.033(5)°.
	c = 9.4318(7) Å	γ = 90°.
Volume	1322.80(12) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.752 Mg · m ⁻³	
Absorption coefficient	14.560 mm ⁻¹	
F(000)	1008 e	
Crystal size	0.06 x 0.02 x 0.02 mm ³	
θ range for data collection	3.217 to 36.058°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 19, -18 ≤ k ≤ 18, -11 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	15443	

Experimental

Independent reflections	5361 [$R_{\text{int}} = 0.0538$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	4156	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.73 and 0.47	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5361 / 2 / 167	
Goodness-of-fit on F^2	1.028	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0374$	$wR^2 = 0.0667$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0668$	$wR^2 = 0.0746$
Absolute structure parameter	-0.033(5)	
Remarks	Polymeric structure !!	
Largest diff. peak and hole	1.4 and -1.8 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	

236



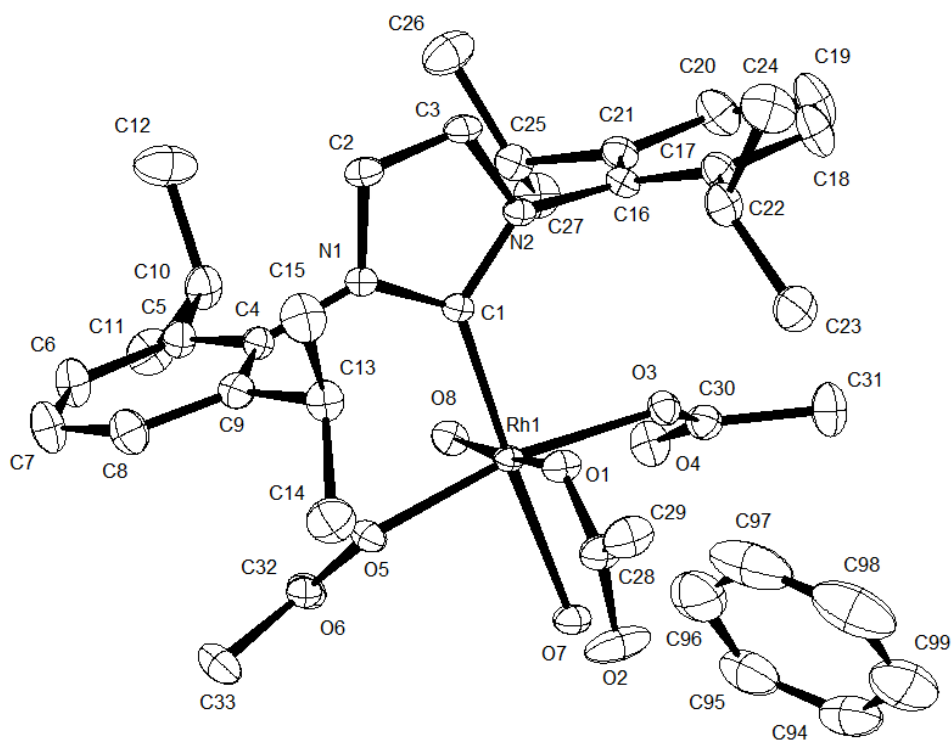
Identification code	13762	
Empirical formula	$C_{40}H_{51}N_2O_8Rh_2$	
Color	pink red	
Formula weight	$893.65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	MONOCLINIC	
Space group	$P2_1/n$, (no. 14)	
Unit cell dimensions	$a = 13.4251(7) \text{ Å}$ $b = 13.3296(8) \text{ Å}$ $c = 22.5141(12) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 104.127(2)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3907.1(4) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.519 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	0.898 mm^{-1}	
F(000)	1836 e	
Crystal size	$0.173 \times 0.133 \times 0.097 \text{ mm}^3$	
θ range for data collection	1.865 to 31.049° .	
Index ranges	$-18 \leq h \leq 19$, $-19 \leq k \leq 19$, $-32 \leq l \leq 32$	
Reflections collected	205642	

278

Experimental

Independent reflections	12448 [$R_{\text{int}} = 0.0357$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	12190	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.5 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.97 and 0.95	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	12448 / 0 / 479	
Goodness-of-fit on F^2	1.257	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0266$	$wR^2 = 0.0616$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0272$	$wR^2 = 0.0619$
Largest diff. peak and hole	0.6 and -0.9 e · Å ⁻³	

238



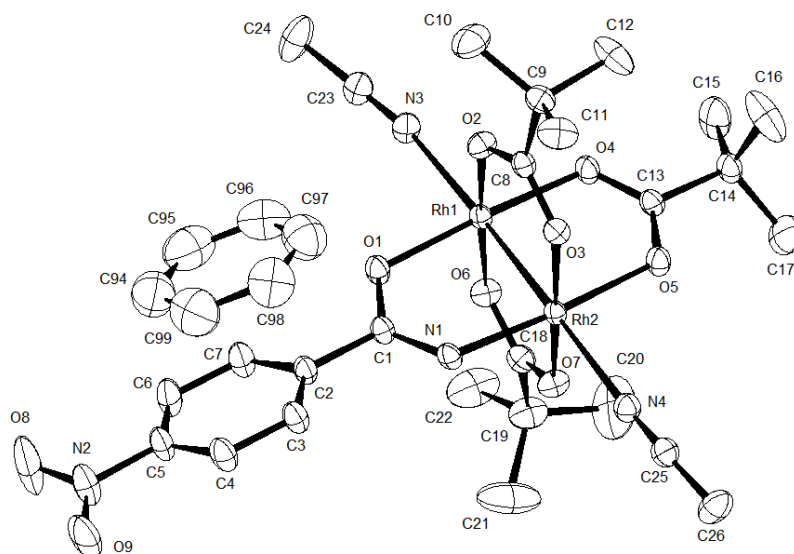
Identification code	13831	
Empirical formula	$C_{39}H_{55}N_2O_8Rh$	
Color	yellow	
Formula weight	$782.76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.563600 \AA	
Crystal system	MONOCLINIC	
Space group	$P2_1/n$, (no. 14)	
Unit cell dimensions	$a = 12.5480(18) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.6290(16) \text{ \AA}$	$\beta = 99.890(3)^\circ$.
	$c = 18.3910(16) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$4007.8(8) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.297 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	0.260 mm^{-1}	
F(000)	1648 e	
Crystal size	$0.07 \times 0.06 \times 0.03 \text{ mm}^3$	
θ range for data collection	1.278 to 22.646° .	
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-23 \leq k \leq 24$, $-25 \leq l \leq 25$	
Reflections collected	72132	
Independent reflections	10604 [$R_{\text{int}} = 0.0217$]	

280

Experimental

Reflections with $I > 2\sigma(I)$	10039	
Completeness to $\theta = 19.765^\circ$	99.1 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10604 / 0 / 464	
Goodness-of-fit on F^2	1.071	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0254$	$wR^2 = 0.0657$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0268$	$wR^2 = 0.0667$
Remarks	Synchrotron measurement at P11 / DESY	
Largest diff. peak and hole	0.5 and -0.9 e · Å ⁻³	

258



Identification code	14121	
Empirical formula	$C_{32}H_{44}N_4O_9Rh_2$	
Color	dark red	
Formula weight	$834.53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	TRICLINIC	
Space group	P1, (no. 2)	
Unit cell dimensions	$a = 9.7596(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 65.683(6)^\circ$
	$b = 13.2486(12) \text{ \AA}$	$\beta = 75.738(6)^\circ$
	$c = 15.8139(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 85.075(8)^\circ$
Volume	$1805.6(3) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	$1.535 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	0.969 mm^{-1}	
F(000)	852 e	
Crystal size	$0.10 \times 0.07 \times 0.06 \text{ mm}^3$	
θ range for data collection	2.635 to 36.043°	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $-21 \leq k \leq 21$, $-26 \leq l \leq 26$	
Reflections collected	86495	
Independent reflections	17115 [$R_{\text{int}} = 0.0593$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	12179	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %	
Absorption correction	Gaussian	

282

Experimental

Max. and min. transmission	0.95 and 0.91	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	17115 / 0 / 439	
Goodness-of-fit on F^2	1.036	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0393$	$wR^2 = 0.0809$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0705$	$wR^2 = 0.0903$
Largest diff. peak and hole	1.4 and -1.5 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	

10. Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Å	Ångstrom, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Ac	Acetat
acam	Acetamidat
APPI	<i>Atmospheric pressure photoionization</i>
Äquiv.	Äquivalent
Bu	Butyl
Bn	Benzyl
Bz	Benzoyl
COSY	<i>Correlation spectroscopy</i>
Cp*	Pentamethylcyclopentadien
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DCE	1,2-Dichlorethan
DME	Dimethoxyethan
DSC	Differential Scanning Calorimetry = Dynamische Differenzkalorimetrie
d.r.	<i>diastereomeric ratio</i> = Diastereomerenverhältnis
ee	<i>enantiomeric excess</i> = Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (deutsch = und andere)
Et	Ethyl
HMBC	<i>Heteronuclear multiple bond coherence</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Correlation</i>
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HSQC	<i>Heteronuclear single quantum coherence</i>
IR	Infrarot

kcal	Kilokalorie
M	Molar (mol/L)
Me	Methyl
MHz	Megahertz, 1 Hz = 1 s ⁻¹
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht bestimmt
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOESY	<i>Nuclear Overhauser enhancement spectroscopy</i>
<i>p</i> -ABSA	<i>p</i> -Acetamidobenzolsufonylazid
Ph	Phenyl
PTFE	Polytetrafluorethylen
Pr	Propyl
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
Tc	Thiophen-2-carboxylat (siehe [CuTc])
TES	Triethylsilyl
Tfa	Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
Ts	Tosyl
vgl.	vergleiche

11. Literaturverzeichnis

- [1] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123.
- [2] S. C. Stinson, *Chemical & Engineering News Archive* **1992**, *70*, 46-79.
- [3] Z. G. Brill, M. L. Condakes, C. P. Ting, T. J. Maimone, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11753-11795.
- [4] B. M. Trost, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5348-5355.
- [5] E. L. Eliel, H. S. Mosher, *Science* **1975**, *190*, 772-774.
- [6] A. Ault, *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 572.
- [7] A. Fürstner, *Nachrichten aus der Chemie* **2021**, *69*, 8-11.
- [8] Poster: Top 200 Small Molecule Drugs by Sales in 2020 (Njardarson group); für zusätzliche Informationen siehe: N. A. McGrath, M. Brichacek, J. T. Njardarson, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1348-1349.
- [9] N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2529-2591.
- [10] T. T. Talele, *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 8712-8756.
- [11] P. W. Smith, P. A. Wyman, P. Lovell, C. Goodacre, H. T. Serafinowska, A. Vong, F. Harrington, S. Flynn, D. M. Bradley, R. Porter, S. Coggon, G. Murkitt, K. Searle, D. R. Thomas, J. M. Watson, W. Martin, Z. Wu, L. A. Dawson, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 837-840.
- [12] C. Binda, M. Li, F. Hubalek, N. Restelli, D. E. Edmondson, A. Mattevi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, *100*, 9750-9755.
- [13] A. L. Auclair, J. C. Martel, M. B. Assie, L. Bardin, P. Heusler, D. Cussac, M. Marien, A. Newman-Tancredi, J. A. O'Connor, R. Depoortere, *Neuropharmacology* **2013**, *70*, 338-347.
- [14] R. Wise, J. M. Andrews, L. J. Edwards, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1983**, *23*, 559-564.
- [15] L. J. Chinn, K. W. Salamon, B. N. Desai, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 1103-1107.
- [16] M. Elliott, N. F. Janes, C. Potter, *Annu. Rev. Entomol.* **1978**, *23*, 443-469.
- [17] T. Yang, L. Gao, H. Hu, G. Stoopan, C. Wang, M. A. Jongsma, *J. Biol. Chem.* **2014**, *289*, 36325-36335.
- [18] F. Brackmann, A. de Meijere, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4493-4537.
- [19] Y.-Y. Fan, X.-H. Gao, J.-M. Yue, *Science China Chemistry* **2016**, *59*, 1126-1141.
- [20] C. Ebner, E. M. Carreira, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11651-11679.
- [21] S. Jin, J. Gong, Y. Qin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 2228-2231.
- [22] A. Homs, M. E. Muratore, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 461-463.
- [23] S. Levin, R. R. Nani, S. E. Reisman, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 780-783.
- [24] S. Levin, R. R. Nani, S. E. Reisman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 774-776.
- [25] L. E. Loffler, C. Wirtz, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 5316-5322.
- [26] P. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5376-5381.
- [27] C. Deng, H. K. Liu, Z. B. Zheng, L. Wang, X. Yu, W. Zhang, Y. Tang, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5717-5719.
- [28] X. Zhao, Y. Zhang, J. Wang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10162-10173.

- [29] H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553-1565.
- [30] M. Montesinos-Magraner, M. Costantini, R. Ramirez-Contreras, M. E. Muratore, M. J. Johansson, A. Mendoza, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 5930-5935.
- [31] Y. Zhang, J. B. Wang, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 1015-1026.
- [32] D. J. Tindall, C. Werlé, R. Goddard, P. Philipps, C. Farès, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1884.
- [33] R. Hrdina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 501-528.
- [34] M. P. Doyle, W. R. Winchester, J. A. A. Hoorn, V. Lynch, S. H. Simonsen, R. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9968-9978.
- [35] R. Hrdina, L. Guenee, D. Moraleda, J. Lacour, *Organometallics* **2013**, *32*, 473-479.
- [36] M. C. Pirrung, J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5987-5990.
- [37] P. Cmoch, R. Glaszcza, J. Jazwinski, B. Kamienski, E. Senkara, *Magn. Reson. Chem.* **2014**, *52*, 61-68.
- [38] F. Estevan, K. Herbst, P. Lahuerta, M. Barberis, J. Pérez-Prieto, *Organometallics* **2001**, *20*, 950-957.
- [39] S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neumann, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 960-962.
- [40] N. Petiniot, A. J. Anciaux, A. F. Noels, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1239-1242.
- [41] A. J. Hubert, A. F. Noels, A. J. Anciaux, P. Teyssié, *Synthesis* **1976**, *1976*, 600-602.
- [42] E. B. Boyar, S. D. Robinson, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *50*, 109-208.
- [43] M. P. Doyle, V. Bagheri, T. J. Wandless, N. K. Harn, D. A. Brinker, C. T. Eagle, K. L. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1906-1912.
- [44] H. M. L. Davies, L. Rusiniak, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8811-8812.
- [45] D. T. Nowlan, T. M. Gregg, H. M. L. Davies, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15902-15911.
- [46] J. Hansen, J. Autschbach, H. M. Davies, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6555-6563.
- [47] B. Wei, J. C. Sharland, P. Lin, S. M. Wilkerson-Hill, F. A. Fullilove, S. McKinnon, D. G. Blackmond, H. M. L. Davies, *ACS Catal.* **2019**, *10*, 1161-1170.
- [48] E. Nakamura, N. Yoshikai, M. Yamanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7181-7192.
- [49] C. J. Laconsay, A. Pla-Quintana, D. J. Tantillo, *Organometallics* **2021**, *40*, 4120-4132.
- [50] K. P. Kornecki, J. F. Briones, V. Boyarskikh, F. Fullilove, J. Autschbach, K. E. Schrote, K. M. Lancaster, H. M. L. Davies, J. F. Berry, *Science* **2013**, *342*, 351-354.
- [51] C. Werle, R. Goddard, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15452-15456.
- [52] C. Werle, R. Goddard, P. Philipps, C. Fares, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10760-10765.
- [53] C. Werle, R. Goddard, P. Philipps, C. Fares, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3797-3805.

- [54] J. F. Berry, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 700-713.
- [55] H. M. Davies, J. R. Denton, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3061-3071.
- [56] F. G. Adly, *Catalysts* **2017**, 7.
- [57] Y. Deng, H. Qiu, H. D. Srinivas, M. P. Doyle, *Curr. Org. Chem.* **2015**, 20, 61-81.
- [58] M. El-Deftar, F. G. Adly, M. G. Gardiner, A. Ghanem, *Curr. Org. Chem.* **2012**, 16, 1808-1836.
- [59] F. G. Adly, A. Ghanem, *Chirality* **2014**, 26, 692-711.
- [60] J. Hansen, H. M. Davies, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 545-555.
- [61] H. M. L. Davies, T. A. Boebel, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8189-8192.
- [62] S.-i. Hashimoto, N. Watanabe, T. Sato, M. Shiro, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5109-5112.
- [63] P. Müller, C. Baud, D. Ené, S. Motallebi, M. P. Doyle, B. D. Brandes, A. B. Dyatkin, M. M. See, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 459-470.
- [64] C. Qin, V. Boyarskikh, J. H. Hansen, K. I. Hardcastle, D. G. Musaev, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19198-19204.
- [65] B. Wertz, Z. Ren, J. Bacsá, D. G. Musaev, H. M. L. Davies, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 12199-12211.
- [66] A. DeAngelis, O. Dmitrenko, G. P. Yap, J. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7230-7231.
- [67] F. G. Adly, M. G. Gardiner, A. Ghanem, *Chemistry* **2016**, 22, 3447-3461.
- [68] A. DeAngelis, D. T. Boruta, J. B. Lubin, J. N. Plampin, 3rd, G. P. Yap, J. M. Fox, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4541-4543.
- [69] C. J. Welch, Q. Tu, T. Wang, C. Raab, P. Wang, X. Jia, X. Bu, D. Bykowski, B. Hohenstaufen, M. P. Doyle, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 821-825.
- [70] N. McCarthy, M. A. McKervey, T. Ye, M. McCann, E. Murphy, M. P. Doyle, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5983-5986.
- [71] D. F. Taber, R. P. Meagley, J. P. Louey, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 239, 25-28.
- [72] R. P. Bonar-Law, T. D. McGrath, N. Singh, J. F. Bickley, A. Steiner, *Chem. Commun.* **1999**, 2457-2458.
- [73] J. F. Bickley, R. P. Bonar-Law, C. Femoni, E. J. MacLean, A. Steiner, S. J. Teat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4025-4027.
- [74] Y. Lou, M. Horikawa, R. A. Kloster, N. A. Hawryluk, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8916-8918.
- [75] Z. T. Ball, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 560-570.
- [76] D. T. Boruta, O. Dmitrenko, G. P. Yap, J. M. Fox, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1589-1593.
- [77] V. N. G. Lindsay, A. B. Charette, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1221-1225.
- [78] K. M. Chepiga, Y. Feng, N. A. Brunelli, C. W. Jones, H. M. Davies, *Org. Lett.* **2013**, 15, 6136-6139.
- [79] C.-J. Yoo, C. B. Hoyt, B. Pimentel, R. P. Lively, C. W. Jones, D. Rackl, W. Liu, H. M. L. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, 57, 10923-10927.
- [80] Y. Lou, T. P. Remarchuk, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14223-14230.
- [81] E. Meggers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, 56, 5668-5675.

- [82] M. Barberis, J. Pérez-Prieto, K. Herbst, P. Lahuerta, *Organometallics* **2002**, *21*, 1667-1673.
- [83] A. Abshire, D. Moore, J. Courtney, A. Darko, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 8886-8905.
- [84] S. Chuprakov, S. W. Kwok, L. Zhang, L. Lercher, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18034-18035.
- [85] T. Horneff, S. Chuprakov, N. Chernyak, V. Gevorgyan, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14972-14974.
- [86] V. K. Aggarwal, E. Alonso, G. Hynd, K. M. Lydon, M. J. Palmer, M. Porcelloni, J. R. Studley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1430-+.
- [87] J. R. Denton, D. Sukumaran, H. M. Davies, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2625-2628.
- [88] P. Müller, A. Ghanem, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4347-4350.
- [89] J. E. Baldwin, R. M. Adlington, C. R. A. Godfrey, D. W. Gollins, J. G. Vaughan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1434-1435.
- [90] M. Jia, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 9134-9166.
- [91] H. V. Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1894**, *27*, 1888-1891.
- [92] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1883**, *16*, 2230-2231.
- [93] O. Silberrad, C. S. Roy, *J. Chem. Soc., Trans.* **1906**, *89*, 179-182.
- [94] S. P. Green, K. M. Wheelhouse, A. D. Payne, J. P. Hallett, P. W. Miller, J. A. Bull, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 67-84.
- [95] M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1403-1407.
- [96] M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* **2006**, *676*, 101-109.
- [97] D. L. Ventura, Z. Li, M. G. Coleman, H. M. L. Davies, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3052-3061.
- [98] D. M. Guptaill, H. M. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17718-17721.
- [99] K. Liao, S. Negretti, D. G. Musaev, J. Bacsa, H. M. L. Davies, *Nature* **2016**, *533*, 230.
- [100] J. Fu, Z. Ren, J. Bacsa, D. G. Musaev, H. M. L. Davies, *Nature* **2018**, *564*, 395-399.
- [101] E. Müller, D. Ludsteck, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1887-1895.
- [102] O. J. Scherer, M. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **1965**, *20*, 1009-1010.
- [103] E. Müller, H. Disselhoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *512*, 250-263.
- [104] U. Schöllkopf, H. Frasnelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 301-302.
- [105] U. Schöllkopf, B. Bánhidai, H. Frasnelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *1974*, 1767-1783.
- [106] M. Regitz, B. Weber, U. Eckstein, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, *1979*, 1002-1019.
- [107] E. Cuevas-Yañez, J. M. Muchowski, R. Cruz-Almanza, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2417-2419.
- [108] E. Buchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1895**, *28*, 215-221.
- [109] T. Dominh, O. P. Strausz, H. E. Gunning, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 5237-&.
- [110] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 303-325.
- [111] U. Schöllkopf, N. Rieber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 261-261.
- [112] U. Schöllkopf, N. Rieber, *Chem. Ber.* **2006**, *102*, 488-493.

- [113] U. Schöllkopf, F. Gerhart, M. Reetz, H. Frasnelli, H. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *716*, 204-206.
- [114] U. Schöllkopf, M. Reetz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 1541-1544.
- [115] F. C. Whitmore, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 481-484.
- [116] W. Adcock, G. L. Aldous, W. Kitching, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 3387-3390.
- [117] S. Bank, J. S. Sturges, D. Heyer, C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3982-3984.
- [118] M. F. Lappert, J. Lorberth, *Chem. Commun.* **1967**, 836b-837.
- [119] U. Schöllkopf, N. Rieber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *6*, 884-884.
- [120] T. Allspach, H. Gümbel, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 33-39.
- [121] A. Fronda, F. Krebs, B. Daucher, T. Werle, G. Maas, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 253-272.
- [122] G. Maas, S. Bender, *Synthesis* **1999**, *1999*, 1175-1180.
- [123] A. G. Brook, P. F. Jones, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 4353-4358.
- [124] D. Seyferth, A. W. Dow, H. Menzel, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1080-1082.
- [125] S. Mori, I. Sakai, T. Aoyama, T. Shioiri, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 3380-3382.
- [126] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**.
- [127] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *15*, 251-253.
- [128] M. F. Lappert, J. Lorberth, J. S. Poland, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2954-2959.
- [129] J. Lorberth, S.-H. Shin, H. Donath, S. Wocadlo, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 167-171.
- [130] R. Grüning, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 55-67.
- [131] O. A. Kruglaya, I. B. Fedot'eva, B. V. Fedot'ev, I. D. Kalikhman, E. I. Brodskaya, N. S. Vyazankin, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 155-164.
- [132] A. Padwa, M. M. Sá, M. D. Weingarten, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2371-2386.
- [133] U. Schöllkopf, B. Bánhidai, H.-U. Scholz, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *761*, 137-149.
- [134] G. Maas, M. Alt, D. Mayer, U. Bergsträsser, S. Sklenak, P. Xavier, Y. Apeloig, *Organometallics* **2001**, *20*, 4607-4615.
- [135] S. P. Marsden, W.-K. Pang, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6077-6080.
- [136] S. N. Kablean, S. P. Marsden, A. M. Craig, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5109-5112.
- [137] R. E. Gawley, S. Narayan, *Chem Commun (Camb)* **2005**, 5109-5111.
- [138] M. Nakada, S. Inoue, K. Nagatani, H. Tezuka, Y. Hoshino, *Synlett* **2017**, *28*, 1065-1070.
- [139] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1949**, *45*, 179-190.
- [140] C. A. Coulson, W. E. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 151-151.
- [141] E. Honegger, E. Heilbronner, A. Schmelzer, W. Jian-Qi, *Isr. J. Chem.* **1982**, *22*, 3-10.
- [142] H. D. Roth, M. L. M. Schilling, F. C. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4152-4158.
- [143] M. Rubina, M. Rubin, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7198-7199.
- [144] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **2002**, *53*, 918-920.

- [145] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 97-98.
- [146] S. E. Denmark, J. H.-C. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2978-2986.
- [147] S. E. Denmark, J. H. Liu, *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 577-587.
- [148] L. P. Beaulieu, L. B. Delvos, A. B. Charette, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1348-1351.
- [149] M. Rubina, V. Gevorgyan, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3129-3159.
- [150] C. Cordovilla, C. Bartolome, J. M. Martinez-Ilarduya, P. Espinet, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3040-3053.
- [151] J. K. Stille, in *Pure Appl. Chem., Vol. 57*, **1985**, p. 1771.
- [152] D. Peters, A. B. Hornfeldt, S. Gronowitz, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 1629-1631.
- [153] P. H. Nelson, S. F. Carr, B. H. Devens, E. M. Eugui, F. Franco, C. Gonzalez, R. C. Hawley, D. G. Loughhead, D. J. Milan, E. Papp, J. W. Patterson, S. Rouhafza, E. B. Sjogren, D. B. Smith, R. A. Stephenson, F. X. Talamas, A.-M. Waltos, R. J. Weikert, J. C. Wu, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 4181-4196.
- [154] T. Itoh, S. Emoto, M. Kondo, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5225-5232.
- [155] M. Pohmakotr, S. Khosavanna, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6483-6488.
- [156] K. Sisido, T. Miyanisi, T. Isida, S. Kozima, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 117-122.
- [157] M. Lautens, P. H. M. Delanghe, J. B. Goh, C. H. Zhang, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4213-4227.
- [158] E. J. Corey, B. De, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2735-2736.
- [159] G. Maas, R. Brueckmann, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2801-2802.
- [160] H. Tsutsui, Y. Yamaguchi, S. Kitagaki, S. Nakamura, M. Anada, S. Hashimoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 817-821.
- [161] K. Minami, H. Saito, H. Tsutsui, H. Nambu, M. Anada, S. Hashimoto, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1483-1487.
- [162] H. Saito, H. Oishi, S. Kitagaki, S. Nakamura, M. Anada, S. Hashimoto, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3887-3890.
- [163] Y. Natori, H. Tsutsui, N. Sato, S. Nakamura, H. Nambu, M. Shiro, S. Hashimoto, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4418-4421.
- [164] R. P. Reddy, G. H. Lee, H. M. L. Davies, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3437-3440.
- [165] C. R. Wilson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **2002**, *14*, 405-409.
- [166] C. Qin, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14516-14519.
- [167] G. H. P. Roos, M. A. McKervey, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 1751-1756.
- [168] M. P. Doyle, W. R. Winchester, M. N. Protopopova, A. P. Kazala, L. J. Westrum, *Organic Syntheses* **1996**, *73*, 13-21.
- [169] A. G. M. R.N. Shchelokov, O.M. Evstafeva, G.N. Emelyanova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1997**, 770-771.
- [170] F. Maspero, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7361-7363.
- [171] C. R. Wilson, H. Taube, *Inorg. Chem.* **2002**, *14*, 2276-2279.
- [172] J. Liu, P. B. Groszewicz, Q. Wen, A. S. L. Thankamony, B. Zhang, U. Kunz, G. Sauer, Y. Xu, T. Gutmann, G. Buntkowsky, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17409-17416.
- [173] J. L. Bear, J. Kitchens, M. R. Willcott, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 3479-3486.

- [174] A. Caballero, A. Prieto, M. M. Diaz-Requejo, P. J. Perez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1137-1144.
- [175] L. R. Collins, S. Auris, R. Goddard, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**, 58, 3557-3561.
- [176] X. Hu, W. Zhang, I. Carmichael, A. S. Serianni, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4641-4652.
- [177] M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9253-9260.
- [178] A. Padwa, D. J. Austin, S. F. Hornbuckle, M. A. Semones, M. P. Doyle, M. N. Protopopova, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1874-1876.
- [179] S.-o. Shan, D. Herschlag, in *Methods Enzymol.*, Vol. 308, Academic Press, **1999**, pp. 246-276.
- [180] S. M. Rummelt, K. Radkowski, D.-A. Rosca, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 5506-5519.
- [181] T. Akiyama, in *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis*, **2009**, pp. 5-14.
- [182] L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, 11, 872-879.
- [183] S. Singha, M. Buchsteiner, G. Bistoni, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5666.
- [184] W. Liu, Z. Ren, A. T. Bosse, K. Liao, E. L. Goldstein, J. Bacsá, D. G. Musaev, B. M. Stoltz, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 12247-12255.
- [185] K. Liao, W. Liu, Z. L. Niemeyer, Z. Ren, J. Bacsá, D. G. Musaev, M. S. Sigman, H. M. L. Davies, *ACS Catal.* **2017**, 8, 678-682.
- [186] D. C. Wynne, M. M. Olmstead, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7638-7647.
- [187] H. M. L. Davies, D. K. Hutcheson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7243-7246.
- [188] J. F. Briones, J. Hansen, K. I. Hardcastle, J. Autschbach, H. M. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17211-17215.
- [189] C. Qin, H. M. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9792-9796.
- [190] M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 704-724.
- [191] L. R. Collins, M. van Gastel, F. Neese, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 13042-13055.
- [192] J. Hansen, B. Li, E. Dikarev, J. Autschbach, H. M. Davies, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6564-6571.
- [193] Z. n, T. L. Sunderland, C. Tortoreto, T. Yang, J. F. Berry, D. G. Musaev, H. M. L. Davies, *ACS Catal.* **2018**, 8, 10676-10682.
- [194] L. E. Löffler, M. Buchsteiner, L. R. Collins, F. P. Caló, S. Singha, A. Fürstner, *Helv. Chim. Acta* **2021**, 104, e2100042.
- [195] F. Caló, Master Thesis thesis, Ruhr-Universität Bochum (Bochum), **2018**.
- [196] D. D. Phillips, W. C. Champion, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5452-5452.
- [197] J. R. Denton, K. Cheng, H. M. Davies, *Chem Commun (Camb)* **2008**, 1238-1240.
- [198] E. J. Corey, A. Guzman-Perez, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 388-401.
- [199] J. Christoffers, A. Baro, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 1688-1690.
- [200] J. Christoffers, A. Mann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 4591-4597.
- [201] V. Farina, G. P. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4243-4246.

- [202] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585-9595.
- [203] N. Heureux, W. Marchant, N. Maulide, G. Berthon-Gelloz, C. Hermans, S. Hermant, E. Kiss, B. Leroy, P. Wasnaire, I. E. Marko, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 79-83.
- [204] A. L. Casado, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8978-8985.
- [205] J. R. Falck, R. K. Bhatt, J. H. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5973-5982.
- [206] A. Fürstner, J. A. Funel, M. Tremblay, L. C. Bouchez, C. Nevado, M. Waser, J. Ackerstaff, C. C. Stimson, *Chem. Commun.* **2008**, 2873-2875.
- [207] X. J. Han, B. M. Stoltz, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7600-7605.
- [208] G. D. Allred, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2748-2749.
- [209] S. P. Mee, V. Lee, J. E. Baldwin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 1132-1136.
- [210] J. Srogl, G. D. Allred, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12376-12377.
- [211] L. Li, C.-Y. Wang, R. Huang, M. R. Biscoe, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 607-612.
- [212] M. Mortén, M. Hennem, T. Bonge-Hansen, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1590-1597.
- [213] M. Bolsønes, H. T. Bonge-Hansen, T. Bonge-Hansen, *Synlett* **2014**, *25*, 221-224.
- [214] H. T. Bonge, B. Pintea, T. Hansen, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3670-3672.
- [215] A. N. B. Kashin, N. A.; Beletskaya, I. P.; Reutov, O. A. , *Zh. Org. Khim.* **1980**, *16*, 2241-2246.
- [216] L. Carlton, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 63* (Ed.: G. A. Webb), Academic Press, **2008**, pp. 49-178.
- [217] B. E. Mann, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1991**, *23*, 141.
- [218] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 4 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [219] E. B. Boyar, S. D. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *64*, L193-L194.
- [220] D. Magiera, W. Baumann, Ivan S. Podkorytov, J. Omelanczuk, H. Duddeck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 3253-3257.
- [221] B. T. Heaton, J. A. Iggo, I. S. Podkorytov, S. P. Tunik, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 769-775.
- [222] J. T. Mattiza, J. G. G. Fohrer, H. Duddeck, M. G. Gardiner, A. Ghanem, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6542-6550.
- [223] C. D. Garner, M. Berry, B. E. Mann, *Inorg. Chem.* **2002**, *23*, 1500-1501.
- [224] T. A. Mobley, E. G. Tennyson, G. S. Hisao, *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 787-792.
- [225] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *22*, 458-483.
- [226] K. D. Grüninger, A. Schwenk, B. E. Mann, *J. Magn. Reson.* **1980**, *41*, 354.
- [227] E. Warzecha, T. C. Berto, C. C. Wilkinson, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2019**, *96*, 571-576.
- [228] G. G. Christoph, J. Halpern, G. P. Khare, Y. B. Koh, C. Romanowski, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3029-3037.
- [229] J. Jaźwiński, *J. Mol. Struct.* **2005**, *750*, 7-17.

- [230] H. M. L. Davies, S. A. Panaro, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4871-4880.
- [231] E. V. Dikarev, B. Li, H. T. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2814-2815.
- [232] M. W. Lodewyk, M. R. Siebert, D. J. Tantillo, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1839-1862.
- [233] G. L. Stoychev, A. A. Auer, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 4756-4771.
- [234] M. Bühl, *Organometallics* **1997**, *16*, 261.
- [235] I. V. Mirzaeva, D. A. Mainichev, S. G. Kozlova, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1944-1949.
- [236] L. Orian, A. Bisello, S. Santi, A. Ceccon, G. Saielli, *Chemistry* **2004**, *10*, 4029-4040.
- [237] N. F. Ramsey, *Physical Review* **1950**, *78*, 699-703.
- [238] A. F. Trindade, P. M. P. Gois, L. F. Veiros, V. André, M. T. Duarte, C. A. M. Afonso, S. Caddick, F. G. N. Cloke, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4076-4086.
- [239] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [240] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103.
- [241] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [242] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, P. Granger, R. E. Hoffman, K. W. Zilm, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 59-84.
- [243] U. Schöllkopf, N. Rieber, **1967**, *6*, 884-884.
- [244] Z. Chen, Y. Zhang, J. Nie, J. A. Ma, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2120-2124.
- [245] H. M. L. Davies, T. Hansen, M. R. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3063-3070.
- [246] C. Qin, H. M. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14516-14519.
- [247] Y. C. He, X. Y. Zhu, C. Hu, G. Hong, L. M. Wang, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 1437-1440.
- [248] M. Nambo, M. Yar, J. D. Smith, C. M. Crudden, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 50-53.
- [249] A. Khalafi-Nezhad, A. Parhami, M. N. Soltani Rad, A. Zarea, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6879-6882.
- [250] F. P. Calo, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 13900-13907.
- [251] M. F. Ansari, F. Hayat, A. Inam, F. Kathrada, R. L. van Zyl, M. Coetzee, K. Ahmad, D. Shin, A. Azam, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, *27*, 460-465.
- [252] G. A. Rempel, P. Legzdins, H. Smith, G. Wilkinson, D. A. Ucko, in *Inorg. Synth.*, **1972**, pp. 90-91.
- [253] M. C. Pirrung, A. T. Morehead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8991-9000.
- [254] C. Alvarino, D. Simond, P. M. Lorente, C. Besnard, A. F. Williams, *Chemistry* **2015**, *21*, 8851-8858.
- [255] M. P. Doyle, Q. L. Zhou, S. H. Simonsen, V. Lynch, *Synlett* **1996**, *1996*, 697-&.
- [256] T. L. Sunderland, J. F. Berry, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 50-55.
- [257] C. G. Espino, K. W. Fiori, M. Kim, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15378-15379.
- [258] S. Bachmann, A. Mezzetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3063-3074.
- [259] K. M. Chepiga, C. Qin, J. S. Alford, S. Chennamadhavuni, T. M. Gregg, J. P. Olson, H. M. L. Davies, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 5765-5771.

- [260] Y. Li, J.-S. Huang, Z.-Y. Zhou, C.-M. Che, X.-Z. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13185-13193.