

Geminale Bis(sulfoximin)e als Liganden für die Seltenerdmetall-katalysierte Enantioselektive Intramolekulare Hydroaminierung von Aminoolefinen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Julia Fuchs

aus Aschaffenburg

Referent : Prof. Dr. M. Reggelin
Korreferent : Prof. Dr. H. Plenio
Tag der Einreichung : 30. Januar 2014
Tag der mündlichen Prüfung : 05. Mai 2014

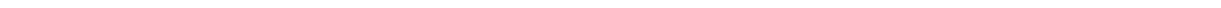
Darmstadt 2014

D17

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Reggelin am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit Dezember 2009 durchgeführt.



Für meine Familie.



Danksagung

An erster Stelle möchte ich *Prof. Dr. Michael Reggelin* für das interessante Thema meiner Arbeit, die engagierte und kompetente Betreuung sowie seine fortwährende Offenheit gegenüber Fragen und Problemen danken.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre möchte ich dem gesamten Arbeitskreis Reggelin und insbesondere meinen (ehemaligen) Laborkollegen *Dr.-Ing. Oliver Müller, Dr.-Ing. Frank Gerstmann, Dr. Christian Mehler-Kjer, Alexander Proskurjakov, Thomas Kerl* und *Sarah Otto* danken. Ihnen sei auch für ihr stetiges Interesse an meinen Ergebnissen, ihre Diskussionsbereitschaft und tatkräftige sowie seelische Unterstützung bei jeglichen Katastrophen gedankt.

Mein besonderer Dank gilt *PD Dr. Stefan Immel* für seine Rechnungen und hilfreiche Diskussionen, die mir stets neue Blickwinkel auf meine Arbeit offenbarten.

Vielen Dank an die Analytik- und Serviceabteilungen des Clemens Schöpf-Instituts und des AK Reggelin für die Aufnahme zahlreicher MS-Spektren (*Gül Sahinalp, Christiane Rudolph, Dr.-Ing. Alexander Schießler*), die Bearbeitung von Elementaranalysen und Kristallstrukturanalysen (*Sabine Foro*) sowie von Drehwerten, Schmelzpunkten, HPLC- und MPLC-Proben (*Philipp Czechowski, Ulrike Rosenträger*).

Außerdem gilt mein Dank den Mitarbeitern der NMR-Abteilung *Karl-Otto Runzheimer* und *Karin Jungk* unter der Leitung von *PD Dr. Reinhard Meusinger* für die Aufnahme zahlreicher IR- und NMR-Spektren und die große Hilfe auch in schwierigen Fällen außerhalb der Routine. Neben der Leitung der NMR-Abteilung möchte ich mich bei Herrn *PD Dr. Reinhard Meusinger* auch besonders für die Weihnachtsvorlesung und die vielen Freizeitaktivitäten und anderen Veranstaltungen bedanken, für die wir experimentieren durften.

Vielen Dank auch an *Jonas Kind* und *Arno Reil*, die ich im Rahmen einer Bachelorarbeit bzw. Vertiefung betreuen durfte, für ihr Engagement und ihre Beteiligung an meiner Forschung.

Bei unserem Kooperationspartner *Prof. Dr. Peter Roesky* und seinem Mitarbeiter *Jochen Kratsch* möchte ich mich ganz herzlich für die lehrreiche Unterstützung im Umgang mit den anorganischen Verbindungen der Seltenerdmetalle bedanken.

Dr. Frank Gerstmann, Sarah Otto und *PD Dr. Stefan Immel* möchte ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Ganz besonders danke ich meiner *Familie* und meinem Freund *Christoph* für die Unterstützung in allen Lebenslagen und das Verständnis, das sie mir in arbeitsreichen Zeiten entgegenbringen. *Christoph* danke ich vor allem auch für seine unnachahmliche Art, mir immer wieder ein Lächeln auf das Gesicht zu zaubern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	5
2.1	Hydroaminierung	5
2.1.1	Mechanismus der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierung	10
2.1.2	Liganden in der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierung	12
2.2	Bis(sulfoximin)e als chirale Liganden in der asymmetrischen Katalyse	17
2.3	C₂-Symmetrische geminale Bis(sulfoximin)e	19
2.3.1	Synthese	19
2.3.2	Anwendungen von geminalen S,S-verknüpften Bis(sulfoximin)en als chirale Liganden	21
2.4	Aufgabenstellung	24
3	Ergebnisse	26
3.1	Synthese der Liganden	27
3.1.1	Silylierung von Bi(SON-H) 69	27
3.1.2	Arylierung von Bi(SON-H) 69	31
3.1.2.1	Synthese der Diaryliodoniumsalze	32
3.1.2.2	Synthese der N-arylierten Bis(sulfoximin)e	35
3.1.3	Methylierung von Bi(SON-H) 69	38
3.2	Synthese und Charakterisierung des Kaliumsalzes von Bi(SON-TBS) 94	40
3.3	Synthese der Seltenerdmetall-Precursor Ln[N(SiMe₃)₂]₃	44
3.3.1	Yttrium	46
3.3.2	Scandium	46
3.3.3	Lanthan	47
3.3.4	Lutetium	48
3.4	Synthese und Charakterisierung eines Komplexes bestehend aus Y[N(SiMe₃)₂]₃ 127 und Bi(SON-TBS) 94	49
3.4.1	Äquimolare Umsetzung	49
3.4.2	⁸⁹ Y-NMR-Untersuchung von Komplexen mit 94 im Überschuss	53

3.4.3	Job-Plot	55
3.4.4	DOSY	61
3.4.5	DFT-Rechnungen	64
3.5	Synthese der Aminoolefine 89 für die intramolekulare Hydroaminierung	73
3.6	Yttrium(III)-katalysierte enantioselektive Hydroaminierungen	75
3.6.1	Theoretische Hintergründe und Arbeitstechniken	75
3.6.2	Bestimmung der Enantioselektivitäten	77
3.6.3	Bi(SON-TBS) 94 als Ligand für Yttrium	80
3.6.4	Bi(SON-DMTS) 95 als Ligand für Yttrium	83
3.6.5	Bi(SON-Ph) 101 als Ligand für Yttrium	85
3.6.6	Weitere geminale Bis(sulfoximin)e als Liganden für Yttrium	87
3.7	Enantioselektive Hydroaminierungen mit Bi(SON-TBS) 94 und anderen Seltenerdmetallen	90
3.7.1	Scandium	90
3.7.2	Lanthan	92
3.7.3	Lutetium	93
4	Zusammenfassung	96
4.1	Synthese neuer Derivate des freien geminalen Bis(sulfoximin)s 69	96
4.2	Untersuchung des Koordinationsverhaltens von Bi(SON-TBS) 94	97
4.3	Hydroaminierungen	100
5	Ausblick	102
6	Experimenteller Teil	106
6.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	106
6.2	Synthese von Liganden	110
6.2.1	Synthese von Bi(SON-TBS) 94	110
6.2.2	Synthese von Bi(SON-DMTS) 95	111
6.2.3	Versuch zur Synthese von Bi(SON-TBDPS) 96	113
6.2.4	Synthese von Bi(SON-TES) 99	114

6.2.5	Synthese von Bi(SON-DMPS) 100	115
6.2.6	Synthese von Bi(SON-Ph) 101	116
6.2.7	Synthese der Diaryliodoniumsalze	117
6.2.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	117
6.2.7.2	Synthese von Bis(<i>p-t</i> -butylphenyl)iodoniumtriflat 106	118
6.2.7.3	Synthese von Bis(mesitylen)iodoniumtriflat 107	118
6.2.7.4	Synthese von Bis(<i>p</i> -fluorophenyl)iodoniumtriflat 108	119
6.2.7.5	Synthese von Bis(<i>m</i> -nitrophenyl)iodoniumbromid 112	119
6.2.8	Synthese von Bi(SON- <i>t</i> -Butylphenyl) 113	120
6.2.9	Synthese von Bi(SON-Mesityl) 114	121
6.2.10	Synthese von Bi(SON- <i>p</i> -Fluorophenyl) 115	123
6.2.11	Synthese von Bi(SON-Me) 117	124
6.3	Synthese des Kaliumsalzes 118	125
6.4	Synthese des Kaliumsalzes 119 mit 18-Krone-6	126
6.5	Synthese der Seltenerdmetall-Precursor Ln[N(SiMe₃)₂]₃	127
6.5.1	Synthese der wasserfreien Seltenerdmetallchloride	127
6.5.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	127
6.5.1.2	Synthese von YCl ₃ 120	127
6.5.1.3	Synthese von ScCl ₃ 121	128
6.5.1.4	Synthese von LaCl ₃ 122	128
6.5.1.5	Synthese von LuCl ₃ 123	128
6.5.2	Synthese der Seltenerdmetall-Precursor Ln[N(SiMe ₃) ₂] ₃	129
6.5.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	129
6.5.2.2	Synthese von Y[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 127	129
6.5.2.3	Synthese von Sc[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 128	130
6.5.2.4	Synthese von Lu[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 130	130
6.6	Synthese der Seltenerdmetallkomplexe mit den neuen Bis(sulfoximin)en als Liganden	131
6.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	131
6.6.2	Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus Y[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 127 und Bi(SON-TBS) 94	131
6.6.3	Job-Plot	132
6.6.4	Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus Y[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 127 und Bi(SON-DMTS) 95	133
6.6.5	Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus Y[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 127 und Bi(SON-Ph) 101	135
6.6.6	Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus Y[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 127 und Bi(SON-ValOTBS) 150	135

6.6.7	Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus Sc[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 128 und Bi(SON-TBS) 94	135
6.6.8	Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus La[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 129 und Bi(SON-TBS) 94	136
6.6.9	Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus Lu[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 130 und Bi(SON-TBS) 94	137
6.7	Synthese der Aminoolefine 89 für die intramolekulare Hydroaminierung	138
6.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Nitrile	138
6.7.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Aminoolefine aus den Nitrilen	139
6.7.3	Synthese von 1-Amino-2,2-dimethylpent-4-en 89a	139
6.7.4	Synthese von 1-Amino-2,2-diphenylpent-4-en 89b	140
6.7.5	Synthese von 1-(1-Allylcyclohexyl)methanamin 89c	141
6.7.6	Synthese von (<i>E</i>)-1-Amino-2,2,5-triphenylpent-4-en 89d	142
6.7.7	Synthese von 1-Amino-2,2-diphenylhex-5-en 89e	143
6.8	Enantioselektive intramolekulare Hydroaminierungen	144
6.8.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen im NMR-Maßstab	144
6.8.2	Präparative Synthese von 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin 90b	145
6.8.3	Synthese von (<i>R</i>)- <i>O</i> -Acetylmandelsäure 146	146
6.8.4	Bestimmung der Enantioselektivitäten	146
6.8.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die <i>ee</i> -Bestimmung mit (<i>R</i>)- <i>O</i> -Acetylmandelsäure 146	146
6.8.4.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die <i>ee</i> -Bestimmung mit (<i>S</i>)-Mosher-Säurechlorid 142	147
6.8.4.3	Experimentell bestimmte Enantioselektivitäten	147
7	Anhang	151
7.1	Kristallstrukturdaten	151
7.1.1	Bi(SON-TBS) 94	151
7.1.1.1	Strukturdaten	151
7.1.1.2	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (Å ²)	152
7.1.1.3	Bindungslängen (Å)	154
7.1.1.4	Bindungswinkel (deg)	155
7.1.1.5	Anisotrope Auslenkungsparameter (Å ²)	157
7.1.1.6	Torsionswinkel (deg)	158
7.1.2	Bi(SON- <i>p</i> -Fluorophenyl) 115	159
7.1.2.1	Strukturdaten	159

7.1.2.2	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)	160
7.1.2.3	Bindungslängen (\AA)	161
7.1.2.4	Bindungswinkel (deg)	162
7.1.2.5	Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)	163
7.1.2.6	Torsionswinkel (deg)	164
7.1.3	Kaliumsalz 119 mit 18-Krone-6	165
7.1.3.1	Strukturdaten	165
7.1.3.2	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)	166
7.1.3.3	Bindungslängen (\AA)	169
7.1.3.4	Bindungswinkel (deg)	171
7.1.3.5	Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)	174
7.1.3.6	Torsionswinkel (deg)	176
7.2	Literatur	179

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Beispiele α -chiraler Amine als Wirkstoffe.....	1
Abbildung 2-1: Lanthan-BINOL-Komplex als Katalysator für enantioselektive Hydroaminierungen.....	13
Abbildung 2-2: Weitere chirale Seltenerdmetallkatalysatoren für die Hydroaminierung.....	15
Abbildung 2-3: Achiraler Seltenerdmetallkatalysator für die Hydroaminierung.....	16
Abbildung 2-4: Generische Strukturen von C_2 -symmetrischen Bis(sulfoximin)en.....	17
Abbildung 2-5: Von Bolm synthetisierte Bis(sulfoximin)e.....	17
Abbildung 2-6: Von Cadierno und Harmata verwendete Bis(sulfoximin)e.....	18
Abbildung 3-1: Kristallstruktur von Bi(SON-TBS) 94 (weiß: Wasserstoff; schwarz: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel; grün: Silizium).....	28
Abbildung 3-2: Kristallstruktur von Bi(SON- <i>p</i> -Fluorophenyl) 115 (weiß: Wasserstoff; schwarz: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel; grün: Fluor).....	37
Abbildung 3-3: ^1H -NMR-Spektren des Liganden 94 sowie des Kaliumsalzes 118 in Benzol- D_6	40
Abbildung 3-4: ^1H -NMR-Spektren des Liganden 94 sowie des Kaliumsalzes 119 in Benzol- D_6	41
Abbildung 3-5: Ausschnitt aus den GATED-Decoupled ^{13}C -NMR-Spektren des Liganden 94 und des Salzes 119 in Benzol- D_6	42
Abbildung 3-6: Kristallstruktur des Salzes 119 (weiß: Wasserstoff; schwarz: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel; grün: Silizium; orange: Kalium).....	43
Abbildung 3-7: ^1H -NMR-Spektren des Komplexes 134 im Vergleich mit dem Liganden 94 und dem Kaliumsalz 119 jeweils in Benzol- D_6 (* Verunreinigungen: Toluol bei 7.010-7.134 ppm und 2.106 ppm; Hexamethyldisilazan bei 0.084 ppm).....	50
Abbildung 3-8: Ausschnitt aus den GATED-Decoupled ^{13}C -NMR-Spektren des Liganden 94 und des Komplexes 134 in Benzol- D_6	50
Abbildung 3-9: ^{15}N -NMR-Verschiebungen von Ligand 94 , dem Kaliumsalzen 118 und 119 , dem Yttrium-Precursor 127 sowie dem Produkt 134	51
Abbildung 3-10: ^{89}Y -NMR-Spektren des Yttrium-Precursors 127 und des Komplexes 134 in Benzol- D_6 (* Artefakt).....	52
Abbildung 3-11: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren des Liganden 94 sowie der Umsetzungen von 94 und 127 in verschiedenen Stöchiometrien in Benzol- D_6 (* Verunreinigung: Toluol bei 7.010-7.134 ppm).....	53
Abbildung 3-12: ^{89}Y -NMR-Spektren des Precursors 127 sowie der Umsetzungen von 94 und 127 in verschiedenen Stöchiometrien in Benzol- D_6 (* Artefakt).....	54
Abbildung 3-13: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Probe 3 (Tabelle 3-8).....	56
Abbildung 3-14: Job-Plot der ^1H -NMR-Intensitäten.....	57
Abbildung 3-15: Job-Plot der ^1H -NMR-Intensitäten nach Tausch des Lösungsmittels.....	58
Abbildung 3-16: Erwartete Struktur des beobachteten 2:1-Komplexes 136	58
Abbildung 3-17: Numerisch berechneter Job-Plot (durchgehende Linien) mit Fehler (gepunktete Linien) und experimentellen Werten (Symbole; die Werte für 127 und 137 sind aus der Stoffmengenbilanz von Yttrium berechnet).....	61

Abbildung 3-18: 2D DOSY eines Gemischs der Komplexe 135 und 136 mit dem Liganden 94 in Benzol-D ₆	62
Abbildung 3-19: Übersicht über die Diffusionskoeffizienten sowie die tatsächlichen und die daraus berechneten Molekulargewichte.....	63
Abbildung 3-20: Koordinationsmodi für Yttrium an ein Bis(sulfoximin).	65
Abbildung 3-21: Mögliche Koordinationsgeometrien für Yttrium-Komplexe mit dem monodentaten Liganden [N(SiMe ₃) ₂] ⁻ und einem bidentaten, einfach deprotonierten Bis(sulfoximin).	66
Abbildung 3-22: Optimierte Komplex-Geometrien für YL ₂ B mit O/O-Koordination, N/N-Koordination und den zugehörigen relativen Enthalpien.	67
Abbildung 3-23: Optimierte Komplex-Geometrien für YLB ₂ mit O/O-Koordination, O/N-Koordination und den zugehörigen relativen Enthalpien.	68
Abbildung 3-24: Optimierte Komplex-Geometrien für YB ₃ mit den zugehörigen relativen Enthalpien.....	69
Abbildung 3-25: Lineare Regression der magnetischen Abschirmungen für die Yttrium-Kerne der energetisch niedrigsten berechneten Bis(sulfoximin)-Komplexe sowie Y ₄ (acac) ₁₀ (OH) ₂ und [Y(H ₂ O) ₈] ³⁺	70
Abbildung 3-26: Auftragung der experimentellen gegen die berechneten ⁸⁹ Y-NMR-Verschiebungen. Jeder Punkt entspricht einer berechneten Struktur, wobei die ausgefüllten Punkte jeweils den energetisch niedrigsten Komplexen entsprechen, die für die lineare Regression verwendet wurden. An der rechten Seite befindet sich das experimentelle ⁸⁹ Y-NMR-Spektrum, aus dem die Werte entnommen wurden.	72
Abbildung 3-27: Apparatur zum Umkondensieren der flüchtigen Produkte 90a und 90c mit dem Lösungsmittel.	76
Abbildung 3-28: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum des (<i>R</i>)-Mosher-Amids 143e in enantiomerenangereicherter (500 MHz; oben) und racemischer (300 MHz, unten) Form in CDCl ₃ bei 300 K.....	78
Abbildung 3-29: ¹⁹ F-NMR-Spektrum des (<i>R</i>)-Mosher-Amids 143c in racemischer und enantiomerenangereicherter Form in CDCl ₃ bei 324 K (* Verunreinigungen: Mosher-Säurechlorid bei -70.0 ppm und Mosher-Säure bei -71.7 ppm).	78
Abbildung 3-30: Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum der diastereomeren Salze bestehend aus (<i>R</i>)-O-Acetylmandelsäure und 89a in racemischer und enantiomerenangereicherter Form in CDCl ₃ bei 300 K.....	79
Abbildung 3-31: ⁸⁹ Y-NMR-Spektren des Precursors 127 sowie der Umsetzungen von 95 und 127 in verschiedenen Stöchiometrien in Benzol-D ₆ (* Artefakt).	85
Abbildung 3-32: Weitere bekannte geminale Bis(sulfoximin)e zur Umsetzung mit 127	87
Abbildung 3-33: Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren des Liganden 94 sowie der Umsetzungen von 94 und 130 in verschiedenen Stöchiometrien in Benzol-D ₆ (* Verunreinigung: Toluol bei 7.010-7.134 ppm).	95
Abbildung 4-1: Lewis-Formel und Kristallstruktur des Salzes 119 (schwarz: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel; grün: Silizium; orange: Kalium).	97
Abbildung 4-2: ⁸⁹ Y-NMR-Spektren des Precursors 127 sowie der Umsetzungen von 94 und 127 in verschiedenen Stöchiometrien in Benzol-D ₆ (* Artefakt).	98
Abbildung 4-3: Numerisch berechneter Job-Plot (durchgehende Linien) mit Fehler (gepunktete Linien) und experimentellen Werten (Punkte; die Werte für 127 und 137 sind aus der Stoffmengenbilanz von Yttrium berechnet).	99
Abbildung 5-1: Mittels DFT berechnete Übergangszustände der Hydroaminierung zu den Enantiomeren des Pyrrolidins 90a überlagert (links) und als separate Kalottenmodelle (rechts).....	102

Abbildung 5-2: Mögliche Yttrium-Komplexe mit den Sulfoximinen **159-161** im Verhältnis 1:1. 105

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Übersicht über die durchgeführten Synthesen von Diaryliodoniumtriflaten.....	33
Tabelle 3-2: Synthese von Bi(SON- <i>t</i> -Butylphenyl) 113	35
Tabelle 3-3: Synthese von Bi(SON-Mesityl) 114	36
Tabelle 3-4: Synthese von Bi(SON- <i>p</i> -Fluorophenyl) 115	36
Tabelle 3-5: Versuche zur Synthese von Bi(SON- <i>p</i> -Nitrophenyl) 116	38
Tabelle 3-6: Versuche zur Methylierung des Bis(sulfoximin)s 69	39
Tabelle 3-7: Synthese der wasserfreien Seltenerdmetallchloride.....	44
Tabelle 3-8: Zusammensetzung der Lösungen für den Job-Plot.....	55
Tabelle 3-9: Asymmetrische Yttrium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-TBS) 94 als Ligand.....	81
Tabelle 3-10: Asymmetrische Yttrium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-DMTS) 95 als Ligand.....	84
Tabelle 3-11: Asymmetrische Yttrium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-Ph) 101 als Ligand.....	86
Tabelle 3-12: Asymmetrische Yttrium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-ValOTBS) 150 als Ligand.....	88
Tabelle 3-13: Asymmetrische Scandium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-TBS) 94 als Ligand.....	91
Tabelle 3-14: Asymmetrische Lanthan(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-TBS) 94 als Ligand.....	92
Tabelle 3-15: Asymmetrische Lutetium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-TBS) 94 als Ligand.....	94
Tabelle 4-1: Asymmetrische Yttrium(III)- und Lutetium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit zwei Äquivalenten Bi(SON-TBS) 94 als Ligand.....	100
Tabelle 6-1: Zusammensetzung der Lösungen für den Job-Plot.....	133
Tabelle 6-2: Überblick über alle beschriebenen asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierungen.....	147

Verzeichnis der Schemata

Schema 1-1: Synthesestrategien für primäre α -chirale Amine.....	2
Schema 1-2: Diastereoselektive Synthese von Sertralin 4	2
Schema 1-3: Enantioselektive Synthese von Rivastigmin 5	3
Schema 2-1: Hydroaminierung eines Olefins (R^1 - R^6 = H, Alkyl, Aryl).....	5
Schema 2-2: Palladium-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung nach Hartwig.....	6
Schema 2-3: Eisen(III)-chlorid als Katalysator für intramolekulare Hydroaminierungen.....	6
Schema 2-4: Rhodium-katalysierte enantioselektive intramolekulare Hydroaminierung.....	7
Schema 2-5: Organokatalytische Hydroaminierung.....	8
Schema 2-6: Zirkonium-katalysierte enantioselektive intramolekulare Hydroaminierung.....	8
Schema 2-7: Magnesium-katalysierte enantioselektive intramolekulare Hydroaminierung.....	9
Schema 2-8: Mechanismus der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierung mit σ - Insertion.....	10
Schema 2-9: Mechanismus der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierung ohne σ - Insertion.....	11
Schema 2-10: Erste Seltenerdmetall-katalysierte asymmetrische Hydroaminierung.....	12
Schema 2-11: Erste Seltenerdmetall-katalysierte asymmetrische intermolekulare Hydroaminierung.....	13
Schema 2-12: Aufbau eines vierfach substituierten stereogenen Zentrums durch Hydroaminierung.....	14
Schema 2-13: Selektivster chiraler Seltenerdmetall-Katalysator.....	14
Schema 2-14: Synthese des freien geminalen Bis(sulfoximin)s 69	19
Schema 2-15: Synthese von Derivaten des Bis(sulfoximin)s 63	20
Schema 2-16: Synthese von einem Derivat des Bis(sulfoximin)s 69	20
Schema 2-17: Anwendung des Dihydroxybis(sulfoximin)s 63 als Ligand für Bor in der enantioselektiven Reduktion von Acetophenon.....	21
Schema 2-18: Asymmetrische Addition von Diethylzink an Cyclohexenon.....	21
Schema 2-19: Bimetall-katalysierte oxidative Kupplung.....	22
Schema 2-20: Vanadium-katalysierte oxidative Kupplung.....	22
Schema 2-21: Palladium-katalysierte allylische Substitution.....	23
Schema 2-22: Kupfer-katalysierte Diels-Alder-Reaktion.....	23
Schema 2-23: Asymmetrische intramolekulare Hydroaminierung.....	24
Schema 2-24: Vergleich des Bis(iminophosphoran)s 91 mit einem geminalen Bis(sulfoximin) 92	25
Schema 2-25: Zusammenfassung der Aufgabenstellung für diese Arbeit.....	25
Schema 3-1: Schematische Übersicht des Ergebnisteils.....	26
Schema 3-2: Synthese von Bi(SON-TBS) 94	27
Schema 3-3: Synthese von Bi(SON-DMTS) 95	28
Schema 3-4: Versuch zur Synthese von Bi(SON-TBDPS) 96	29
Schema 3-5: Versuch zur Synthese von Bi(SON-TPS) 98	29
Schema 3-6: Synthese von Bi(SON-TEs) 99	29

Schema 3-7: Synthese von Bi(SON-DMPS) 100	30
Schema 3-8: Versuche von Mehler zur Arylierung von 69	31
Schema 3-9: Arylierung eines Sulfoximins nach Varma et al.	31
Schema 3-10: Erste Arylierung von Bi(SON-H) 69	32
Schema 3-11: Strategien zur Synthese von Diaryliodoniumsalzen.	32
Schema 3-12: Synthese von Bis(<i>m</i> -nitrophenyl)iodoniumbromid 112	34
Schema 3-13: Synthese des Kaliumsalzes 118	40
Schema 3-14: Synthese des Salzes 119 mit 18-Krone-6.	41
Schema 3-15: Synthese der Seltenerdmetall-Precursor Ln[N(SiMe ₃) ₂] ₃	45
Schema 3-16: Synthese von Y[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 127	46
Schema 3-17: Synthese von Sc[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 128	47
Schema 3-18: Synthese von La[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 129	47
Schema 3-19: Synthese von La[N(SiMe ₃) ₂] ₃ · (THF) ₃ 132	47
Schema 3-20: Synthese von Lu[N(SiMe ₃) ₂] ₃ 130	48
Schema 3-21: Versuch zur Bildung eines Bis(sulfoximin)-Yttrium-Komplexes im Vergleich mit dem literaturbekannten Bis(iminophosphan)-Komplex 133	49
Schema 3-22: Vereinfachung der Struktur 94 für die DFT-Rechnungen.	64
Schema 3-23: Synthese der Aminoolefine 89	73
Schema 3-24: Übersicht über die durchgeführten intramolekularen Hydroaminierungen.	75
Schema 3-25: Synthese der (<i>R</i>)-Mosher-Amide 143	77
Schema 3-26: Synthese von (<i>R</i>)- <i>O</i> -Acetylmandelsäure 146	79
Schema 4-1: Übersicht über die in dieser Arbeit erstmals synthetisierten geminalen Bis(sulfoximine).	96
Schema 5-1: Retrosynthese eines Bis(sulfoximin)s 151 mit Substituenten an den Arylresten.	103
Schema 5-2: Ideen zur Synthese neuer Bis(sulfoximine) mit sterisch anspruchsvolleren Resten am Schwefel.	103
Schema 5-3: Synthese weiterer Methylsulfoximine.	104

Abkürzungsverzeichnis

18-K-6	18-Krone-6
abs.	absolutiert
acac	acetylacetonato
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl-
BINOL	2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl
br	breit
BSA	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)acetamid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Cp	1,3-Cyclopentadien
D	Tag(e)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMEDA	<i>N,N'</i> -Dimethylethyldiamin
DMF	Dimethylformamid
DMTS	Dimethylhexylsilyl-
DMPS	Dimethylphenylsilyl-
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOSY	Diffusion Ordered Spectroscopy
<i>dr</i>	Diastereomerenverhältnis
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
h	Stunde(n)
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

HR	High-Resolution
IR	Infrarotspektroskopie
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LED	Light-Emitting Diode
<i>m</i>	meta
Me	Methyl
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
nb	nicht bestimmt
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
PE	Petrolether
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenyl
R _F	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
t	Zeit
<i>t</i>	<i>tert</i> -
TBDPS	<i>t</i> -Butyldiphenylsilyl-
TBS	<i>t</i> -Butyldimethylsilyl-
TES	Triethylsilyl-
Tf	Trifluormethansulfonyl-
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl-
TPS	Triphenylsilyl-
Ts	<i>para</i> -Tolylsulfonyl-

1 Einleitung

α -chirale Amine sind zentrale Bausteine vieler Naturstoffe. Neben den Aminosäuren enthalten beispielsweise auch zahlreiche Alkaloide und Penicilline dieses Strukturmotiv. Dementsprechend basieren verschiedene erfolgreiche Wirkstoffe ebenso auf α -chiralen Aminen (Abbildung 1-1).^[1]

Unter den ältesten Beispielen für pharmakologisch wirksame Naturstoffe sind der schmerz- und hustenreizstillende Wirkstoff Codein **1** und das Antibiotikum Penicillin G **2**.^[2] Ein neuerer Wirkstoff ist das Lycopodium-Alkaloid Huperzin A **3**, welches aus Bärlappgewächsen isoliert wird.^[3] Dessen Eignung als Alzheimer-Medikament wird momentan in klinischen Studien untersucht.^[4]

Daneben gibt es viele Beispiele synthetischer Strukturen wie das Antidepressivum Sertralin **4**, das bereits etablierte Alzheimer-Medikament Rivastigmin **5** oder Lariam **6**, das zur Behandlung von Malaria eingesetzt wird.^[1]

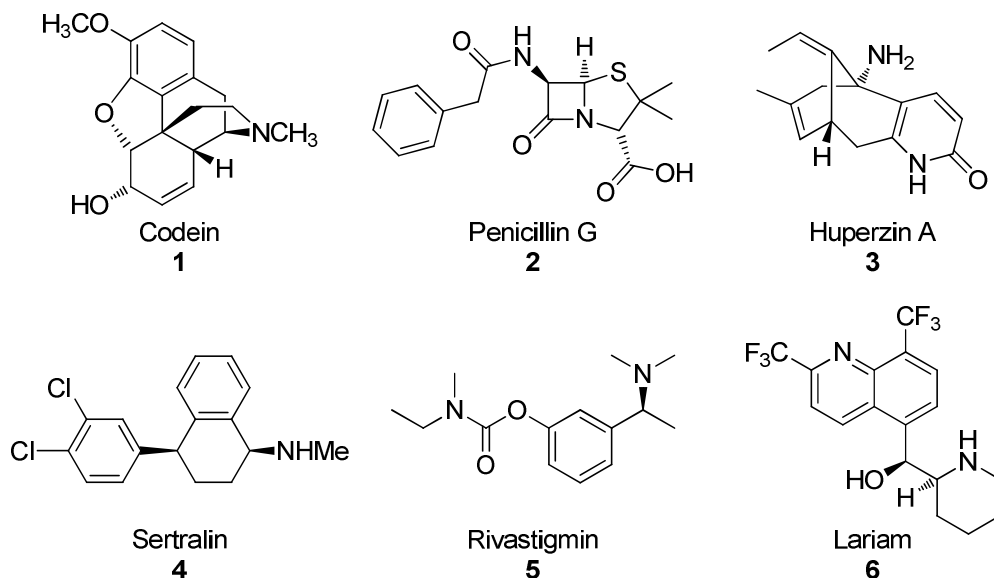
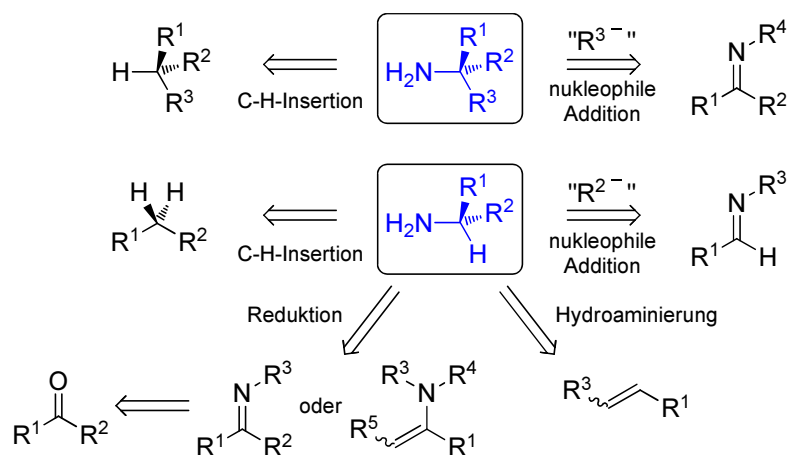


Abbildung 1-1: Beispiele α -chiraler Amine als Wirkstoffe.

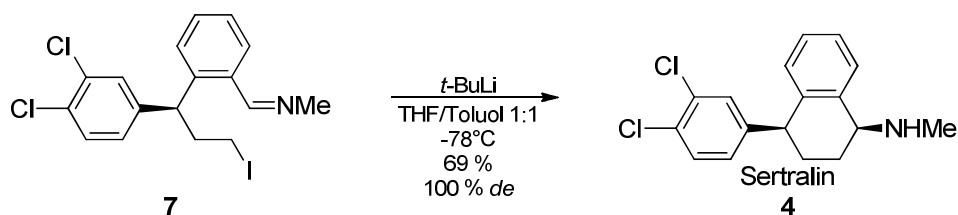
Trotz des großen Bedarfs an chiralen Aminen bleibt die Synthese anspruchsvoll. Dies wird auch am Beispiel des Codein **1** deutlich, wovon bereits zahlreiche, teils enantioselektive Totalsynthesen veröffentlicht wurden.^[5] Technisch ist allerdings keine davon rentabel. Daher wird dieser Wirkstoff durch Methylierung des Phenols von aus Schlafmohn gewonnenem Morphin hergestellt.

Die synthetischen Möglichkeiten zum Aufbau α -chiraler primärer Amine sind in Schema 1-1 dargestellt.^[1] Der Aufbau vierfach substituierter stereogener Zentren ist mittels C-H-Aminierung oder Addition eines C-Nucleophils an ein Imin möglich. Auf diese Weise lassen sich auch dreifach substituierte stereogene Zentren darstellen. Neben der Hydroaminierung spielt auf diesem Gebiet vor allem die klassische Reduktion von Iminen oder Enaminen eine wichtige Rolle. Dazu gehören auch reduktive Aminierungen direkt aus den entsprechenden Carbonylverbindungen.



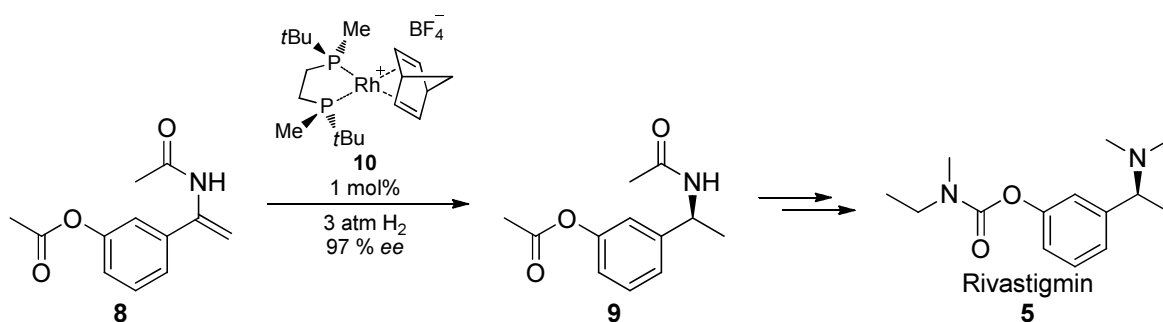
Schema 1-1: Synthesestrategien für primäre α -chirale Amine.

Ein Beispiel für die Addition eines C-Nucleophils an ein Imin ist die Synthese des Antidepressivums Sertralin **4** (Schema 1-2).^[6] Kontrolliert durch das in **7** bereits vorhandene stereogene Zentrum, wird Sertralin **4** in dieser intramolekularen Reaktion als reines Diastereomer erhalten.



Schema 1-2: Diastereoselektive Synthese von Sertralin **4**.

Das stereogene Zentrum des Alzheimer-Medikaments Rivastigmin **5** kann durch enantioselective Hydrierung des Enamins **8** aufgebaut werden (Schema 1-3).^[7] Das benötigte Enantiomer des Amins **9** wird mit Hilfe des chiralen Rhodium-Komplexes **10** mit einem Enantiomerenüberschuss von 97 % *ee* erhalten.



Schema 1-3: Enantioselective Synthese von Rivastigmin **5**.

Für die Koordination des chiralen Rhodium-Komplexes ist die Acetylgruppe am Enamin **8** (Schema 1-3) essenziell. Diese muss in mehreren Syntheseschritten zunächst angebracht und nach der Reduktion wieder entfernt werden. Auch das Iod in **7** (Schema 1-2) wird als Substituent benötigt, um in einem Halogen-Metall-Austausch das C-Nukleophil zu generieren. Beides hat stöchiometrische Mengen an Abfallprodukten zur Folge und ist daher nicht atomökonomisch.

Die Atomökonomie ist für die Produktion von Feinchemikalien wie zum Beispiel Wirkstoffen allerdings entscheidend, da die Kaufanreize für professionelle Chemiekunden maßgeblich durch Nutzen und Preis geprägt sind.^[8] Während der Nutzen eines neuen Wirkstoffs in Tests und klinischen Studien überprüft wird, muss ein konkurrenzfähiges Verfahren zur Synthese also in erster Linie kostengünstig sein. Neben den produktionsunabhängigen Fixkosten wie zum Beispiel denen für Personal und Werkstatt spielen hier die variablen produktionsabhängigen Kosten die entscheidende Rolle. Die wesentlichen Bestandteile dieser variablen Kosten sind Stoffkosten, Energiekosten und Entsorgungskosten. Eine vermeidbare Synthesestufe wie beispielsweise das Anbringen einer Schutzgruppe oder Abgangsgruppe verursacht in allen variablen Bestandteilen unerwünschte Zusatzkosten. Daher ist das Interesse an modernen atomökonomischen Synthesemethoden gerade in der Industrie besonders groß.

Eine vielversprechende Reaktion auf diesem Gebiet zur Synthese chiraler Amine ist die Hydroaminierung (Schema 1-1), in der ein Amin an ein Olefin addiert wird.^[9] Im

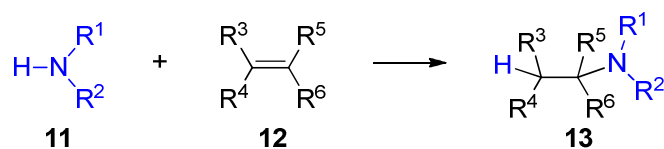
Idealfall funktioniert dies stereo- und regioselektiv ohne vorherige Funktionalisierung einer der beiden Komponenten. Damit werden keinerlei Abfallprodukte erzeugt, die Entsorgungskosten verursachen würden, und die Reaktion ist seitens der Atomökonomie ideal.

Diese interessante Reaktion soll daher im Folgenden näher betrachtet werden.

2 Stand der Forschung

2.1 Hydroaminierung

Als Hydroaminierung wird allgemein die Addition eines Amins **11** an eine Mehrfachbindung, wie zum Beispiel ein Olefin **12**, bezeichnet (Schema 2-1).^[9]



Schema 2-1: Hydroaminierung eines Olefins ($\text{R}^1\text{-R}^6 = \text{H, Alkyl, Aryl}$).

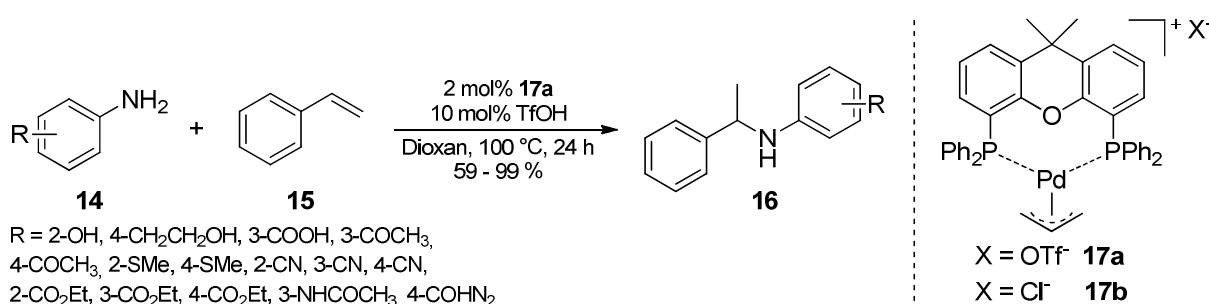
Für die Addition von Ammoniak **11** (Schema 2-1, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) an Ethen **12** ($\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$) beträgt die freie Reaktionsenthalpie beispielsweise -17 kJ/mol .^[9b] Damit wäre die Reaktion thermodynamisch begünstigt. Wegen der elektrostatischen Abstoßung des freien Elektronenpaares des Amins **11** mit der π -Elektronenwolke des Olefins **12** ist die Aktivierungsenergie allerdings sehr hoch. Weiterhin ist auch die Reaktionsentropie negativ. Demzufolge wird das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen, die zur Überwindung der Aktivierungsenergie notwendig wären, zusätzlich auf die Eduktseite verschoben.

Um diese Aktivierungsenergie zu verringern, kann ein elektronenziehender Substituent, wie zum Beispiel eine Carbonylgruppe am Olefin, eingeführt werden. Wenn dies nicht gewünscht ist und die Atomökonomie als zentraler Vorteil der Hydroaminierung gewahrt werden soll, ist die Verwendung eines Katalysators unerlässlich. Prinzipiell kann dafür entweder die Elektronendichte des Olefins abgesenkt oder die Nukleophilie des Amins erhöht werden.

Olefine werden klassisch durch Koordination später Übergangsmetalle aktiviert.^[10] Mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen wie zum Beispiel Ru^0 , Rh^I , Ir^I , Pd^0 , Pt^0 oder Cu^I wird in einigen Fällen allerdings auch eine Aktivierung des Amins

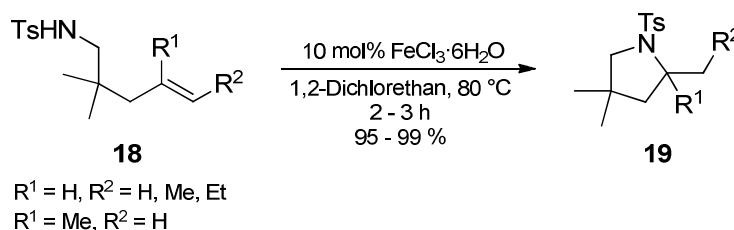
durch oxidative Addition und anschließende Insertion des Olefins in die Metall-Amid-Bindung beobachtet.^[9d]

Die Palladium-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung von Anilinen **14** mit Styrol **15** nach Hartwig (Schema 2-2)^[11] zeigt die hohe Toleranz der Komplexe später Übergangsmetalle gegenüber funktionellen Gruppen. Der kationische Palladium-Xantphos-Komplex **17a** katalysiert diese Reaktion selektiv in Gegenwart von Alkoholen, Carbonsäuren, Thioethern, Nitrilen, Estern und Amiden am Anilin **14**. Ein ähnlicher Komplex **17b** katalysiert zudem die Addition von Anilinen **14** an 1,3-Cyclohexadien.



Schema 2-2: Palladium-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung nach Hartwig.

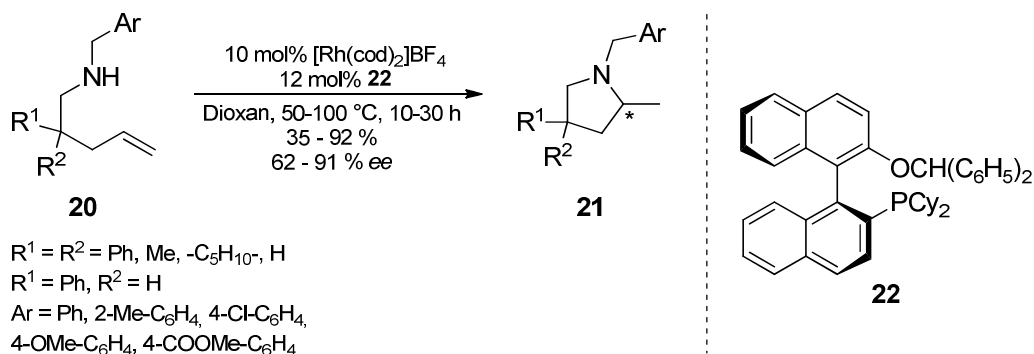
Das im Vergleich zu den bisher genannten späten Übergangsmetallen deutlich preiswertere Eisen eignet sich ebenfalls als Katalysator für die Hydroaminierung. Eisen(III)-chlorid katalysiert beispielsweise die intramolekulare Reaktion der *N*-*p*-Tolylsulfonyl-Aminoolefine **18** und einiger weiterer zu den entsprechenden Pyrrolidinen **19** (Schema 2-3).^[12] Auch eine intermolekulare Hydroaminierung mit Eisen(III)-chlorid als Katalysator ist bekannt.^[13]



Schema 2-3: Eisen(III)-chlorid als Katalysator für intramolekulare Hydroaminierungen.

2010 publizierten Shen und Buchwald die ersten enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierungen von nicht aktivierten Olefinen mit einem späten Übergangsmetall als Katalysator (Schema 2-4).^[14] Ein Rhodium(I)-Komplex mit dem Liganden **22** katalysiert die Hydroaminierung der Benzylamine **20** mit mittleren bis guten

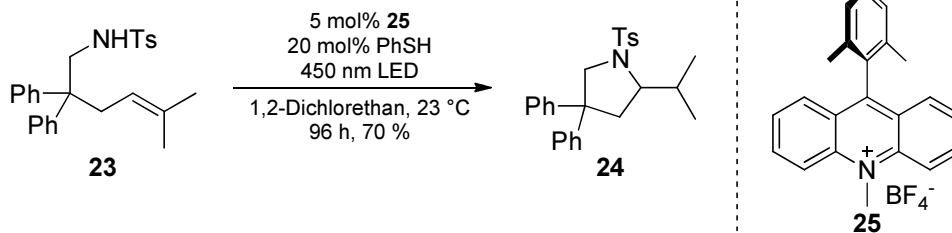
Enantioselektivitäten von 62-91 % *ee* und guten Ausbeuten von 75-92 %. Für unsubstituierte Aminoolefine **20** ($R_1 = R_2 = H$) sind die Ausbeuten mit 35-80 % teilweise schlechter.



Schema 2-4: Rhodium-katalysierte enantioselektive intramolekulare Hydroaminierung.

Es gibt zahlreiche weitere Beispiele chiraler^[10] und achiraler Komplexe später Übergangsmetalle, die gute Katalysatoren für Hydroaminierungen darstellen. Alle benötigen jedoch relativ hohe Reaktionstemperaturen und können lediglich Arylamine oder geschützte Amine (z.B. Benzylamine **20**; Schema 2-4) umsetzen. Freie Alkylamine sind in der Regel basischer als Arylamine und sterisch weniger gehindert als geschützte Amine. Damit stellen sie bessere Liganden für die Übergangsmetalle dar und würden durch stärkere Koordination in Konkurrenz zu den Olefinen treten. Dies wiederum würde zu einer Deaktivierung des Katalysators führen. Zudem ist die Acidität nicht aktivierter Amine zum Teil für die Reaktion nicht ausreichend. Daher müssen elektronenziehende Gruppen wie zum Beispiel Tosylate (siehe **18**; Schema 2-3) eingeführt werden.

Ähnliche Probleme werden bei den wenigen bekannten Organokatalysatoren wie zum Beispiel dem *N*-Methylacridiniumsalz **25** beobachtet (Schema 2-5).^[15] Dieser Photoredox-Katalysator **25** senkt die Elektronendichte des Olefins durch Aufnahme eines Elektrons ab. Thiophenol fungiert dann als Wasserstoffatom-Donor und wird im Anschluss unter Regeneration des Organokatalysators **25** wieder reduziert. Nach Protonentransfer von dem Hydroaminierungsprodukt entsteht erneut Thiophenol. Auch dieses Katalysatorsystem setzt aber bisher lediglich *N*-*p*-Tolylsulfonyl-Aminoolefine, wie zum Beispiel **23**, um.



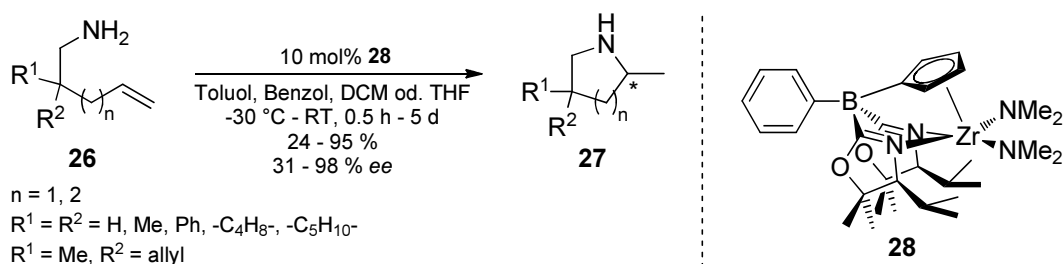
Schema 2-5: Organokatalytische Hydroaminierung.

Allerdings gibt es im Bereich der Organokatalyse noch keinen Katalysator, der Reaktionen wie die in Schema 2-5 gezeigte stereoselektiv katalysiert. Zudem steht die Notwendigkeit eines aktivierenden Substituenten oder einer Schutzgruppe am Amin auch hier im Widerspruch zu der Atomökonomie, dem zentralen Vorteil der Hydroaminierung. Daher kann es in einigen Fällen vorteilhaft sein, alternative Katalysatoren zu verwenden, die nach anderen Mechanismen reagieren.

Komplexe mit Metallen der Gruppen I-V^[9, 10g-j, 16] im Periodensystem und den Lanthanoiden^[9, 10g-j, 16e, 16h-j, 17] aktivieren Amine durch Protolyse. Diese Funktion übernimmt eine ionisch an das Metall gebundene Brønsted-Base wie zum Beispiel der Dimethylamido-Ligand in Katalysator **28** (Schema 2-6).^[18]

Die milden Bedingungen (-30 °C bis RT) bei Reaktionszeiten von meist unter 24 Stunden zeigen, dass diese Protolyse und die anschließende Reaktion der Metall-Amido-Verbindung mit dem Amin deutlich schneller sind, als der Mechanismus bei Aktivierung des Olefins. Die Pyrrolidine **27** (n=1) entstehen mit Enantioselektivitäten von 89-98 % aus den entsprechenden Aminoolefinen **26**. Lediglich für die Piperidine **27** (n = 2) sind die Selektivitäten deutlich geringer (31-46 %).

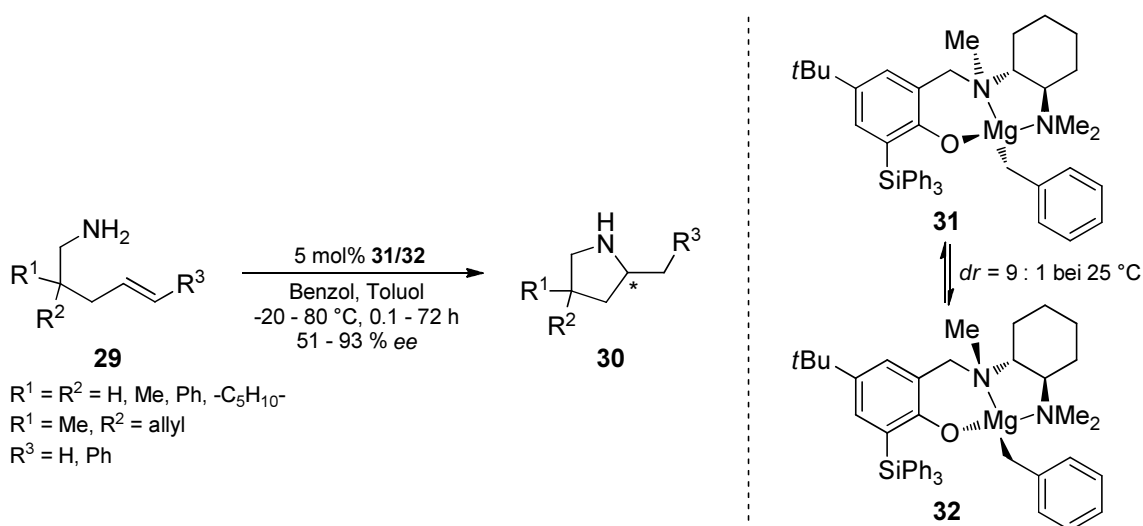
Ein noch reaktiveres Yttrium-Analogon von **28** katalysiert die Bildung der gleichen Produkte **27** mit nahezu identischen Enantiomerenüberschüssen bezüglich der jeweiligen Enantiomere.^[19]



Schema 2-6: Zirkonium-katalysierte enantioselective intramolekulare Hydroaminierung.

Erste Versuche zur enantioselektiven Hydroaminierung mit chiralen Erdalkalimetall-Komplexen scheiterten an der Ligandenreorganisation über das Schlenk-Gleichgewicht. Unter den Reaktionsbedingungen standen die ersten chiralen Calcium-,^[20] Magnesium- und Zinkkomplexe^[21] im Gleichgewicht mit achiralen Spezies, die eine racemische Hintergrundreaktion katalysierten. Daher waren die Enantioselektivitäten sehr niedrig (bis zu 29 % *ee*).

Die ersten gegenüber Reorganisation unter Verlust der chiralen Liganden über das Schlenk-Gleichgewicht stabilen Magnesiumkomplexe waren die Diastereomere **31** und **32** (Schema 2-7),^[22] die ihrerseits miteinander im Gleichgewicht stehen (*dr* = 9:1 bei 25 °C). Das Diastereomeregemisch katalysiert ebenfalls die intramolekulare Hydroaminierung der Aminoolefine **29** unter milden Bedingungen mit Ausbeuten größer als 95 % und mittleren bis sehr guten Enantioselektivitäten.



Schema 2-7: Magnesium-katalysierte enantioselektive intramolekulare Hydroaminierung.

Es gibt zahlreiche weitere Beispiele enantioselektiver und racemischer Hydroaminierungen mit Metallkatalysatoren der Gruppen I, II, IV und V im Periodensystem der Elemente.^[9, 10g-j, 16, 23] Auf Kosten einer geringeren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen zeichnen sie sich im Vergleich zu den späten Übergangsmetallen durch eine deutlich erhöhte Reaktivität aus. Zudem können mit diesen Katalysatoren ohne die Notwendigkeit von Schutzgruppen auch basischere Amine umgesetzt werden.

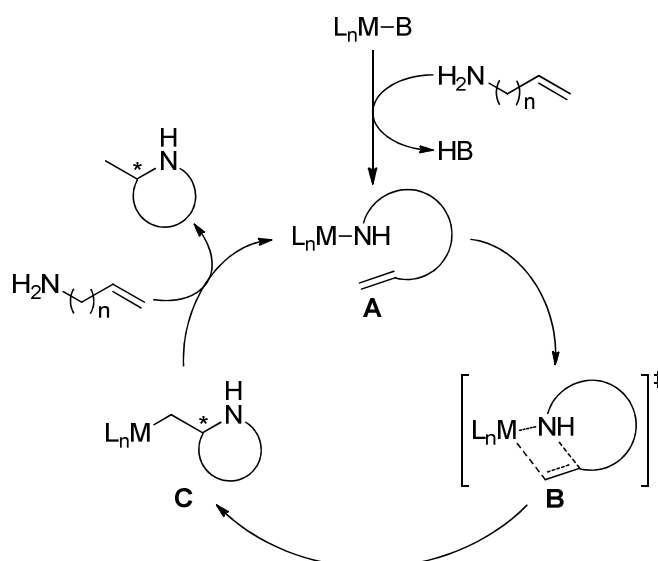
Auch die Elemente der Gruppe III und die Lanthanoide, die unter dem Namen seltene Erden zusammengefasst werden, weisen diese Vorteile auf. Zudem sind die meisten

Seltenerdmetalle dreiwertig und bilden Bindungen mit überwiegend ionischem Anteil. Daher besteht eine hohe Ähnlichkeit in der Chemie dieser Elemente, deren Unterschiede vor allem durch die Ionenradien geprägt werden (z. B. Sc^{3+} 81 pm, Ho^{3+} 91 pm, Y^{3+} 92 pm, Lu^{3+} 85 pm, La^{3+} 114 pm).^[24]

Da der Radius des Zentralatoms sowohl die Selektivität als auch die Aktivität eines Katalysators entscheidend beeinflussen kann, ist diese Gruppe eine Art Baukasten für den Katalysatordesigner, weshalb sie in den folgenden Kapiteln näher beleuchtet werden soll.

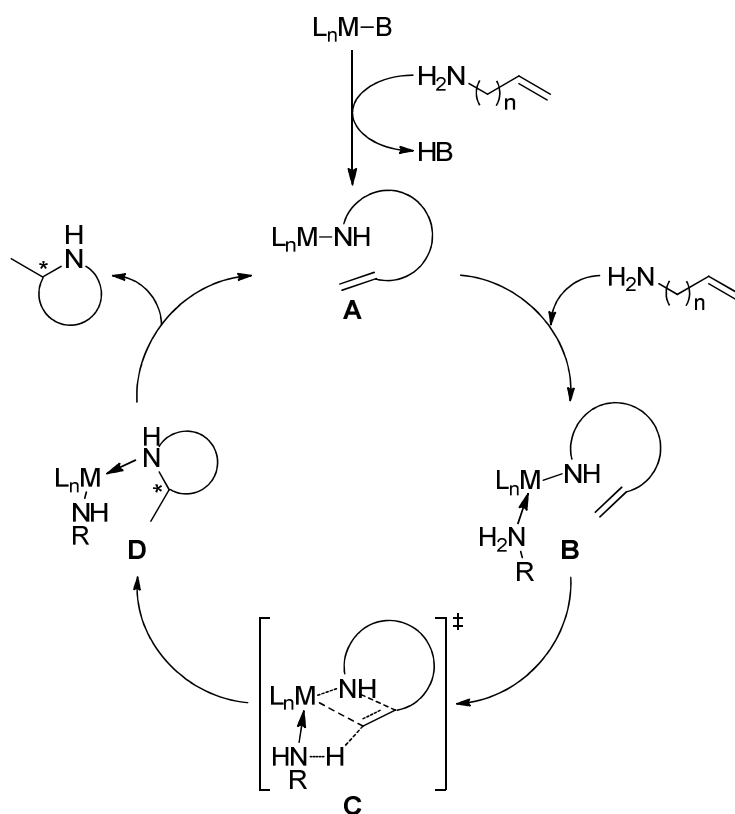
2.1.1 Mechanismus der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierung

Wie eingangs erwähnt, besteht der Auftaktschritt der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierung in der Deprotonierung des Amins mittels einer starken Brønsted-Base B, die ionisch an das katalytisch aktive Metall M gebunden ist (Schema 2-8). Dabei wird die konjugierte Säure HB frei. Diese wird nicht zu stark gewählt, da HB andernfalls einen Konkurrenzliganden für das Substrat darstellen und damit die Katalyse inhibieren würde. Die Nukleophilie des Stickstoff-Atoms ist in dem entstehenden Metall-Amido-Komplex A im Vergleich zu dem Aminoolefin deutlich erhöht. Dies ermöglicht die Insertion des Olefins in die M-N-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt B unter Bildung des Organyls C. Nach Protolyse der Metall-Kohlenstoff-Bindung mit einem weiteren Aminoolefin entstehen das Produkt und erneut die Metall-Amido-Verbindung A.^[25]



Schema 2-8: Mechanismus der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierung mit σ -Insertion.

Alternativ wird noch der sogenannte nicht-insertierende Mechanismus diskutiert (Schema 2-9).^[19] Nach Bildung des Metall-Amido-Komplexes **A** koordiniert hier ein weiteres Aminoolefin an das Metall **M**. In dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt überträgt dieses über den sechsgliedrigen Übergangszustand **C** direkt ein Proton an die ehemalige Doppelbindung des sich bildenden sekundären Amins. In dem entstehenden Komplex **D** ist das Produkt nur koordinativ an das Metall gebunden und kann unter Bildung der Ausgangsverbindung **A** dissoziieren.



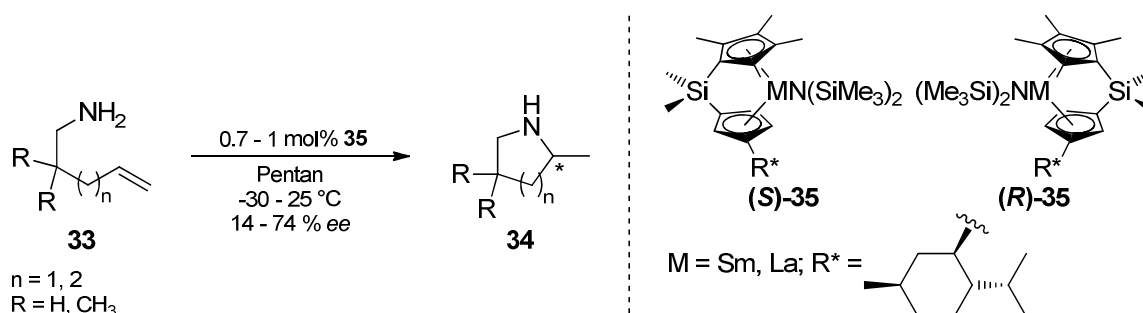
Schema 2-9: Mechanismus der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierung ohne σ -Insertion.

In einigen Experimenten wurde ein kinetischer Isotopeneffekt beim Vergleich von Reaktionsgeschwindigkeiten mit NH_2 - bzw. ND_2 -Gruppen beobachtet.^[19] Dies spricht für die Spaltung der N-H-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und damit für den nicht-insertierenden Mechanismus (Schema 2-9). DFT-Rechnungen deuten hingegen auf den σ -Insertions-Mechanismus hin (Schema 2-8).^[25] Aufgrund dieser Uneinigkeit in der Literatur spielen abhängig von der Beschaffenheit des Katalysators wahrscheinlich beide Mechanismen eine Rolle.

2.1.2 Liganden in der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierung

Die erste Seltenerdmetall-katalysierte Hydroaminierung wurde 1989 von Marks publiziert.^[26] Er berichtet, dass das Lanthanocen $(Cp_2LaH)_2$ intramolekulare Hydroaminierungen einfacher, ungeschützter Aminoolefine katalysiert. Dies wurde auf die chiralen Metallocene **35** (Schema 2-10) ausgeweitet, mit denen die ersten Seltenerdmetall-katalysierten enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierungen durchgeführt wurden.^[27] Unter den Bedingungen der Hydroaminierungen wird allerdings eine Epimerisierung der Diastereomere (*S*)-**35** und (*R*)-**35** zur Gleichgewichtszusammensetzung von (*S*)-**35**:(*R*)-**35** = 95:5 beobachtet. Daher sind die Enantiomerenüberschüsse unabhängig von der Anfangskonfiguration des Katalysators und nicht höher als 74 % *ee*.^[28]

Diese Epimerisierung konnte auch durch Variation des Liganden und der Metalle nicht unterbunden werden.^[17a, 28]



Schema 2-10: Erste Seltenerdmetall-katalysierte asymmetrische Hydroaminierung.

Den Grundstein für die weitere Entwicklung von Liganden für die Seltenerdmetall-katalysierte Hydroaminierung legte Livinghouse. Er berichtete 2001, dass auch einfach zugängliche Metallamide wie $M[N(SiMe_3)_2]_3$ ^[29] ($M = Y, Nd$) intramolekulare Hydroaminierungen wie die in Schema 2-10 gezeigten katalysieren.^[30]

Durch Austausch von einem oder zwei der Amidoliganden in $M[N(SiMe_3)_2]_3$ ($M =$ Seltenerdmetall) wurden seitdem viele neue Katalysatoren für stereounselektive und enantioselektive Hydroaminierungen synthetisiert. Ein Beispiel ist der BINOL-Komplex **36** (Abbildung 2-1), der ebenfalls die Hydroaminierung von Aminoolefinen **33** (Schema 2-10; 71 % *ee* für $n = 1, R = H$) katalysiert.^[31]

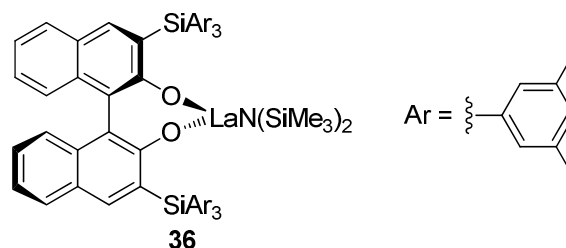
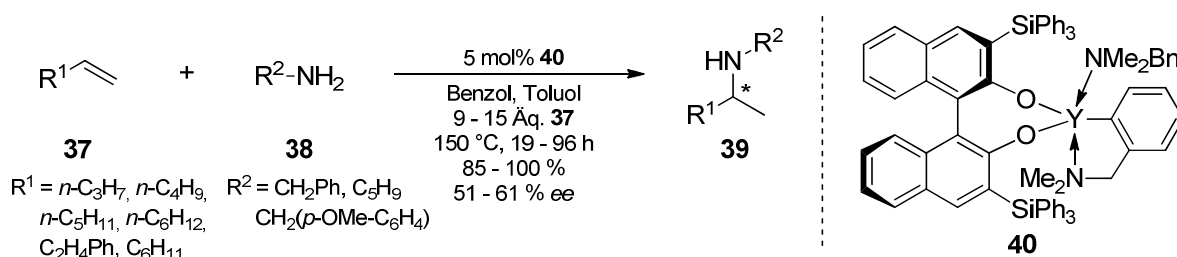


Abbildung 2-1: Lanthan-BINOL-Komplex als Katalysator für enantioselektive Hydroaminierungen.

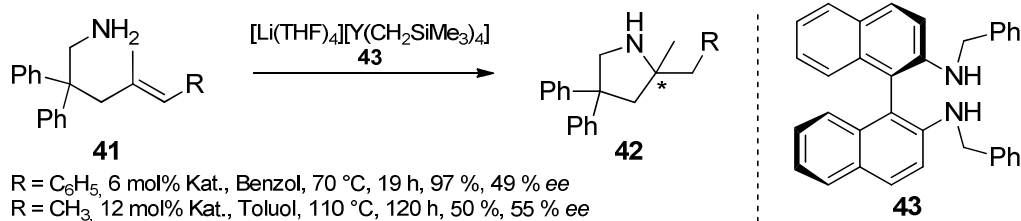
Viele der chiralen Liganden enthalten Biarylachsen als stereogene Elemente. Ein weiteres Beispiel ist der dem Lanthan-Komplex **36** (Abbildung 2-1) ähnliche Yttrium-Komplex **40** (Schema 2-11), der 2010 als erster Seltenerdmetallkatalysator für die asymmetrische intermolekulare Hydroaminierung publiziert wurde.^[32] Im Gegensatz zu den intramolekularen Reaktionen ist hier eine deutlich höhere Reaktions-temperatur von 150 °C und ein Überschuss des Olefins **37** nötig. Dabei werden auch hier nichtaktivierte Olefine **37** mit ungeschützten Aminen **38** zu den α -chiralen Aminen **39** umgesetzt. Bei Ausbeuten von 85-100 % werden mittlere Enantio-selektivitäten von 51-61 % *ee* erreicht.

Komplexe des Typs **40** wurden allerdings auch sehr erfolgreich als Katalysatoren für intramolekulare Hydroaminierungen von Aminoolefinen **33** (Schema 2-10) eingesetzt. Mit Scandium als Zentralatom konnten Spitzenwerte von bis zu 95 % *ee* ($n=1$, R=Ph; Ausbeute 94 %) erreicht werden.^[31]



Schema 2-11: Erste Seltenerdmetall-katalysierte asymmetrische intermolekulare Hydroaminierung.

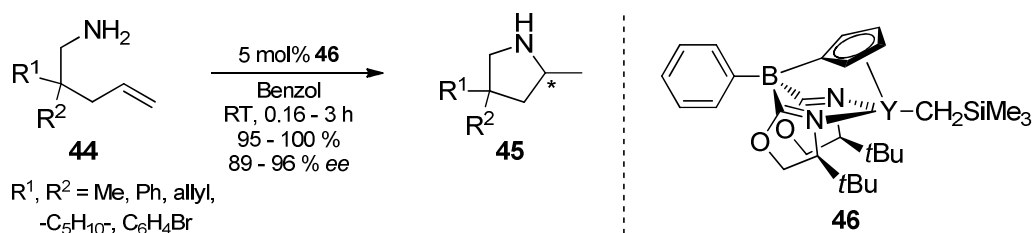
Mit dem Binaphthyldiamin **43** (Schema 2-12) als Ligand für Yttrium gelang 2011 erstmals der Aufbau eines enantiomerenangereicherten vierfach substituierten stereogenen Zentrums mittels intramolekularer Yttrium-katalysierter Hydroaminierung der Aminoolefine **41**.^[33] Trotz des geringen Umsatzes für R = CH₃ von 50 % und mittleren Enantioselektivitäten von 49 % *ee* und 55 % *ee* ist dies ein richtungsweisender Fortschritt.



Schema 2-12: Aufbau eines vierfach substituierten stereogenen Zentrums durch Hydroaminierung.

Die bisher besten Enantioselektivitäten in der Seltenerdmetall-katalysierten intramolekularen Hydroaminierung werden mit dem Oxazolinyborato-Yttrium-Komplex **46** (Schema 2-13) erreicht.^[19] Im Gegensatz zu vielen anderen Katalysatoren werden hier nicht nur einzelne, sondern alle Pyrrolidine **45** in sehr guten Ausbeuten und Enantioselektivitäten von 89-96 % *ee* erhalten. Dies gilt allerdings nur für die abgebildeten Modellsubstrate **44**. Anwendungen in zielmolekülorientierten Synthesen sind noch nicht bekannt.

Dieses Halbsandwich-Ligandensystem mit zwei zentrochiralen Kohlenstoffatomen im Borabis(oxazolin)-Teil hat sich in ähnlicher Form auch mit Zirkonium als Zentralatom als erfolgreich erwiesen (siehe Kapitel 2.1; Schema 2-6).^[18]



Schema 2-13: Selektivster chiraler Seltenerdmetall-Katalysator.

Neben den Cyclopentadien- und Biarylverbindungen wurden Seltenerdmetall-Komplexe mit zahlreichen weiteren chiralen und achiralen^[34] Liganden synthetisiert, die sich unterschiedlich gut als Katalysatoren für Hydroaminierungen eignen.^[9d, 17a]

Eine Auswahl an weiteren chiralen Seltenerdmetall-Katalysatoren für die Umsetzung einfacher Aminoolefine wie **44** (Schema 2-13) zeigt Abbildung 2-2. Dabei handelt es sich jeweils um deprotonierte Amine oder Imine als Liganden. Der Tetraaza-Yttrium-Komplex **47** katalysiert intramolekulare Hydroaminierungen der Aminoolefine **44** mit bis zu 90 % *ee*,^[35] während mit dem Komplex **48** lediglich 11 % *ee* erreicht werden.^[36] Der verbrückte Aminotroponiminat-Komplex **49**^[37] kann als höherer Homologe des Bis(β -diketiminato)-Komplexes **50**^[38] angesehen werden. Ähnlich setzt sich dies in dem Benzamidinat-Komplex **51**^[39] fort. Die Katalysatoren **50** und **51** zeigen auch

vergleichbare Reaktivitäten und mittlere Selektivitäten (bis zu 76 % *ee* bzw. 75 % *ee*), während **49** bei etwas geringerer Reaktivität weniger gute Enantioselektivitäten in der asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierung erreicht.

Der Bis(oxazolinato)-Lanthan-Komplex **52** (Abbildung 2-2) zeigt gute Reaktivitäten und mittlere bis gute Enantioselektivitäten (bis zu 67 % *ee*).^[40] Der Ligand in **52** ist zudem auch strukturell interessant. Er enthält zwei Iminfunktionen, die über eine C-H-acide Methylenbrücke miteinander verknüpft sind. Dieses Strukturmotiv spielt in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle.

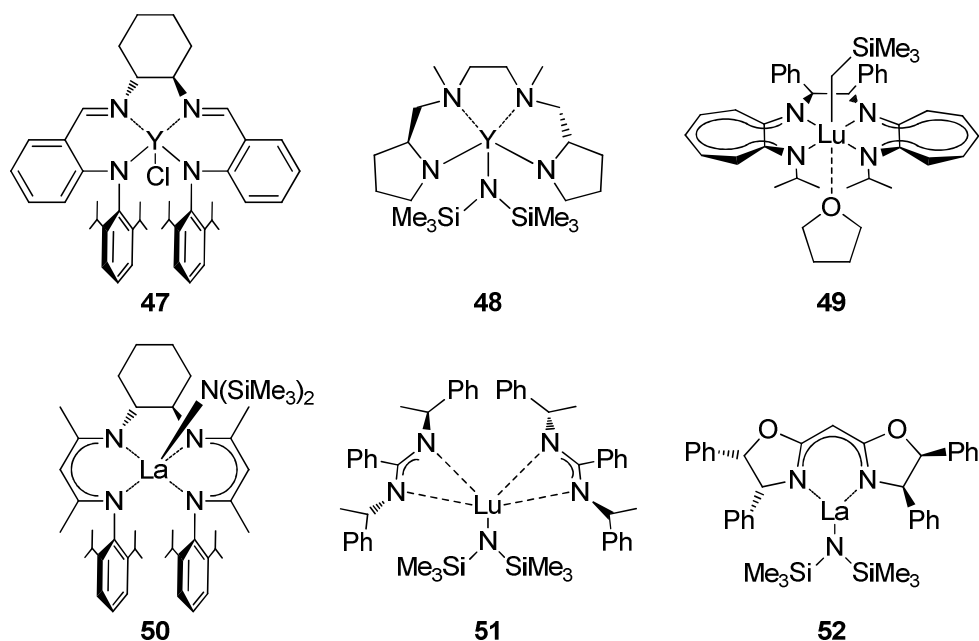


Abbildung 2-2: Weitere chirale Seltenerdmetallkatalysatoren für die Hydroaminierung.

Eng mit dem Bis(oxazolin) in **52** verwandt ist die Struktur des achiralen Liganden in Komplex **53** (Abbildung 2-3), der ebenfalls als Katalysator für die Umsetzung der Aminoolefine **44** (Schema 2-13) bekannt ist.^[34d] Dieser C_2 -symmetrische Ligand enthält zwei Iminophosphoran-Gruppen, die über eine CH_2 -Brücke miteinander verknüpft sind. Durch die elektronenziehenden Phosphane ergibt sich eine C-H-acide Position die zur Bildung des Komplexes **53** leicht deprotoniert werden kann. Das entstandene Carbanion wird teilweise durch Hyperkonjugation mit den $P=N$ -Bindungen stabilisiert. Dieses Motiv ist auch in den geminalen Bis(sulfoximin)en enthalten, die im Folgenden näher besprochen werden sollen.

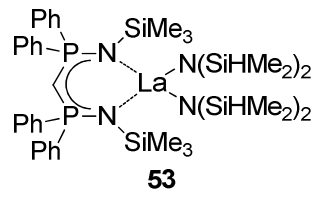


Abbildung 2-3: Achiraler Seltenerdmetallkatalysator für die Hydroaminierung.

2.2 Bis(sulfoximin)e als chirale Liganden in der asymmetrischen Katalyse

Ein Sulfoximin ist eine bei unterschiedlichen Substituenten R^1 und R^2 (**54**; Abbildung 2-4) zentrochirale funktionelle Gruppe. Die bisher als chirale Liganden verwendeten Bis(sulfoximin)e lassen sich in den C_2 -symmetrischen generischen Strukturen **54** und **55** zusammenfassen. Unter Erhalt der C_2 -Symmetrie ist entweder eine N,N -Verknüpfung wie in **54** oder eine S,S -Verbrückung wie in **55** möglich.^[41]

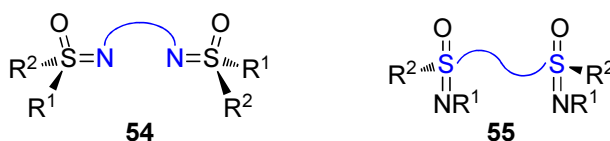


Abbildung 2-4: Generische Strukturen von C_2 -symmetrischen Bis(sulfoximin)en.

Die Gruppe um Bolm hat verschiedene Bis(sulfoximin)e des N,N -verknüpften Typs **54** (Abbildung 2-4) synthetisiert und als chirale Liganden verwendet.^[42] Ein Vanadium-Komplex mit dem tetradentaten Liganden **56** (Abbildung 2-5) katalysierte die Oxidation von Methylphenylsulfid mit Cumylhydroperoxid. Die erhaltenen Sulfoxide waren allerdings racemisch.

Weitere bidentate ethylenverbrückte und arylverbrückte Bis(sulfoximin)e **57** und **58** wurden als Liganden in enantioselektiven Kupfer(II)-katalysierten Diels-Alder- und Hetero-Diels-Alder-Reaktionen verwendet.^[43] Dabei wurden Enantioselektivitäten von bis zu 99 % *ee* bei *endo:exo* = 99:1 erreicht. Zudem wurden die ethylenverbrückten Bis(sulfoximin)e **57** als Liganden in Palladium-katalysierten allylischen Substitutionen verwendet. Auch hier wurden Enantioselektivitäten bis zu 98 % *ee* erreicht.^[44]

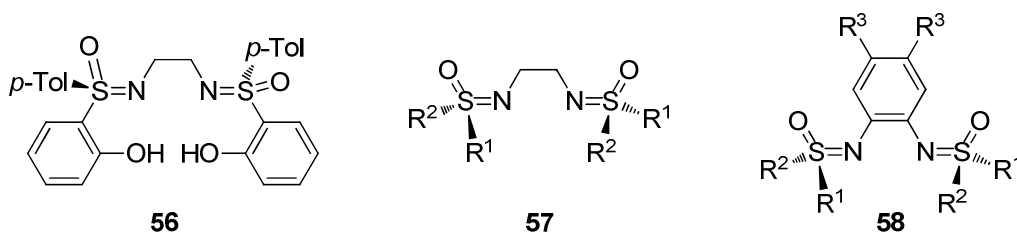


Abbildung 2-5: Von Bolm synthetisierte Bis(sulfoximin)e.

Einen der von Bolm publizierten Liganden des Typs **58** (Abbildung 2-5) verwendete auch Cadierno.^[45] Das Bis(sulfoximin) **59** (Abbildung 2-6) sowie dessen Enantiomere bilden Komplexe mit Rhodium. Diese zeigen katalytische Aktivität in der Hydrosilylier-

rung von Acetophenon sowie der Hydrogenierung von Olefinen. Die Produkte waren allerdings racemisch.

Harmata et al. synthetisierten das Bis(benzothiazin) **60** sowie dessen Enantiomer und verwendeten diese als Liganden in Palladium-katalysierten allylischen Substitutionen.^[46] Abhängig von Lösungsmittel und Palladiumquelle wurden in Reaktionen von 1,3-Diphenylallylacetat mit Dimethylmalonat Enantiomerenüberschüsse von bis zu 90 % *ee* erreicht. Der Ligand **59** lieferte hingegen auch hier nur racemische Produkte.

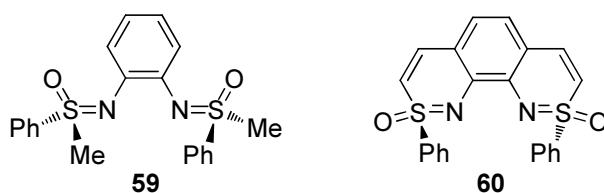


Abbildung 2-6: Von Cadierno und Harmata verwendete Bis(sulfoximine)s.

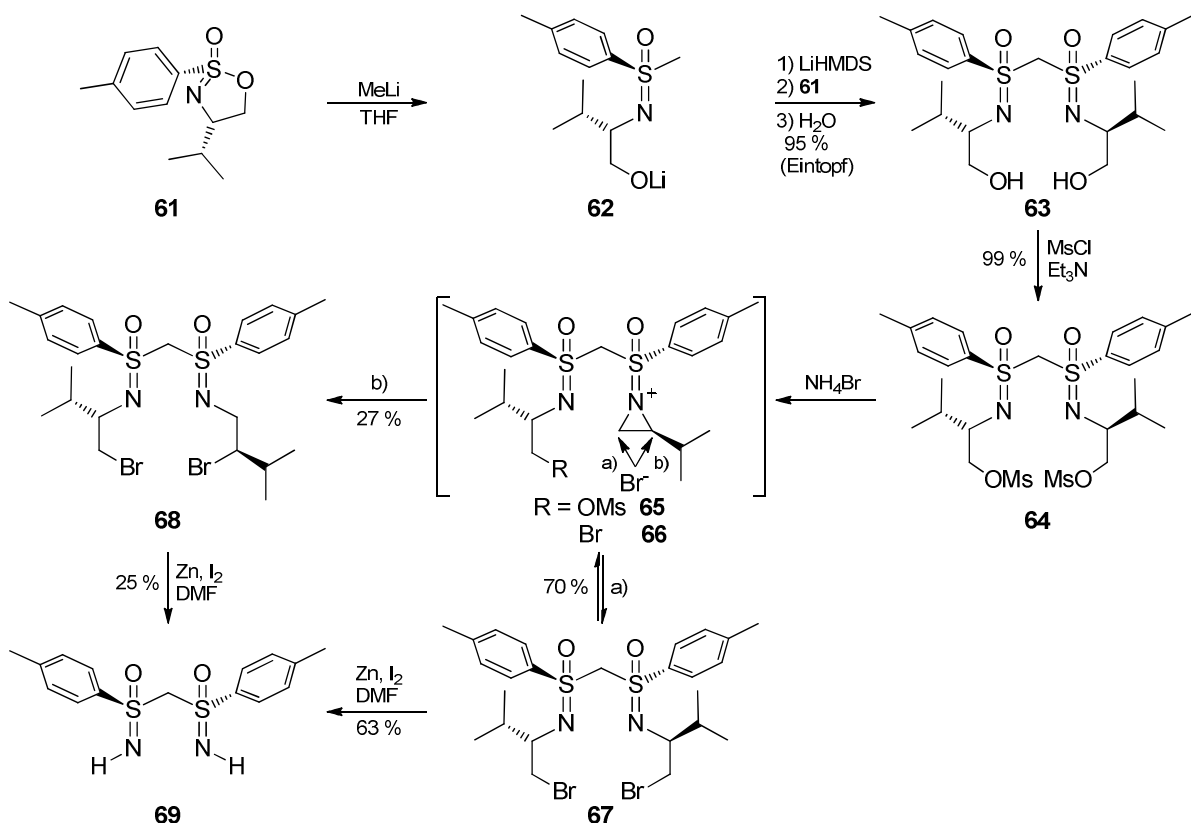
Unter den *S,S*-verknüpften Bis(sulfoximine)s **55** (Abbildung 2-4) wurden bisher nur die von Reggelin publizierte geminalen Bis(sulfoximine)s als Liganden verwendet.^[47]

Diese sollen im Folgenden genauer besprochen werden.

2.3 C₂-Symmetrische geminale Bis(sulfoximine)e

2.3.1 Synthese

In der Arbeitsgruppe Reggelin haben Mehler und Kaiser eine vierstufige Synthese des freien geminalen Bis(sulfoximin)s **69** (Schema 2-14) entwickelt. Diese geht von dem kommerziell verfügbaren enantiomerenreinen zyklischen Sulfonylimidat **61** aus, dessen Synthese ebenfalls im Arbeitskreis Reggelin entstanden ist.^[48]

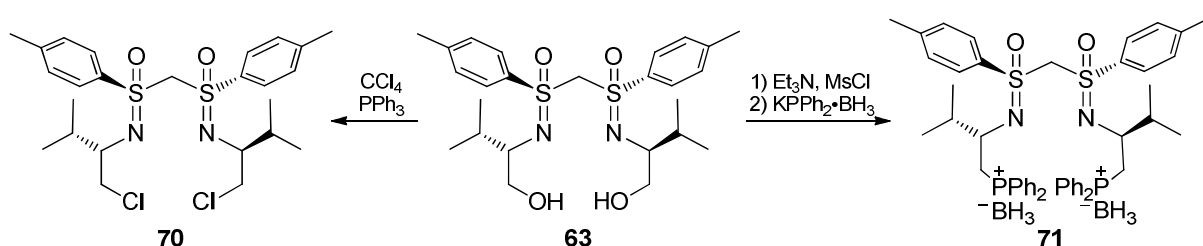


Schema 2-14: Synthese des freien geminalen Bis(sulfoximin)s **69**.

Das Sulfonylimidat **61** (Schema 2-14) wird dazu zunächst mit MeLi stereoselektiv unter Inversion geöffnet. Daraufhin wird die Methylgruppe des intermediär entstandenen Lithiomethylsulfoximins **62** von LiHMDS deprotoniert um ein weiteres Äquivalent des Zyklus **61** zu öffnen. So kann das geminale Bis(sulfoximine) **63** in einer Eintopfreaktion synthetisiert werden.^[47b] Zur Entfernung der Seitenketten werden die Hydroxygruppen zunächst mit Methansulfonsäurechlorid in eine Abgangsgruppe überführt, um diese dann mit Bromidionen zu substituieren. Dabei entstehen intermediär die Aziridiniumionen **65** und **66**. Abhängig davon, wo das Bromidion diese angreift, entsteht über den Weg a) das gewünschte Dibromid **67** oder über Weg b) das Isomer **68**. Beide reagieren jeweils nach zweifacher Insertion von Zink in die

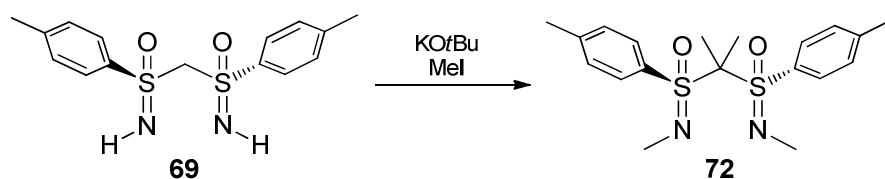
Kohlenstoff-Brom-Bindung und anschließender Eliminierung zu dem freien Bis(sulfoximin) **69**. Die Ausbeute dieser Zink-Eliminierung ist mit 63 % aus dem Dibromid **67** im Vergleich zu dem umgelagerten **68** (25 %) deutlich besser.^[47a]

Ausgehend von dem freien geminalen Bis(sulfoximin) **69** (Schema 2-14) sowie dessen Vorläufern **63** und **64** war es möglich, eine Vielfalt an bi- und tetradentaten Liganden zu synthetisieren. Zwei Beispiele hierfür sind in Schema 2-15 gezeigt. Der Grundkörper **63** enthält vier harte σ -Donoratome, die gut dafür geeignet sind, frühe Übergangsmetalle zu koordinieren. Zum Austausch der Hydroxygruppen gegen schwach koordinierende Chloratome in **70** wird das Dihydroxybis(sulfoximin) **63** in einer Appel-Reaktion mit Tetrachlormethan und Triphenylphosphan umgesetzt.^[47b] Das geschützte Diphosphan **71** wird aus **63** über das entsprechende Mesylat synthetisiert. Diese stabile Lagerform kann bei Bedarf mit DABCO deboraniert werden.^[49] Die entstehenden Phosphane besitzen neben den σ -Donor auch π -Akzeptoreigenschaften und eignen sich daher sehr gut zur Koordination später Übergangsmetalle.



Schema 2-15: Synthese von Derivaten des Bis(sulfoximin)s **63**.

Ein Beispiel für die Substitution von Bi(SON-H) **69** (Schema 2-16) ist die Tetramethylierung sowohl an den Imin-Stickstoffen als auch an der Methylenbrücke mit Methyljodid zu dem Liganden **72**. Damit ist sowohl der Koordinationswinkel des bidentaten Liganden als auch die sterische und elektronische Situation am Imin-Stickstoff variiert.

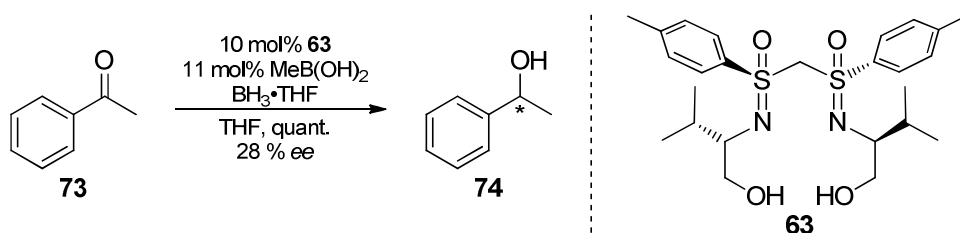


Schema 2-16: Synthese von einem Derivat des Bis(sulfoximin)s **69**

Die zahlreichen Anwendungen dieser geminalen Bis(sulfoximin)e in enantioselektiven Katalysen werden im Folgenden beschrieben.

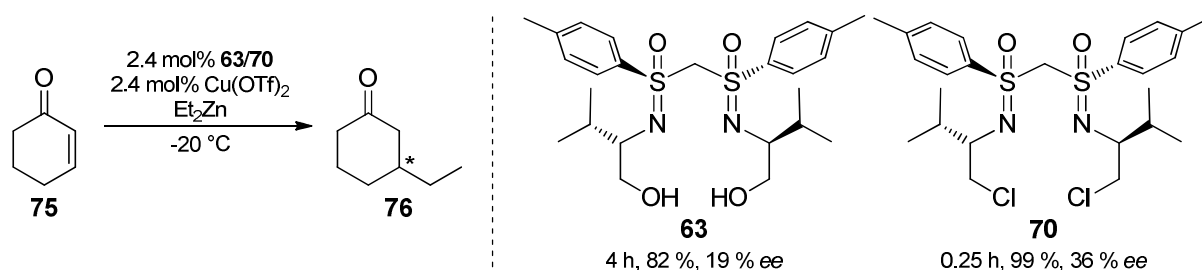
2.3.2 Anwendungen von geminalen *S,S*-verknüpften Bis(sulfoximin)en als chirale Liganden

Da die Anwendung von β -Hydroxysulfoximinen als Liganden in Reduktionen mit Boran schon lange bekannt war,^[50] wurden von Spohr verschiedene Boran-Komplexe des Dihydroxybis(sulfoximin)s **63** (Schema 2-17) synthetisiert. Lediglich der mit Methylboronsäure gebildete Komplex zeigt katalytische Aktivität für die enantioselektive Reduktion von Acetophenon **73**. Bei quantitativem Umsatz wird der Alkohol **74** mit 28 % *ee* erhalten. Komplexe aus dem Liganden **63** und Boran-THF-Komplex oder Trimethylboroxin zeigen zwar höhere Enantioselektivitäten (39 % *ee* bzw. 48 % *ee*), müssen aber stöchiometrisch verwendet werden.^[47b]



Schema 2-17: Anwendung des Dihydroxybis(sulfoximin)s **63** als Ligand für Bor in der enantioselektiven Reduktion von Acetophenon.

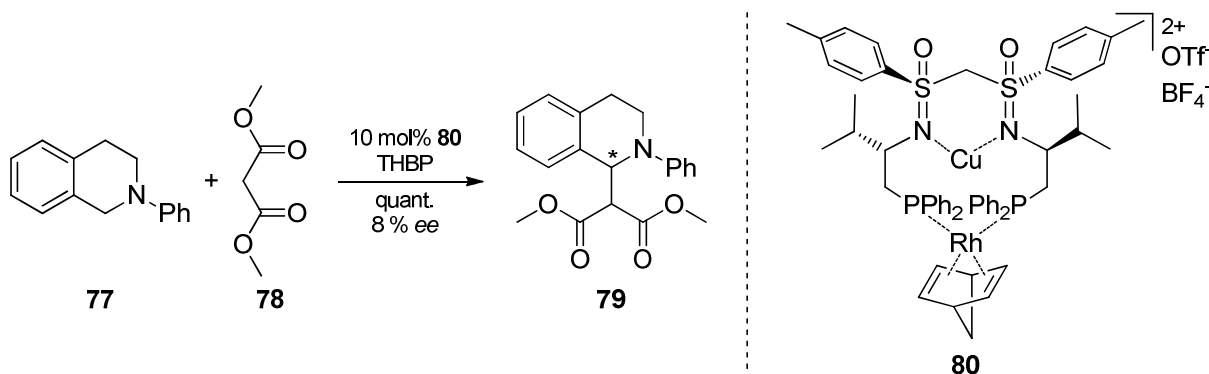
Das Bis(sulfoximin) **63** wurde zudem als Ligand für Kupfer in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Cyclohexenon **75** verwendet (Schema 2-18). Als deutlich reaktiver und selektiver erwies sich allerdings das Dichlorobis(sulfoximin) **70**.^[47b]



Schema 2-18: Asymmetrische Addition von Diethylzink an Cyclohexenon.

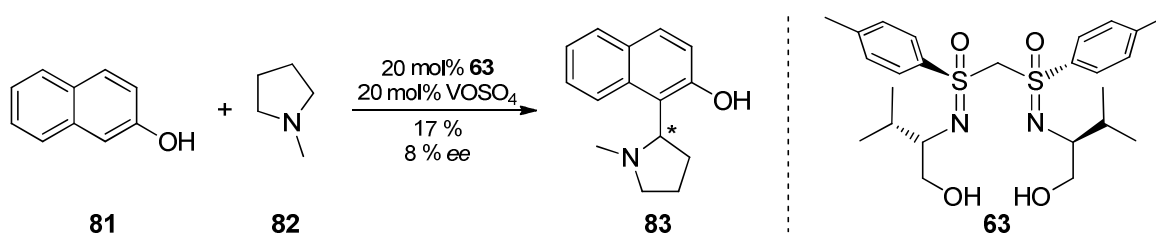
Auf Grund der bereits erwähnten Selektivität der eingeführten Phosphangruppen zur Koordination später Übergangsmetalle, war die Synthese des Kupfer-Rhodium-Bimetall-Komplexes **80** möglich.^[49] Dieser katalysiert nachweislich die oxidative

Kupplung von *N*-Phenyltetrahydroisochinolin **77** und Malonsäuredimethylester **78**. Das Produkt **79** wird quantitativ erhalten, allerdings nur mit einem Enantiomerenüberschuss von 8 % *ee*.



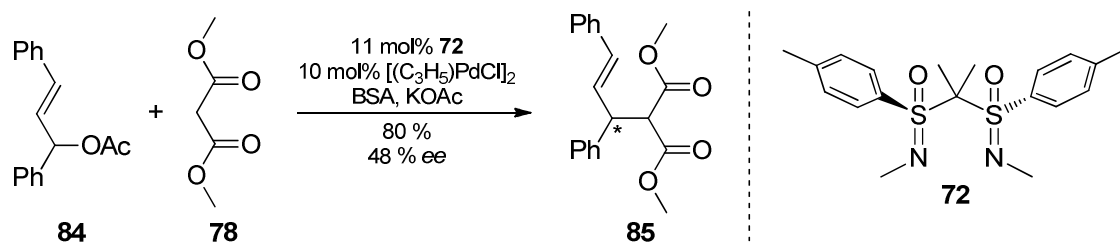
Schema 2-19: Bimetall-katalysierte oxidative Kupplung.

Eine weitere oxidative Kupplung wurde mit einem Vanadium-Komplex des Bis(sulfoximin)s **63** (Schema 2-20) durchgeführt. Allerdings wird auch das Produkt aus der Reaktion von 2-Naphthol **81** und *N*-Methylpyrrolidin **82** lediglich mit 8 % *ee* erhalten.^[51]



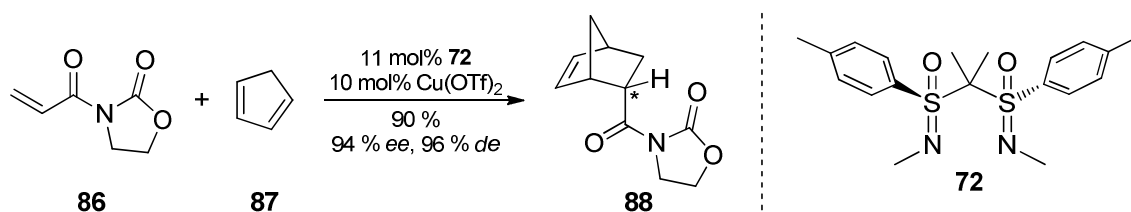
Schema 2-20: Vanadium-katalysierte oxidative Kupplung.

Als Grund für die mittelmäßigen bis schlechten asymmetrischen Induktionen, die von den auf dem Grundkörper **63** basierenden Liganden ausgingen, wird eine orthogonale Wirkung der stereogenen Zentren an den Schwefelatomen mit denen an den Kohlenstoffatomen der Valinol-Seitenketten angenommen. Daher wurden von Mehler Derivate des freien Bis(sulfoximin)s **69** (Schema 2-16) ohne zentrochirale Kohlenstoffatome, wie zum Beispiel $\text{Me}_2\text{Bi}(\text{SON-Me})$ **72** (Schema 2-21), als Liganden für enantioselektive, Metall-katalysierte Reaktionen verwendet. In einer Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung wird das Produkt **85** mit bis zu 48 % *ee* erhalten.^[52]



Schema 2-21: Palladium-katalysierte allylische Substitution.

Deutlich selektiver verlaufen Kupfer-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen mit dem gleichen Liganden **72** (Schema 2-22). Das abgebildete *endo*-Cycloadditionsprodukt **88** wird mit bis zu 96 % *de* und 94 % *ee* erhalten. Diese Reaktion kann zudem auf verschiedene andere Diene ausgeweitet werden.^[52]

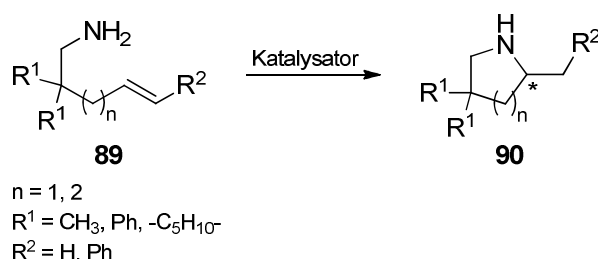


Schema 2-22: Kupfer-katalysierte Diels-Alder-Reaktion.

Die oben genannte Diels-Alder-Reaktion als klassische Testreaktion für neue Liganden zeigt, dass die *S,S*-verknüpften geminalen Bis(sulfoximin)e eine vielversprechende neu erschlossene chirale Ligandenklasse darstellen.

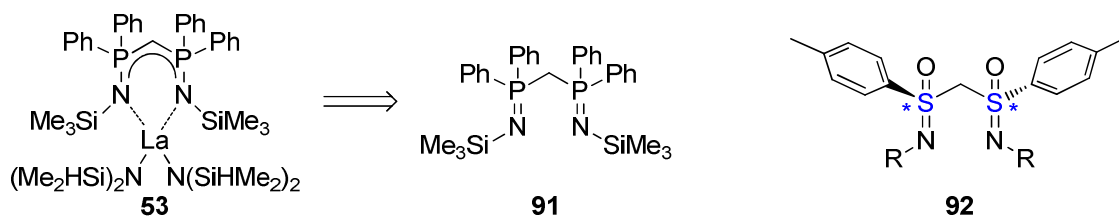
2.4 Aufgabenstellung

In den vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass geminale Bis(sulfoximin)e als Liganden in Metallkomplexen in der Lage sind, Reaktionen zu beschleunigen und zugleich eine hohe asymmetrische Induktion auszuüben.^[47b, 49, 51-52] In der vorliegenden Arbeit sollte diese Tatsache für moderne, weniger gut erschlossene Reaktionen genutzt werden. Die bereits in Kapitel 2.1 beschriebene Seltenerdmetall-katalysierte intermolekulare Hydroaminierung (Schema 2-23) erfüllt diese Anforderungen. Die Möglichkeit der Addition eines Amins an eine Doppelbindung ohne die Notwendigkeit einer Schutzgruppe oder Abgangsgruppe bedingen die in der heutigen Zeit besonders wichtig gewordene Atomökonomie. Diese macht die enantioselektive Seltenerdmetall-katalysierte Hydroaminierung zu einem besonders aktuellen und interessanten Forschungsgebiet.^[10j, 16e]



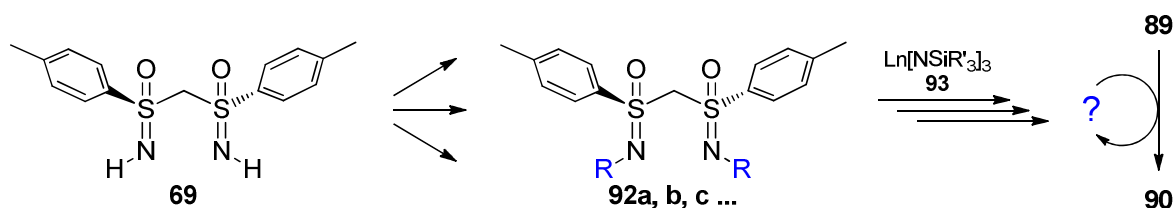
Schema 2-23: Asymmetrische intramolekulare Hydroaminierung.

Wie bereits beschrieben (Kapitel 2.1.2), stellt der Lanthan-Komplex **53** (Schema 2-24) einen reaktiven Katalysator für die Hydroaminierung von Aminoolefinen **89** (Schema 2-23) dar.^[34d] Das Bis(iminophosphoran) **91**, welches hier nach Deprotonierung als Ligand dient, ist dem geminalen Bis(sulfoximin) **92** strukturell offensichtlich sehr ähnlich. Den wesentlichen Unterschied stellen die zentrochiralen Schwefelatome dar. Dadurch kann das Bis(sulfoximin) **92** als eine Art chirales Analogon von **91** betrachtet werden. Die Vermutung liegt also nahe, dass auch geminale Bis(sulfoximin)e Komplexe der Art **53** bilden, die Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung der Aminoolefine **89** (Schema 2-23) darstellen. Die Reaktionen, die der Lanthan-Komplex **53** (Schema 2-24) racemisch katalysiert, sollte ein entsprechender Bis(sulfoximin)-Komplex stereoselektiv erreichen.



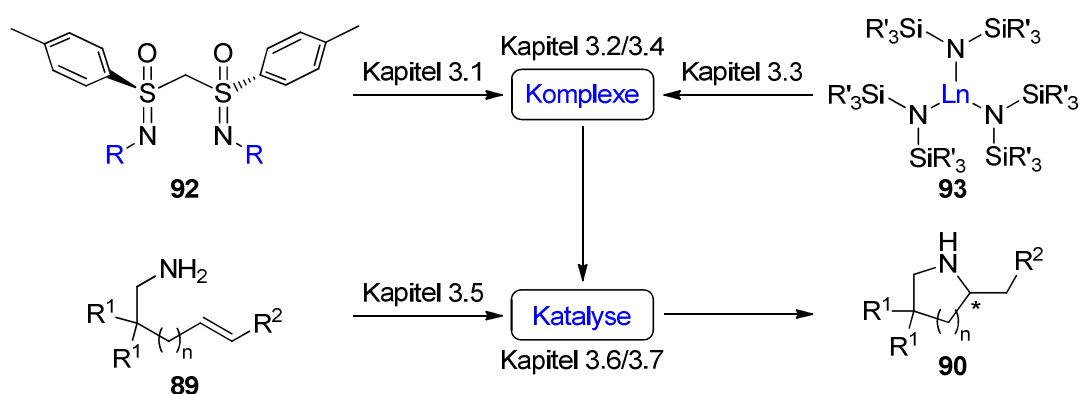
Schema 2-24: Vergleich des Bis(iminophosphoran)s **91** mit einem geminalen Bis(sulfoximin) **92**.

Ziel dieser Arbeit war es daher, aus dem freien Bis(sulfoximin) **69** (Schema 2-25) verschieden substituierte Liganden **92** zu synthetisieren. In Anlehnung an das Bis(iminophosphoran) **91** sollte das Bis(sulfoximin) **92** zunächst mit verschiedenen Silylgruppen R hergestellt werden. Ergänzend sollten die Möglichkeiten zur Substitution von **69** mit verschiedenen Aryl- und Alkylgruppen R untersucht werden. Das Koordinationsverhalten der neuen Liganden **92** gegenüber Lanthan und anderen Seltenerdmetallen sollte untersucht und die resultierenden Komplexe charakterisiert werden. Diese neuen Komplexe sollten zudem als Katalysatoren für die intramolekulare Hydroaminierung der Olefine **89** (Schema 2-23) verwendet werden.



Schema 2-25: Zusammenfassung der Aufgabenstellung für diese Arbeit.

3 Ergebnisse



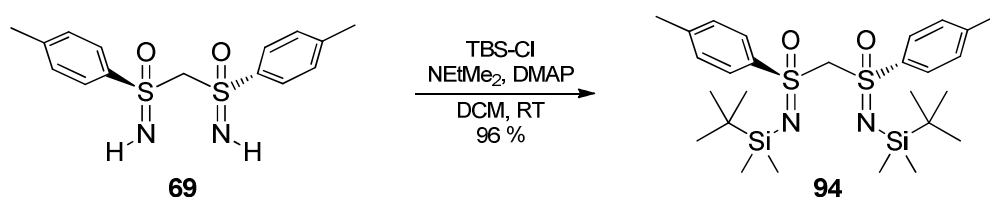
Schema 3-1: Schematische Übersicht des Ergebnisteils.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erläutert. Beginnend mit der Synthese der neuen Liganden **92** (Schema 3-1) werden im Anschluss die Synthesen der literaturbekannten Seltenerdmetall-Precursor **93** kurz beschrieben. Weiterhin wird das Koordinationsverhalten der neuen Liganden am Beispiel von Bi(SON-TBS) **92** (R = TBS) gegenüber Yttrium ausführlich untersucht. Die Untersuchungen stützen sich unter anderem auf ^{89}Y -NMR-Spektroskopie sowie auf DFT-Rechnungen der Strukturen und der ^{89}Y -NMR-Verschiebungen. Abschließend folgt die Anwendung der neuen Komplexe bestehend aus den Liganden **92** und den Seltenerdmetallamiden **93** als Katalysatoren für intramolekulare Hydroaminierungen der Aminoolefine **89**.

3.1 Synthese der Liganden

3.1.1 Silylierung von Bi(SON-H) 69

In Analogie zu dem Bis(iminophosphoran) **91**^[34d] sollte Bi(SON-H) **69** zunächst mit verschiedenen Silylgruppen funktionalisiert werden. Da sich die TMS-Gruppe am Bis(sulfoximin) in einer parallel angefertigten Arbeit als instabil erwiesen hat,^[52] wurde zunächst die etwas größere *t*-Butyldimethylsilyl-Gruppe (TBS) eingeführt. Unter basischen Bedingungen gelang die Synthese von Bi(SON-TBS) **94** (Schema 3-2) in sehr guter Ausbeute. Der neue Ligand **94** erwies sich an der Luft als sehr stabil. Lediglich Brønsted-Säuren haben eine sofortige, quantitative Hydrolyse zurück zum freien Bis(sulfoximin) **69** zur Folge. Dies spielt bereits bei der Aufarbeitung eine entscheidende Rolle. Um eine Absenkung des pH-Wertes durch Hydrolyse des überschüssigen *t*-Butyldimethylsilylchlorids zu verhindern, muss vor der Aufarbeitung erneut die Base *N,N*-Dimethylethylamin hinzugegeben werden. Nach Säulen-chromatographie, Gefriertrocknung unter Zusatz von Benzol und Kristallisation kann Bi(SON-TBS) **94** in 96 % Ausbeute isoliert werden.



Schema 3-2: Synthese von Bi(SON-TBS) **94**.

Durch langsames Abdampfen einer Lösung von **94** in einem Gemisch aus *n*-Hexan und Dichlormethan ist es gelungen, einen Einkristall zu erhalten, der mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 3-1) wurde. Bedingt durch π -Stapel-Wechselwirkungen im Festkörper sind die Aromaten nahezu parallel angeordnet. Die Sulfoximin-Stickstoffe als potentielle Donoratome sind relativ weit voneinander entfernt. Auch die Sauerstoffatome sind voneinander abgewandt. Zur Bildung eines Chelatkomplexes müsste daher in Lösung eine andere Konformation vorliegen.

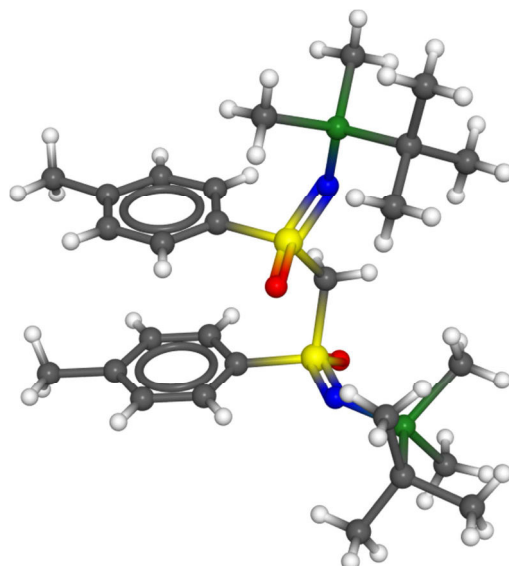
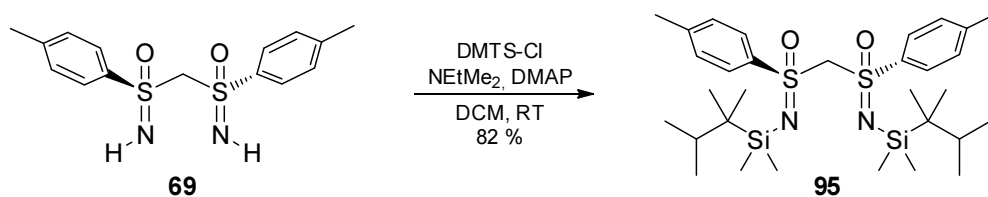


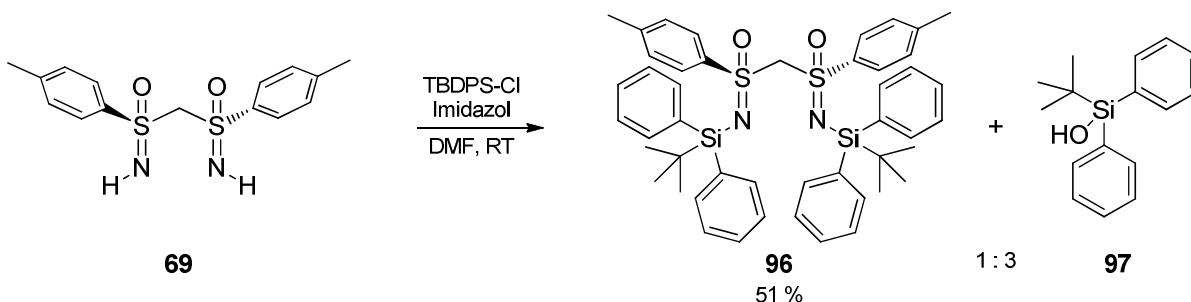
Abbildung 3-1: Kristallstruktur von Bi(SON-TBS) **94** (weiß: Wasserstoff; schwarz: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel; grün: Silizium).

Auf die gleiche Weise konnte Bi(SON-H) **69** mit einer Dimethylthexylsilyl-Gruppe versehen werden (Schema 3-3). Wie das zuvor beschriebene, leichtere Homologe **94**, wurde Bi(SON-DMTS) **95** in einer guten Ausbeute von 82 % erhalten.



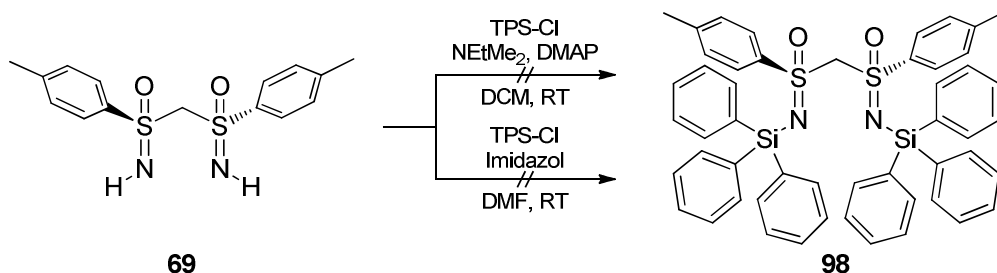
Schema 3-3: Synthese von Bi(SON-DMTS) **95**.

Die Synthese des nächstgrößeren Liganden **96** (Schema 3-4) mit einer *t*-Butyl-diphenylsilylgruppe an den Sulfoximin-Stickstoffen gelang nicht wie oben gezeigt mit *N,N*-Dimethylethylamin, DMAP und TBDPS-Cl. Trotz Verwendung eines deutlichen Überschusses von 12.0 Äquivalenten des Silylierungsreagenzes TBDPS-Cl wurde kein vollständiger Umsatz erreicht. Neben dem Produkt **96** waren im ¹H-NMR-Spektrum der Rohmischung noch etwa 40 % des einfach silylierten Zwischenproduktes zu sehen. Die Methode nach Bolm (Schema 3-4)^[53] in DMF mit Imidazol als Base und lediglich 2.5 Äquivalenten TBDPS-Cl führte zu nur 20 % der Zwischenstufe in der Rohmischung und einer Ausbeute des Produkts **96** von 51 %. Allerdings fiel das Bis(sulfoximin) **96** als Gemisch mit dem Hydrolyseprodukt TBDPS-OH **97** an. Dieses Gemisch konnte weder säulenchromatographisch noch durch Kristallisation getrennt werden.



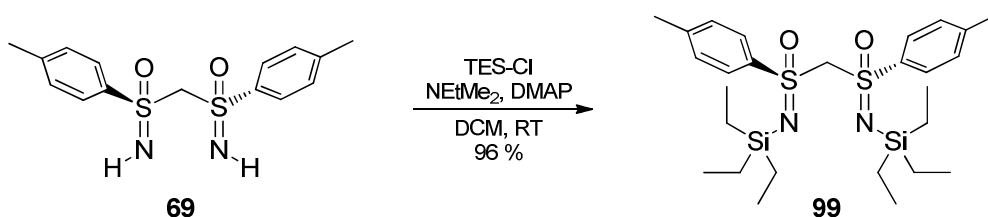
Schema 3-4: Versuch zur Synthese von Bi(SON-TBDPS) **96**.

Die Substitution der Imin-Stickstoffe von Bi(SON-H) **69** (Schema 3-5) mit Triphenylsilylgruppen gelang nach keiner der genannten Methoden. Das Bis(sulfoximin) **98** konnte in keinem der Versuche nachgewiesen werden. Es wird davon ausgegangen, dass dessen Bildung aus sterischen Gründen so nicht möglich ist, da die Sulfoximin-Stickstoffe von **69** das sterisch gehinderte Triphenylsilylchlorid direkt nukleophil angreifen müssten.



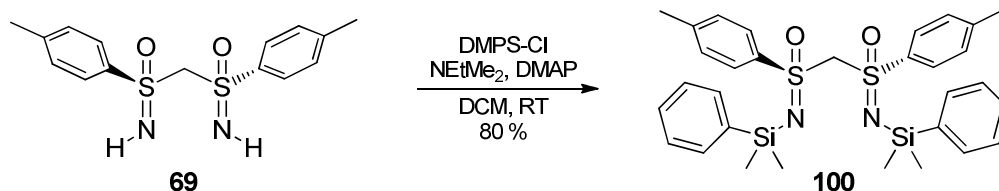
Schema 3-5: Versuch zur Synthese von Bi(SON-TPS) **98**.

Da sich die größeren Silylgruppen in der Synthese als problematisch herausstellten, sollten die Sulfoximin-Stickstoffe von **69** in analoger Weise mit kleineren Substituenten versehen werden. Die Synthese des zweifach Triethylsilyl-substituierten Bis(sulfoximin)s **99** (Schema 3-6) gelang in einer Ausbeute von 96 % nach Säulenchromatographie. Neben der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie war allerdings keine weitere Charakterisierung des Produkts Bi(SON-TEs) **99** möglich, da es an der Luft wieder zu dem Edukt **69** hydrolysiert. Diese Tatsache verhindert auch die geplante Anwendung von **99** als Ligand.



Schema 3-6: Synthese von Bi(SON-TEs) **99**.

Das gleiche Problem wurde nach der Synthese von Bi(SON-DMPS) **100** (Schema 3-7) beobachtet. Das Produkt **100** konnte zwar zunächst mit einer guten Ausbeute von 80 % isoliert werden, hydrolysierte aber wie **99** (Schema 3-6) an der Luft. Daher wurde auch das neue Bis(sulfoximin) **100** lediglich mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert und nicht als Ligand verwendet.



Schema 3-7: Synthese von Bi(SON-DMPS) **100**.

Die Labilität sterisch wenig anspruchsvoller Silylgruppen an den Stickstoffen des Bis(sulfoximin)s wird in der Chemie der Mono(sulfoximin)e bestätigt. Die TMS-Gruppe ist als Schutzgruppe bekannt, die sich ähnlich zu der Entschützung von Alkoholen durch Methanolyse leicht entfernen lässt.^[54]

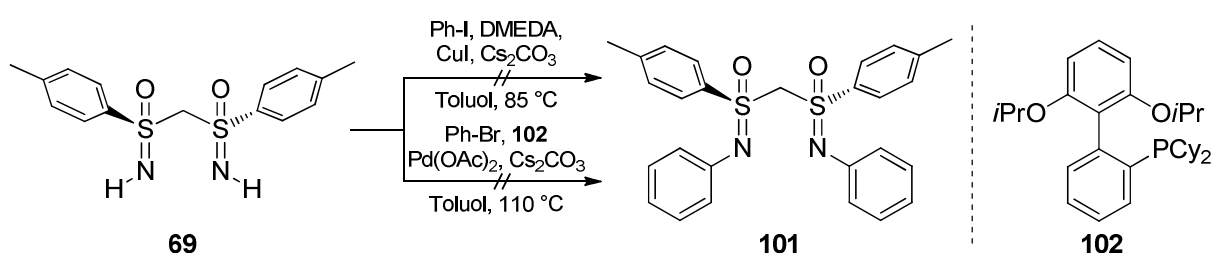
Trotz zahlreicher Versuche konnte das freie Bis(sulfoximin) **69** (Schema 3-7) lediglich mit den Silylgruppen TBS und DMTS versehen werden. Daraus ergeben sich die neuen Bis(sulfoximin)e **94** (Schema 3-2) und **95** (Schema 3-3), deren Koordinationsverhalten gegenüber Seltenerdmetallen untersucht wurde (Kapitel 3.4, 3.6.3, 3.6.4 und 3.7).

Um eine kleine Bibliothek neuer Liganden zu erhalten, die eine Feinabstimmung der sterischen und elektronischen Eigenschaften neuer Katalysatoren ermöglicht, wurden einige weitere Substituenten an die Imin-Stickstoffe von **69** gebunden. Deren Synthese wird im Folgenden diskutiert.

3.1.2 Arylierung von Bi(SON-H) **69**

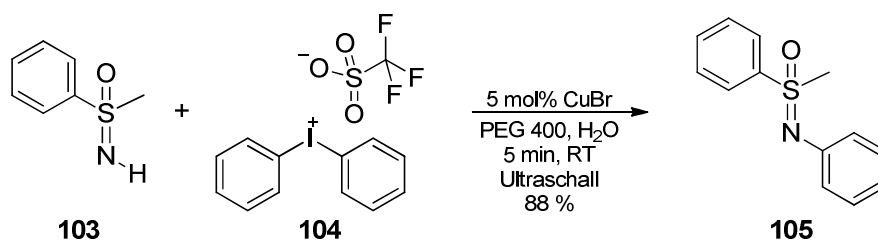
Sulfoximine werden klassisch Palladium-katalysiert^[55] unter Buchwald-Hartwig-Bedingungen oder Kupfer-katalysiert^[56] mit Arylhalogeniden umgesetzt, um die entsprechenden *N*-Arylsulfoximine zu erhalten. Auch eine Eisen-katalysierte Kupplung von Sulfoximinen mit Aryliodiden ist bekannt.^[57]

In einer parallel angefertigten Doktorarbeit konnte keine dieser Möglichkeiten auf die Arylierung des freien geminalen Bis(sulfoximin)s **69** (Schema 3-8) übertragen werden. Weitere Versuche zur Synthese anderer *N*-arylierter Bis(sulfoximin)e mittels nukleophiler aromatischer Substitution scheiterten ebenfalls.^[52]



Schema 3-8: Versuche von Mehler zur Arylierung von **69**.

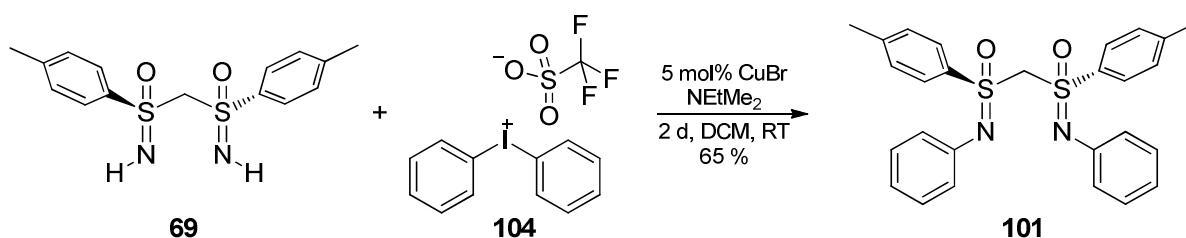
Eine neuartige Kupfer-katalysierte Arylierungsmethode veröffentlichten Varma et al. Im Jahr 2012 (Schema 3-9).^[58] Als Arylierungsreagenzien werden Diaryliodoniumtriflate wie zum Beispiel **104** verwendet, die bis dahin in der Chemie der Sulfoximine noch keine Anwendung gefunden hatten. Auch die Reaktionsbedingungen sind ungewöhnlich. Als Lösungsmittel wird ein 1:1-Gemisch aus PEG 400 und Wasser verwendet. Außerdem erfolgt die Reaktion in einem Ultraschallbad.



Schema 3-9: Arylierung eines Sulfoximins nach Varma et al.

Da die Löslichkeit von Bi(SON-H) **69** (Schema 3-10) in PEG und Wasser sehr schlecht ist, wurde die Arylierung mit dem kommerziell verfügbaren Diphenyliodoniumtriflat **104** in DCM durchgeführt. Bei Zusatz von *N,N*-Dimethylethylamin konnte das zweifach arylierte Bis(sulfoximin) **101** mit 65 % Ausbeute erhalten werden. Die

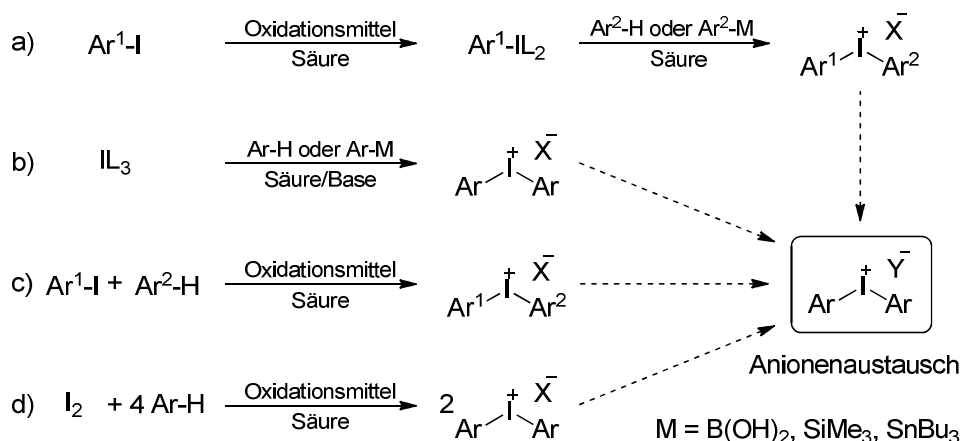
Verwendung von Ultraschall erwies sich unter diesen Reaktionsbedingungen nicht als hilfreich.



Schema 3-10: Erste Arylierung von Bi(SON-H) **69**.

3.1.2.1 Synthese der Diaryliodoniumsalze

Diese erste zweifache Arylierung eines Bis(sulfoximin)s sollte auf weitere Arylgruppen übertragen werden. Dazu mussten die relativ teuren Diaryliodoniumsalze allerdings zunächst synthetisiert werden. Generell gibt es dafür vier verschiedene Strategien (Schema 3-11).^[59]

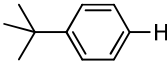
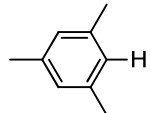
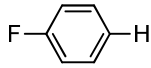
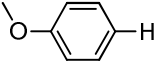
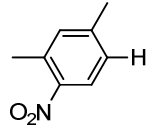


Schema 3-11: Strategien zur Synthese von Diaryliodoniumsalzen.

Entweder kann ein Iodaromat zu einer Iod(III)-verbindung oxidiert und der zweite Aromat durch Ligandenaustausch eingeführt werden (Möglichkeit a) oder man beginnt direkt mit einer Iod(III)-Vorstufe IL₃, die durch Ligandenaustausch in das entsprechende symmetrische Diaryliodoniumsalz überführt wird (b). Es gibt auch Eintopfsynthesen für unterschiedlich substituierte Diaryliodoniumsalze aus einem Aromaten und einem Iodaromaten ebenfalls unter Zusatz eines Oxidationsmittels (c). In dieser Arbeit wurde zunächst die einfachste und kostengünstigste Methode gewählt, nach der die unsubstituierten Aromaten direkt mit Iod und einem Oxidationsmittel in Gegenwart einer Säure umgesetzt werden, deren Anion gleich-

zeitig auch als Gegenion dient. Ein anschließender Anionenaustausch, um beispielsweise die Löslichkeit oder die Reaktivität zu verbessern, ist generell immer möglich. Die nach Methode d durchgeführten Synthesen literaturbekannter Diaryliodoniumsalze sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Für die Synthese von Bis(*p*-*t*-butylphenyl)iodoniumtriflat **106** existiert eine detaillierte Vorschrift,^[60] die reproduziert werden konnte (Tabelle 3-1, Eintrag 1). Das Salz **106** wurde mit 97 % Ausbeute erhalten, während die Literatursausbeute lediglich 78 % beträgt.

Tabelle 3-1: Übersicht über die durchgeführten Synthesen von Diaryliodoniumtriflaten.

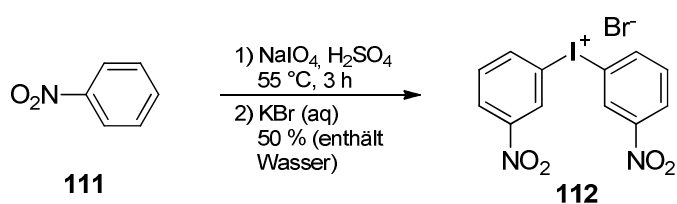
$4 - 10 \text{ Ar-H} + \text{I}_2 \xrightarrow[0^\circ\text{C} - \text{RT}]{\text{DCM, } m\text{-CPBA, X-H}} 2 \text{ Ar-I}^+\text{X}^-$								
#	Ar-H	Äq. (Ar-H)	X-H	Äq. (X-H)	Äq. (m-CPBA)	t [h]	Produkt	Ausbeute [%]
1		4.1	TfOH	5.0	3.1	0.5	106	97
2		6.0	TfOH	3.5	3.0	20	107	26
3		4.0	TfOH	3.5	3.0	18		33
4		10.0	TfOH	3.8	3.5	15	108	41
5		3.5	TfOH	3.0	3.0	22	109	-
6		4.0	TsOH	4.0	3.0	17		-
7		10.0	TfOH	4.0	3.5	19	110	-

Für die anderen Salze **107-110** (Tabelle 3-1) gibt es nach Methode d lediglich Literaturvorschriften im Maßstab von weniger als 100 mg,^[61] die nicht für die präparative Durchführung in den benötigten Mengen von einigen Gramm geeignet sind. Da die Trennung von Produkt **106** und dem Nebenprodukt *m*-Chlorbenzoesäure über die unterschiedlichen Löslichkeiten erfolgte,^[60] war eine Übertragung dieser Methode auf andere Aromaten nur bedingt möglich. Zudem können die Salze nicht durch Kristallisation aufgereinigt werden, da diese in Lösung thermisch labil sind. Dennoch gelang die Synthese von Bis(mesityl)iodoniumtriflat **107** (Tabelle 3-1,

Einträge 2 und 3) und Bis(*p*-fluorophenyl)iodoniumtriflat **108** (Tabelle 3-1, Eintrag 4). Die Ausbeuten waren mit 33 % und 41 % moderat. Die Synthese der auf Anisol und 2,4-Dimethylnitrobenzol basierenden Analoga **109** und **110** gelang trotz mehrerer Versuche mit unterschiedlichen Säuren (Trifluormethansulfonsäure und *p*-Toluolsulfonsäure) nicht (Tabelle 3-1, Einträge 5-7).

Um zusätzlich eine sehr elektronenarme Arylgruppe übertragen zu können, wurde Bis(*m*-nitrophenyl)iodoniumbromid **112** (Schema 3-12) nach einer anderen Literaturvorschrift^[62] durch Ligandenaustausch von Natriumperiodat mit Nitrobenzol hergestellt. Nach Fällung aus einer wässrigen Kaliumbromidlösung konnte das Salz **112** in 50 % Ausbeute mit einem Wassergehalt von etwa 14 % (¹H-NMR) isoliert werden. Eine vollständige Trocknung war nicht möglich.

Auf diese Weise konnte allerdings nur das in organischen Lösungsmitteln schlechter lösliche Bromid **112** synthetisiert werden. Da die Literatursausbeute für den Anionenaustausch zum besser löslichen Tetrafluoroborat lediglich 15 % beträgt, wurde darauf verzichtet.



Schema 3-12: Synthese von Bis(*m*-nitrophenyl)iodoniumbromid **112**.

Bei **112** (Schema 3-12) handelt es sich um ein sehr elektronenarmes Diaryliodoniumsalz. Neben dem ebenfalls elektronenarmen fluorierten Salz **108** (Tabelle 3-1) konnten auch die elektronenreichen Iodoniumsalze **106** und **107** erhalten werden, wobei **107** eine deutliche sterische Hinderung aufweist. Damit stand eine breite Palette an sterisch sowie elektronisch unterschiedlichen Elektrophilen zur Evaluierung der neuen Arylierungsmethode für $\text{Bi}(\text{SON-H})$ **69** (Tabelle 3-2) zur Verfügung.

3.1.2.2 Synthese der *N*-arylierten Bis(sulfoximin)e

Die Synthese des *t*-butylphenylsubstituierten Bis(sulfoximin)s **113** gelang analog zu der von Bi(SON-Ph) **101** (Schema 3-10) in 69 % Ausbeute nach Säulenchromatographie (Tabelle 3-2; Eintrag 1). Eine Erhöhung der Temperatur von RT auf 40 °C in DCM bzw. 61 °C in Chloroform (Tabelle 3-2; Einträge 2 und 3) führte zu einem Verlust der Selektivität. Aus dem erhaltenen Gemisch zahlreicher nicht identifizierter Komponenten konnten lediglich 7 % bzw. kein Produkt isoliert werden. Auch ein Wechsel der Base zu Kaliumcarbonat (Tabelle 3-2; Eintrag 4) führte zu keinem Ergebnis. Die gute Ausbeute von 69 % aus dem ersten Versuch konnte damit nicht weiter verbessert werden.

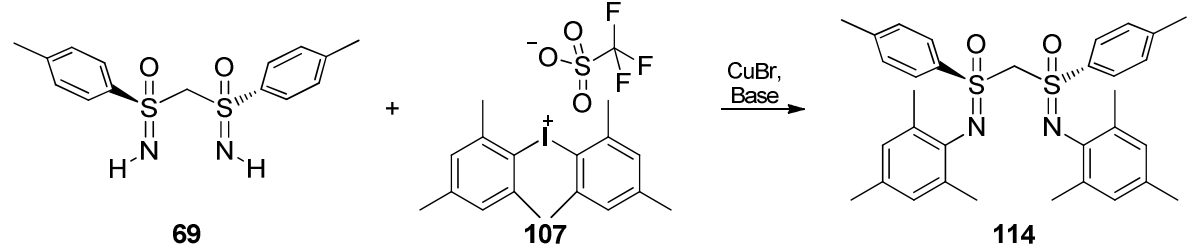
Tabelle 3-2: Synthese von Bi(SON-*t*-Butylphenyl) **113**.

#	Äq. (CuBr)	Base	Äq. (Base)	Äq. (106)	Lösungsmittel	T	Ausbeute [%]
1	0.1	NEtMe ₂	4.0	4.0	DCM	RT	69
2	0.1	NEtMe ₂	4.0	4.0	DCM	reflux	7
3	0.1	NEtMe ₂	4.5	4.0	CHCl ₃	reflux	nb
4	0.1	K ₂ CO ₃	4.0	4.0	DCM	reflux	nb

Für die Arylierung des freien Bis(sulfoximin)s **69** mit Bis(mesityl)iodoniumtriflat **107** in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurden mit 20 mol% des Katalysators Kupfer(I)-bromid und jeweils 8 Äquivalenten *N,N*-Dimethylethylamin und **107** erhebliche Mengen der Reagenzien benötigt. Das Produkt Bi(SON-Mesityl) **114** konnte nach Säulenchromatographie in moderaten 28 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 3-3, Eintrag 1). Auch hier führte die Erhöhung der Temperatur von RT auf 40 °C zu keiner Verbesserung (Tabelle 3-3, Eintrag 2). Nach weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 61 °C durch die Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel konnte das Produkt **114** in 62 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 3-3, Eintrag 3). Dabei wurde im Vergleich zum ersten Versuch lediglich die Hälfte der

Reagenzien benötigt. Ein Wechsel der Base zu Kaliumkarbonat konnte das Ergebnis nicht weiter verbessern (Tabelle 3-3, Eintrag 4).

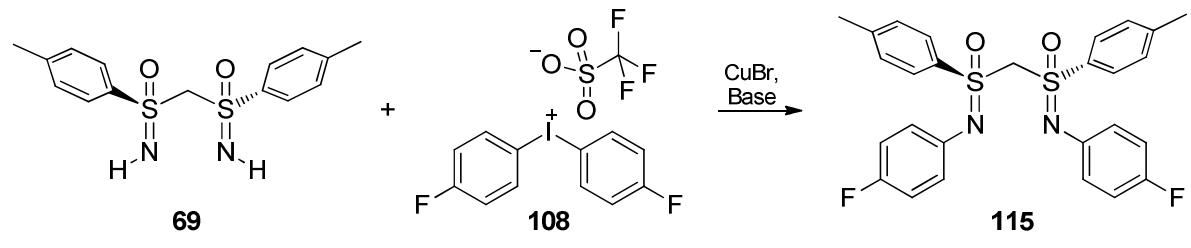
Tabelle 3-3: Synthese von Bi(SON-Mesityl) **114**.



#	Äq. (CuBr)	Base	Äq. (Base)	Äq. (107)	Lösungsmittel	T	Ausbeute [%]
1	0.2	NEtMe ₂	8.0	8.0	DCM	RT	28
2	0.1	NEtMe ₂	4.0	4.0	DCM	reflux	nb
3	0.1	NEtMe ₂	4.5	4.0	CHCl ₃	reflux	62
4	0.1	K ₂ CO ₃	4.0	4.0	CHCl ₃	reflux	nb

Auch die Synthese des *p*-fluorophenylsubstituierten Bis(sulfoximin)s **115** gelang bereits in Dichlormethan bei Raumtemperatur (Tabelle 3-4; Eintrag 1). Die Ausbeute war mit 28 % allerdings nicht zufriedenstellend. Durch Variation der Reaktionstemperatur und der Base konnten für diese Reaktion keine geeigneteren Bedingungen gefunden werden (Tabelle 3-4; Einträge 2 und 3). Die Verwendung größerer Überschüsse an Base, Katalysator und Arylierungsreagenz **108** konnte die Ausbeute allerdings auf 45 % steigern (Tabelle 3-4; Eintrag 4).

Tabelle 3-4: Synthese von Bi(SON-*p*-Fluorophenyl) **115**.



#	Äq. (CuBr)	Base	Äq. (Base)	Äq. (108)	Lösungsmittel	T	Ausbeute [%]
1	0.1	NEtMe ₂	3.4	3.4	DCM	RT	28
2	0.1	NEtMe ₂	4.5	4.0	CHCl ₃	reflux	nb
3	0.2	K ₂ CO ₃	8.0	8.0	DCM	reflux	nb
4	0.1	NEtMe ₂	4.0	4.0	DCM	RT	45

Durch langsames Abdampfen einer Lösung des Bis(sulfoximin)s **115** in Essigsäureethylester wurden Einkristalle erhalten. Neben den üblichen Charakterisierungsmethoden (NMR, Elementaranalyse, Drehwert, IR, MS) konnte die neue Verbindung **115** daher zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 3-2). Vergleichbar mit Bi(SON-TBS) **94** (Abbildung 3-1) sind die Tolyreste am Schwefel nahezu parallel angeordnet, während die übrigen Substituenten voneinander abgewandt sind.

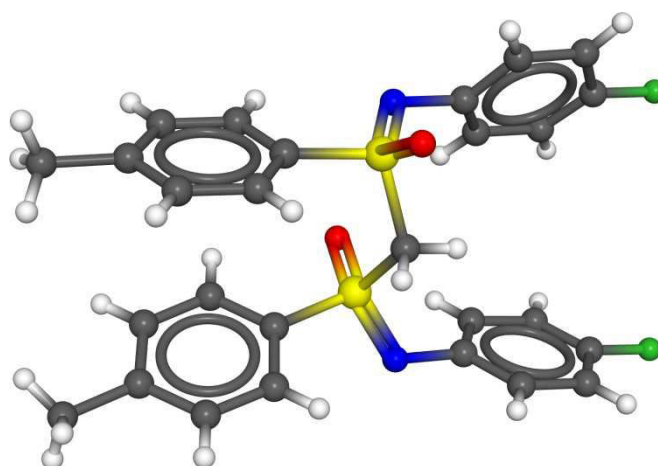


Abbildung 3-2: Kristallstruktur von Bi(SON-*p*-Fluorophenyl) **115** (weiß: Wasserstoff; schwarz: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel; grün: Fluor).

Bis(*m*-nitrophenyl)iodoniumbromid **112** (Tabelle 3-5) reagierte unter keinen der untersuchten Bedingungen mit Bi(SON-H) **69** zu dem gewünschten Produkt **116**. Da die Löslichkeit in Dichlormethan und Chloroform schlecht ist, war in jeder der Reaktionen erkennbar, dass das Salz **112** umgesetzt wurde. Dennoch konnte kein Produkt **116** isoliert werden. Auch über die Zusammensetzung der Reaktionsmischung war keine Aussage möglich. Es wird allerdings vermutet, dass sich das Diaryliodoniumsalz **112** langsam mit Hilfe eines anderen Nucleophils, wie zum Beispiel des als Verunreinigung vorhandenen Wassers, in die entsprechenden Hydroxy- und Iodaromaten zersetzt. Möglicherweise ist auch das im Edukt **112** vorhandene Wasser der Grund für das Scheitern der Reaktion. Eine Trocknung des Diaryliodoniumsalzes **112** im Hochvakuum war im Vorfeld nicht gelungen.

Tabelle 3-5: Versuche zur Synthese von Bi(SON-*p*-Nitrophenyl) **116**.

#	Äq. (CuBr)	Base	Äq. (Base)	Äq. (112)	Lösungsmittel	T	Ausbeute [%]
1	0.1	NEtMe ₂	3.0	3.0	DCM	reflux	nb
2	0.2	NEtMe ₂	9.0	8.0	CHCl ₃	reflux	nb
3	0.3	NEtMe ₂	12.0	12.0	DCM	RT	nb

3.1.3 Methylierung von Bi(SON-H) **69**

Für die selektive *N*-Alkylierung des geminalen Bis(sulfoximin)s **69** (Tabelle 3-6) müssen die Imin-Protonen ($pK_a = 24.3$; DMSO)^[41] von denen der Methylenbrücke zwischen den Schwefelatomen differenziert werden. Der pK_a -Wert letzterer Protonen ist jedoch nicht bekannt. Da die Umsetzung von Bi(SON-H) **69** mit einer starken Base wie Kalium-*t*-butylat ($pK_a = 32.2$; DMSO)^[63] und Methyljodid als Elektrophil die vierfache Methylierung ergibt (Schema 2-16),^[52] muss dieser pK_a -Wert kleiner als 32.2 sein. Damit kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Aciditäten der beiden Gruppen in einem ähnlichen Bereich liegen. Dies erschwert die selektive Funktionalisierung.

Um diese Differenzierung unter Ausnutzung der Nucleophilie der Imin-Stickstoffe von **69** zu erreichen, wurde zunächst das Meerweinsalz Trimethyloxoniumtetrafluorborat als gutes Elektrophil in Kombination mit den schwachen Basen Kaliumkarbonat und *N,N*-Dimethylethylamin verwendet (Tabelle 3-6; Einträge 1 und 2). Die Basen sollten selektiv das intermediär gebildete Sulfoximiniumsalz deprotonieren. Dazu wurden jeweils zunächst nur Bi(SON-H) **69** und das Elektrophil umgesetzt und die Base nach 16-18 h zugegeben. Während das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Reaktion mit Kaliumkarbonat kein Produkt zeigte, konnte das selektiv an beiden Stickstoffen methylierte Produkt bei Verwendung von *N,N*-Dimethylethylamin als Base in vielversprechenden 49 % Ausbeute isoliert werden.

Ein Wechsel des Nucleophils zu Methyljodid führte ebenso wie die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40 °C zu keiner Produktbildung (Tabelle 3-6; Einträge 3 und

4). Durch Verwendung von Chloroform und Toluol als Lösungsmittel wurde die Temperatur weiter erhöht (Tabelle 3-6; Einträge 5 und 6). Während bei 111 °C in Toluol wiederum keine Produktbildung beobachtet werden konnte, war das Ergebnis der Umsetzung in siedendem Chloroform gemäß dem ¹H-NMR-Spektrum der Rohmischung nur unwesentlich schlechter als in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Auch die Verwendung der Basen Triethylamin oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) an Stelle von *N,N*-Dimethylethylamin führte zu keinem besseren Ergebnis (Tabelle 3-6; Einträge 7 und 8).

Tabelle 3-6: Versuche zur Methylierung des Bis(sulfoximin)s **69**.

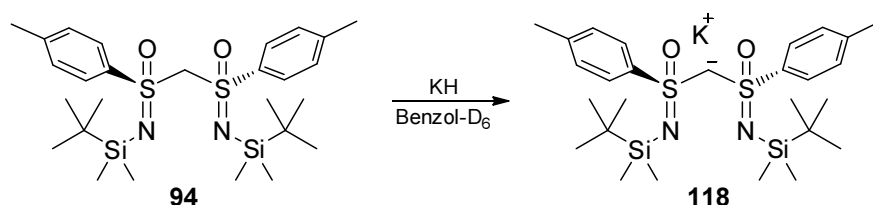
#	Lösungsmittel	T	Elektrophil	Base	Ausbeute [%]
1	DCM	RT	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	K ₂ CO ₃	0 (NMR)
2	DCM	RT	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	NEtMe ₂	49
3	DCM	RT	MeI	NEtMe ₂	0 (NMR)
4	DCM	reflux	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	NEtMe ₂	0 (NMR)
5	CHCl ₃	reflux	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	NEtMe ₂	41 (NMR)
6	Toluol	reflux	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	NEtMe ₂	0 (NMR)
7	DCM	reflux	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	NEt ₃	0 (NMR)
8	DCM	reflux	Me ₃ O ⁺ BF ₄ ⁻	DBU	0 (NMR)

Erstmalig ist damit eine selektive Alkylierung des freien geminale Bis(sulfoximin)s **69** (Tabelle 3-6) an den Imin-Stickstoffen gelungen. Die Problematik der anspruchsvollen Differenzierung der Iminfunktionen vor der Methylenbrücke in **69** wurde hier durch die Auswahl des Elektrophils und der Reaktionsbedingungen gelöst. Ebenso war die Arylierung von Bi(SON-H) **69** mit verschiedenen Aromaten in dieser Arbeit erstmals erfolgreich (Kapitel 0). In Kombination mit den *N*-silylierten Bis(sulfoximin)en (Kapitel 3.1.1) steht damit ein breites Spektrum an sterisch und elektronisch unterschiedlichen Liganden zur Bildung von Komplexen zur Verfügung.

Stellvertretend für die übrigen synthetisierten Bis(sulfoximin)e soll das Koordinationsverhalten zunächst anhand des mit der besten Ausbeute synthetisierten Bi(SON-TBS) **94** untersucht werden.

3.2 Synthese und Charakterisierung des Kaliumsalzes von Bi(SON-TBS) **94**

Grundlage für die Bildung der geplanten Seltenerdmetallkomplexe ist die Möglichkeit der quantitativen einfachen Deprotonierung der Methylenbrücke zwischen den beiden Sulfoximino-Gruppen. Ein Deprotonierungsexperiment des Bis(sulfoximin)s **94** (Schema 3-13) mit einem Äquivalent Kaliumhydrid in deuteriertem Benzol eröffnete die Möglichkeit, den Reaktionsfortschritt kernresonanzspektroskopisch zu erfassen.



Schema 3-13: Synthese des Kaliumsalzes **118**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion (Abbildung 3-3; unteres Spektrum) zeigt vollständigen Umsatz des Edukts **94** (Abbildung 3-3; oberes Spektrum). Die Integrale mit einem Gesamtwert von kleiner als eins im Bereich der chemischen Verschiebung von 4.0 ppm bis 4.5 ppm weisen auf eine Deprotonierung hin. Auf Grund der hohen Linienbreite sind genauere Aussagen schwierig.

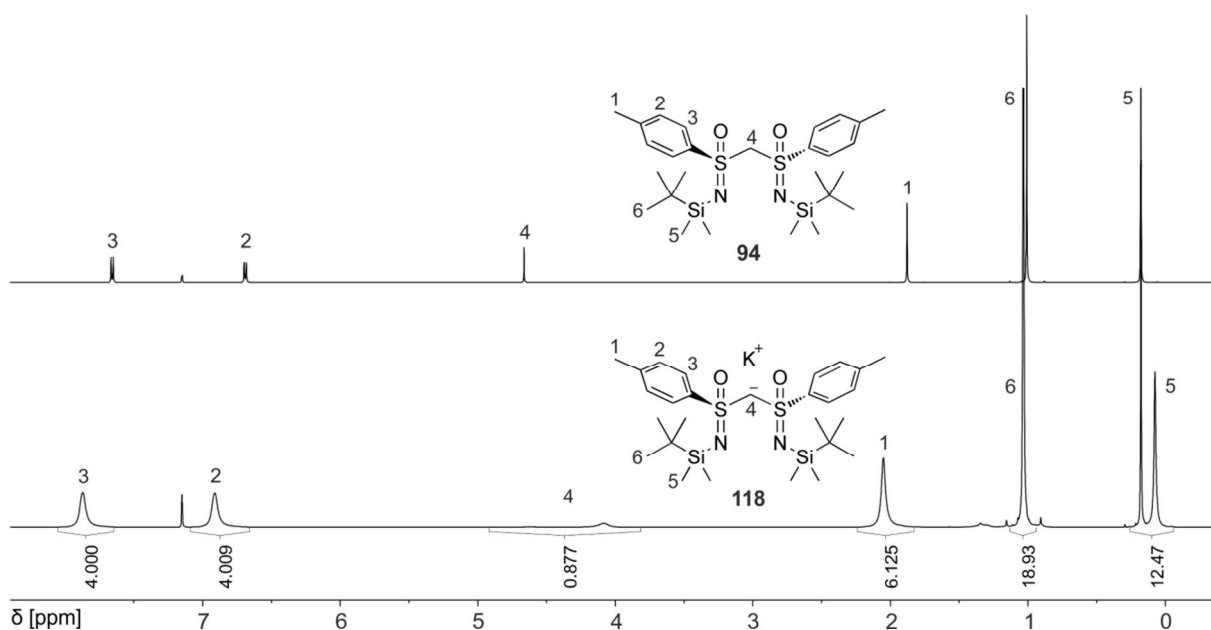
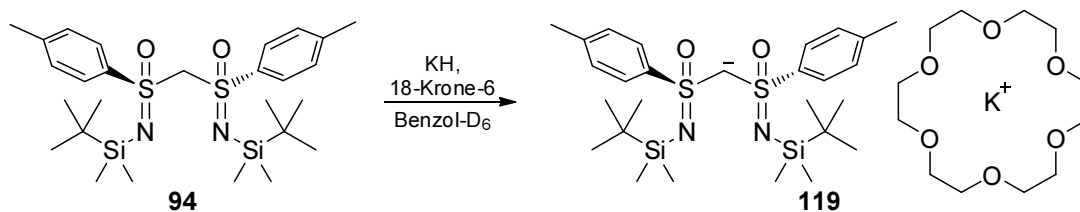


Abbildung 3-3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden **94** sowie des Kaliumsalzes **118** in Benzol- D_6 .

Eine erneute Umsetzung von **94** mit Kaliumhydrid in Gegenwart von 18-Krone-6 zur Komplexierung des Kaliumions (Schema 3-14) führte zu besser auswertbaren NMR-Spektren.



Schema 3-14: Synthese des Salzes **119** mit 18-Krone-6.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Salzes **119** (Abbildung 3-4; unteres Spektrum) besitzt ebenso scharfe Linien wie das des protonierten Bis(sulfoximin)s **94**. Das Integral von etwa eins bei einer chemischen Verschiebung von 4.073 ppm zeigt die vollständige Deprotonierung. Daneben sind die chemischen Verschiebungen aller Signale deutlich verändert und die Diastereotopie der Methylgruppen 5 bei 0.420 ppm und 0.342 ppm wird sichtbar. Letzteres deutet auf eine konformationelle Einschränkung des Liganden **94** durch die Komplexbildung hin.

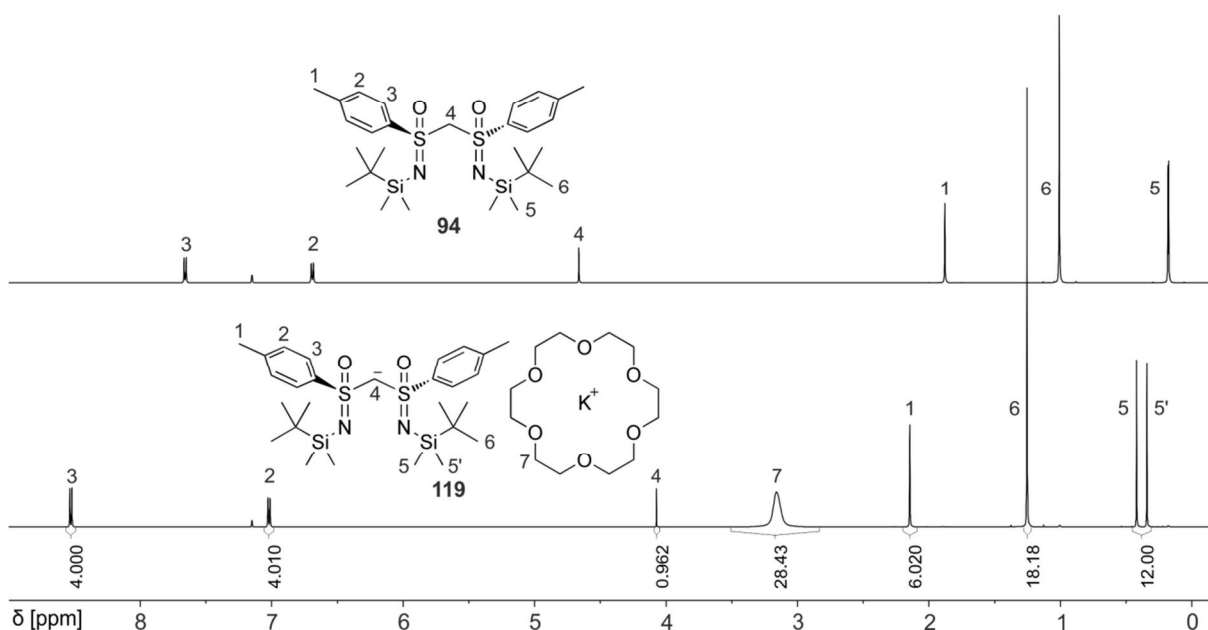


Abbildung 3-4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden **94** sowie des Kaliumsalzes **119** in Benzol- D_6 .

Ein weiterer Hinweis darauf, dass die Methylenbrücke zwischen den beiden Schwefelatomen des Bis(sulfoximin)s **94** vollständig deprotoniert wurde, kann aus der $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplung an dieser Position entnommen werden. Diese wurde mit Hilfe eines GATED-Decoupled $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums untersucht (Abbildung 3-5). Während der

Ligand **94** das für eine CH₂-Gruppe zu erwartende Triplet zeigt, ist in dem Kaliumsalz **119** lediglich ein Dublett zu sehen. Dies bestätigt die Bildung der CH-Gruppe und damit die Struktur **119**. Die Kopplungskonstante ist bei **119** mit 177 Hz deutlich höher als im Edukt **94**. Neben der Erhöhung der Elektronendichte durch die Deprotonierung kann dies auch an einer Änderung der Hybridisierung von sp³ nach sp² liegen. Die erhöhte Elektronendichte führt zudem zu der Hochfeldverschiebung.

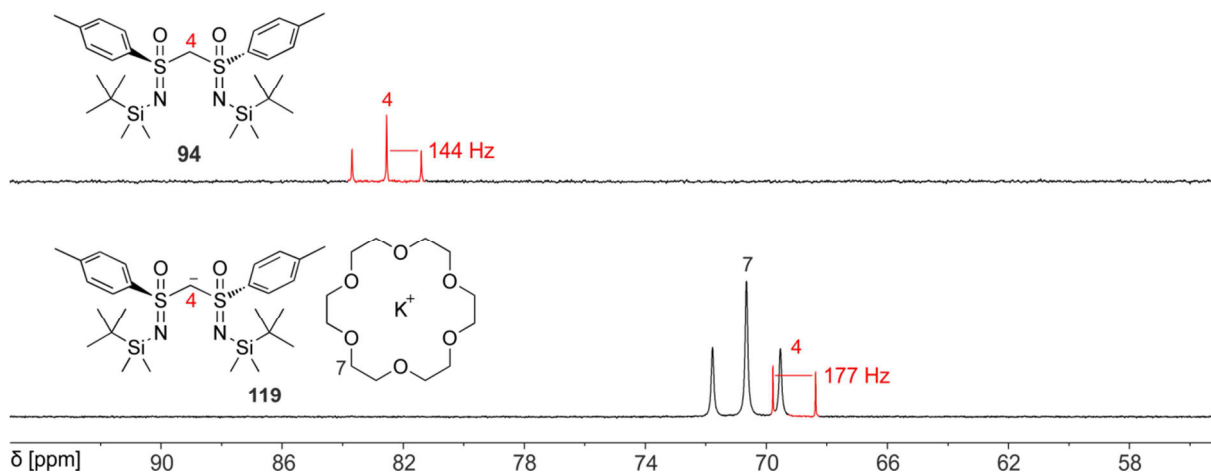


Abbildung 3-5: Ausschnitt aus den GATED-Decoupled ¹³C-NMR-Spektren des Liganden **94** und des Salzes **119** in Benzol-D₆.

Eine Abschätzung der Hybridisierung sowie einen eindeutigen Beweis der Struktur liefert die Röntgenstrukturanalyse der durch langsames Abdampfen der NMR-Probe erhaltenen Einkristalle (Abbildung 3-6). Die beiden Schwefelatome sowie die deprotonierte CH-Gruppe liegen tatsächlich in einer Ebene, was auf eine sp²-Hybridisierung hindeutet. Die Orientierung des Bis(sulfoximin)s ist deutlich verschieden von der im Edukt **94** (Abbildung 3-1). Die Tolygruppen sind hier beispielsweise voneinander weg gedreht, während sie in **94** auf Grund von π-Stapel-Wechselwirkungen parallel angeordnet waren,

Besonders interessant ist zudem, dass die Koordination des Metalls über die Sauerstoffe erfolgt und nicht wie in den Bis(iminophosphoran)en über die Stickstoffe (vgl. **53**; Schema 2-24). Dies ist für die Bildung von Seltenerdmetallkomplexen ebenfalls von Bedeutung.

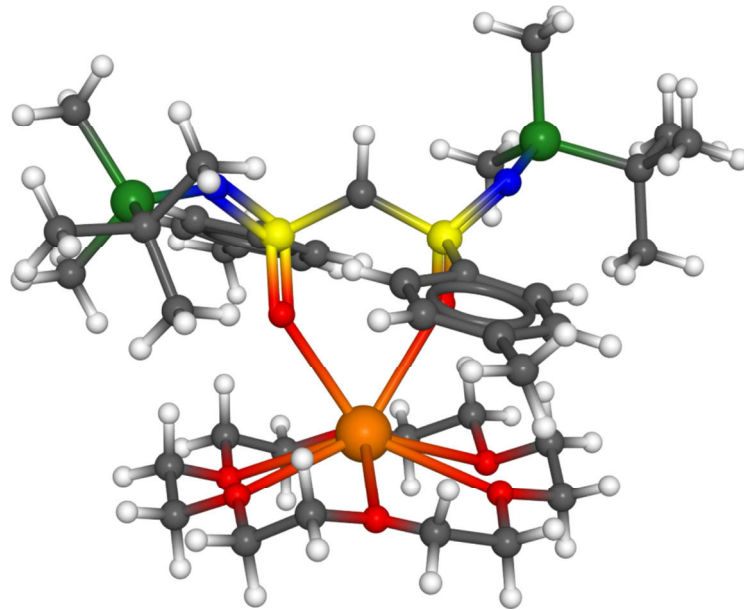


Abbildung 3-6: Kristallstruktur des Salzes **119** (weiß: Wasserstoff; schwarz: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel; grün: Silizium; orange: Kalium).

3.3 Synthese der Seltenerdmetall-Precursor Ln[N(SiMe₃)₂]₃

Als Seltenerdmetall-Precursor sollten die literaturbekannten Bis(trimethylsilyl)amide Ln[N(SiMe₃)₂]₃^[29] verwendet werden, da im Auftaktschritt der Hydroaminierung (vgl. Kapitel 2.1.1) entstehendes Hexamethyldisilazan durch die sechs Methylgruppen sterisch gehindert ist. Damit es im Vergleich zu dem auch häufig verwendeten Tetramethyldisilazan^[34d] ein schlechterer Ligand. Dies minimiert die Konkurrenz mit dem Substrat und damit die vom Precursor ausgehende Verlangsamung der Reaktion. Für die Synthese der Precursor Ln[N(SiMe₃)₂]₃ werden die wasserfreien Chloride LnCl₃ benötigt. Diese sind zwar zum Teil kommerziell verfügbar, aber so hydrolyseempfindlich, dass der Kauf teurer Ampullen nötig ist, die unter Schutzgas (Glovebox) geöffnet und gelagert werden müssen. Dies wurde im Fall von LaCl₃ **122** getestet. Das gekaufte Produkt war allerdings sehr grobkörnig, so dass es sich auch im gemörserten Zustand als deutlich unreaktiver verglichen mit den selbst hergestellten Salzen erwies. Daher wurden die Chloride **120** bis **123** (Tabelle 3-7) aus den entsprechenden Oxiden synthetisiert.^[29]

Dazu wurden die Oxide jeweils unter Erwärmen in konzentrierter Salzsäure gelöst und diese bis zur Trockene eingedampft. Die wasserhaltigen Chloride wurden in einem Überschuss Thionylchlorid bis zum Ende der Gasentwicklung erhitzt. Die Produkte wurden anschließend im Hochvakuum von restlichem Thionylchlorid befreit oder gegebenenfalls dekantiert und mit *n*-Hexan gewaschen. Unter sorgfältigem Luftausschluss wurden die Chloride im Hochvakuum getrocknet und in der Glovebox gelagert.

Tabelle 3-7: Synthese der wasserfreien Seltenerdmetallchloride.

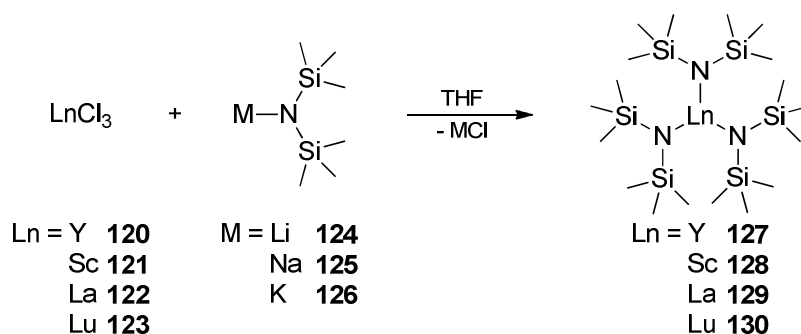
#	Produkt	Nr.	Ausbeute [%]
1	YCl ₃	120	82
2	ScCl ₃	121	78
3	LaCl ₃	122	nb
4	LuCl ₃	123	98

Auf diese Weise konnten die wasserfreien, dreiwertigen Chloride von Yttrium **120**, Scandium **121**, Lanthan **122** und Lutetium **123** in guten Ausbeuten synthetisiert

werden. Lediglich LaCl_3 **122** war im Vergleich schwerer von überschüssigem Thionylchlorid zu befreien. Daher konnte keine isolierte Ausbeute bestimmt werden. Nach Lyophilisieren mit Benzol und Trocknen im Hochvakuum konnten die Rückstände an Thionylchlorid letztendlich entfernt werden.

Allgemein werden die Amide $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ durch eine Salzmetathese aus den entsprechenden Chloriden und $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ in THF hergestellt. In der ursprünglichen Vorschrift wird frisch aus $n\text{-BuLi}$ und Hexamethyldisilazan hergestelltes $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ **124** verwendet.^[29] Mittlerweile gibt es zahlreiche Varianten unter Verwendung von festem $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ **124**, $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ **125**^[64] oder $\text{K}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ **126**.^[65]

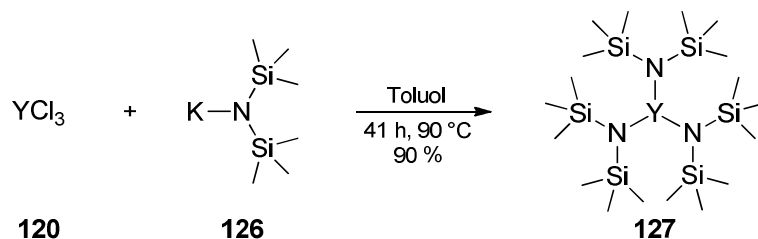
Die Reaktion erfolgt dabei wegen der etwas besseren Löslichkeit der Chloride jeweils in THF oder in Mischungen aus Toluol und THF. Wegen der Tendenz dieser dreistufigen Reaktion, nicht vollständig abzulaufen, sind die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen sowie der äquimolare Einsatz der Reagenzien essenziell.^[65]



Schema 3-15: Synthese der Seltenerdmetall-Precursor $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$.

3.3.1 Yttrium

Es gibt lediglich eine Literaturpräzedenz für die Synthese von $Y[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** (Schema 3-16) aus $\text{Li}[N(\text{SiMe}_3)_2]$ **124** und YCl_3 **120** in Toluol.^[66] Diese Vorschrift konnte auch mit KHMDS **126** durchgeführt werden. Das Produkt **127** wurde direkt in hoher Reinheit und Ausbeute (jeweils etwa 90 %) erhalten. Dennoch wurde **127** vor Gebrauch in Folgereaktionen jeweils in kleineren Mengen (500-1000 mg) sublimiert.



Schema 3-16: Synthese von $Y[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127**.

3.3.2 Scandium

Versuche zur Synthese des Scandium-Precursors **128** (Schema 3-17) nach einer Literaturvorschrift in THF^[29] führten lediglich zu THF-haltigen Produkten. Entgegen der Literatur war ein vollständiges Entfernen des Lösungsmittels nicht ohne Hydrolyse des Produktes möglich.

In Anlehnung an die Synthese des Yttriumsalzes **127** (Schema 3-16) wurden weitere Versuche zur Herstellung von $\text{Sc}[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **128** (Schema 3-17) aus ScCl_3 **121** und Kaliumbis(trimethylsilyl)amid **126** in Toluol durchgeführt. Die Rohprodukte dieser Reaktionen waren jeweils Gemische aus vielen Komponenten, die kein oder sehr wenig Produkt enthielten.

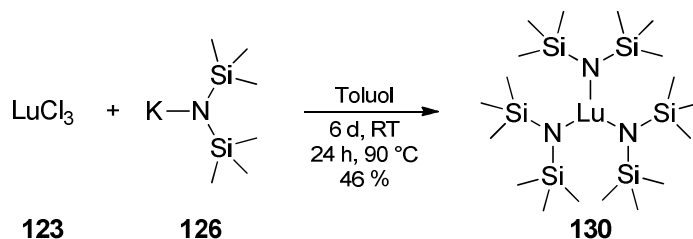
Versuche mit dem Lithiumsalz **124** als Reagenz brachten jeweils Gemische aus dem Produkt **128** (extrapolierte Ausbeute bis zu 25 %), dem Edukt **124** und Hexamethyldisilazan **131** hervor (Schema 3-17). Letzteres wurde bei der Synthese von $\text{Li}[N(\text{SiMe}_3)_2]$ **124** aus *n*-BuLi und Hexamethyldisilazan **131** in einem leichten Überschuss eingesetzt, trat aber auch als Hydrolyseprodukt in Reaktionen mit festem $\text{Li}[N(\text{SiMe}_3)_2]$ **124** auf.

$\text{Li}[N(\text{SiMe}_3)_2]$ **124** war durch mehrfache Kristallisation des Produktes **128** aus *n*-Hexan gut abzutrennen. Eine Sublimation konnte verbliebenes Hexamethyldisilazan **131** entfernen. Diese mehrstufige Aufreinigung war mit erheblichen Ausbeute-

Nachdem alle Versuche zur Synthese von $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **129** fehlgeschlagen waren, wurde dieses kommerziell erhältlich. Daher konnte es bei ABCR in einer Ampulle gekauft werden.

3.3.4 Lutetium

In Anlehnung an die Literaturvorschrift für das Yttrium-Analogon **127**^[66] gelang die Synthese des Lutetium-Precursors **130** (Schema 3-20) in Toluol aus Lutetium(III)-chlorid **123** und Kaliumhexamethyldisilazan **126** mit 46 % Ausbeute nach Kristallisation aus *n*-Hexan. Das Produkt enthielt als Verunreinigungen lediglich noch etwa 4 % Hexamethyldisilazan **131** (Schema 3-18) und 3 % Toluol, welche die geplante Komplexbildung nicht stören.



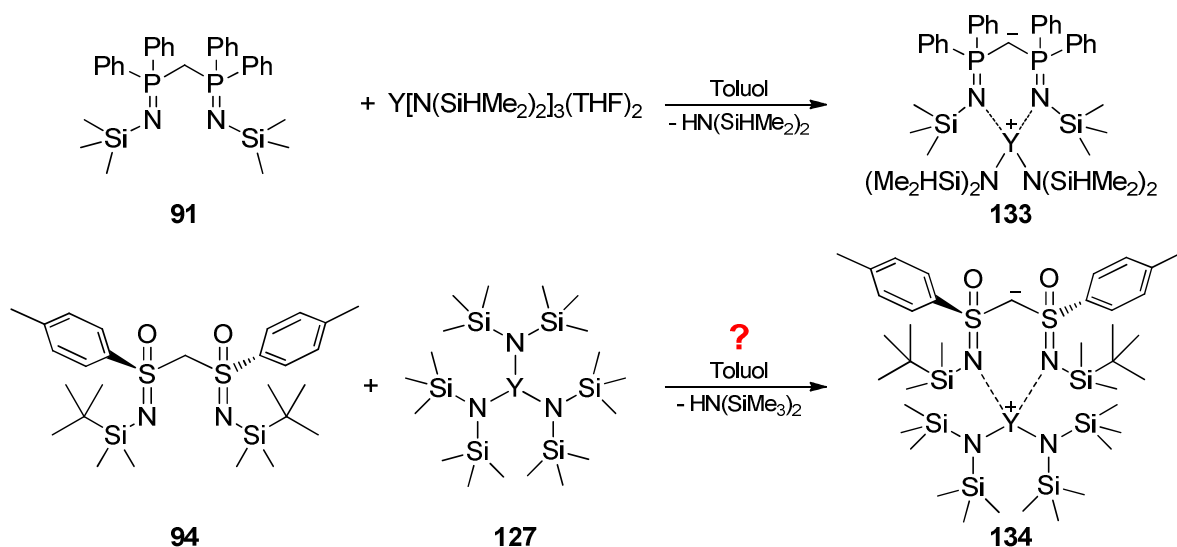
Schema 3-20: Synthese von $\text{Lu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **130**.

3.4 Synthese und Charakterisierung eines Komplexes bestehend aus $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** und $Bi(SON-TBS)$ **94**

3.4.1 Äquimolare Umsetzung

Das Bis(iminophosphoran) **91** (Schema 3-21) reagiert mit $Y[N(SiHMe_2)_2]_3(THF)_2$ in bekannter Weise zu dem definierten 1:1-Komplex **133**.^[34d] Für diese Arbeit wurde zur Komplexbildung der größere Yttrium-Precursor **127** gewählt, da das im Auftakt der Hydroaminierung entstehende Hexamethyldisilazan durch die größere sterische Hinderung die geplante Katalyse als Konkurrenzligand zu dem umzusetzenden Amin weniger stören sollte als Tetramethyldisilazan (Kapitel 2.1.1).

Wegen der strukturellen Ähnlichkeit wurde zunächst die Bildung des zu **133** analogen Komplexes **134** erwartet. Dazu wurde der Ligand **94** in Toluol bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent des Precursors **127** umgesetzt. Nach 16 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.



Schema 3-21: Versuch zur Bildung eines Bis(sulfoximin)-Yttrium-Komplexes im Vergleich mit dem literaturbekannten Bis(iminophosphoran)-Komplex **133**.

Das 1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung 3-7; unteres Spektrum) zeigt eine vollständige Umsetzung des Liganden **94** (oberes Spektrum). Daneben sind zwei neue Signalsätze entstanden, die in den NMR-Spektren der Kerne 1H , ^{13}C , und ^{15}N ebenfalls zu finden sind. Die deutlichen Tieffeldshifts der Aromatensignale sowie der Hochfeldshift der Methylenbrücke **4** ähneln erwartungsgemäß denen des Kaliumsalzes **119** (mittleres Spektrum). Vor allem für die Methylenbrücke **4** wird eine deutliche Änderung von 4.661 ppm im Liganden **94** nach 3.997 ppm im intensivsten Signal des Produkts **134** beobachtet.

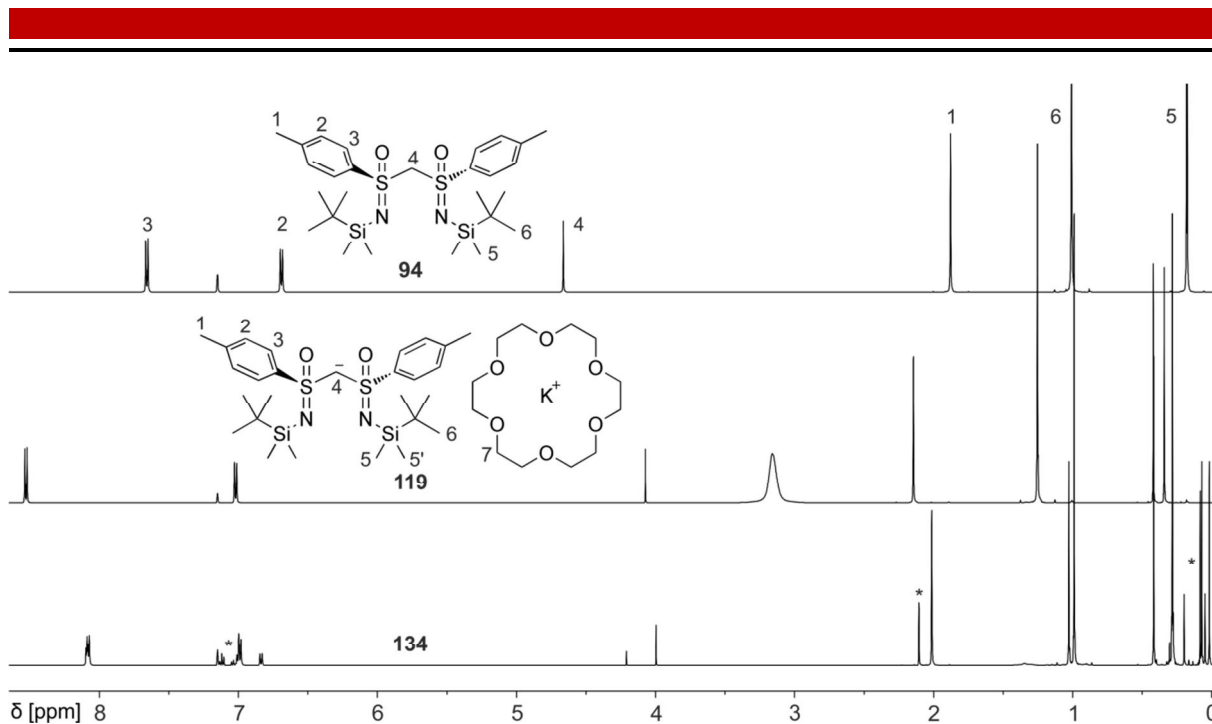


Abbildung 3-7: ^1H -NMR-Spektren des Komplexes **134** im Vergleich mit dem Liganden **94** und dem Kaliumsalz **119** jeweils in Benzol- D_6 (* Verunreinigungen: Toluol bei 7.010-7.134 ppm und 2.106 ppm; Hexamethyldisilazan bei 0.084 ppm).

Auch die ^{13}C -NMR-Signale der Methylenbrücke 4 sind mit 65.97 ppm für das intensivste Signal von **134** im Vergleich zu den 82.84 ppm des Liganden **94** deutlich hochfeldverschoben und weisen die erwarteten Dubletts auf (Abbildung 3-8). Die $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplungen von 172 Hz und 173 Hz (vgl. 177 Hz für **119**; Abbildung 3-5) sind im Vergleich zu dem freien Liganden **94** deutlich erhöht. Wie bei dem Kaliumkomplex **119** deutet beides auf eine Deprotonierung der Methylenbrücke und damit auch eine erfolgreiche Komplexbildung hin.

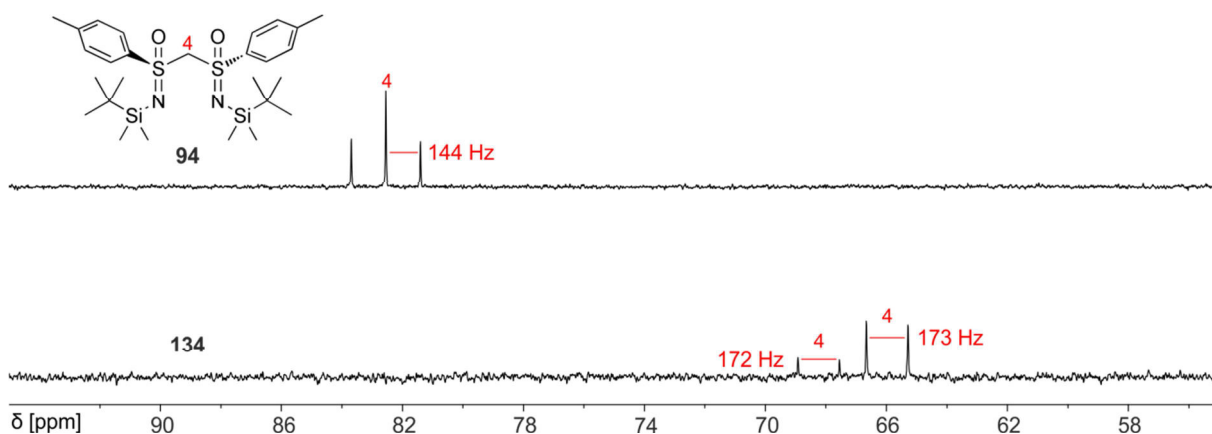


Abbildung 3-8: Ausschnitt aus den GATED-Decoupled ^{13}C -NMR-Spektren des Liganden **94** und des Komplexes **134** in Benzol- D_6 .

Im Falle einer Koordination des Metalls über die Stickstoffatome des Bis(sulfoximin)s sollte sich auch für diesen Kern die chemische Verschiebung ändern. Daher wurden

^1H - ^{15}N -HMBC-Spektren aller beteiligten Komponenten aufgenommen. Die daraus bestimmten ^{15}N -NMR-Verschiebungen von **134** (Abbildung 3-9) sind allerdings nicht aussagekräftig, da diejenigen der Sulfoximin-Stickstoffe mit -275.04 ppm und -277.48 ppm weniger als 10 ppm Unterschied zu der des Liganden **94** (-284.05 ppm) aufweisen. Relativ zu dem chemischen Verschiebungsbereich des Kernes von -400 ppm bis +300 ppm ist das sehr wenig. Auch die Kaliumsalze **118** und **119** liegen mit -273.78 ppm und -282.60 ppm im gleichen Bereich. Erstaunlicherweise hat weder eine Deprotonierung der Brücke noch die Koordination einer Lewis-Säure einen signifikanten elektronischen Einfluss auf die Sulfoximin-Stickstoffe. Neben der allgemeinen Oxophilie der Seltenerdmetalle ist letzteres ein Hinweis darauf, dass das Yttrium an Stelle der Stickstoffe auch an die Sauerstoffatome des Bis(sulfoximin)s **94** koordiniert sein könnte.

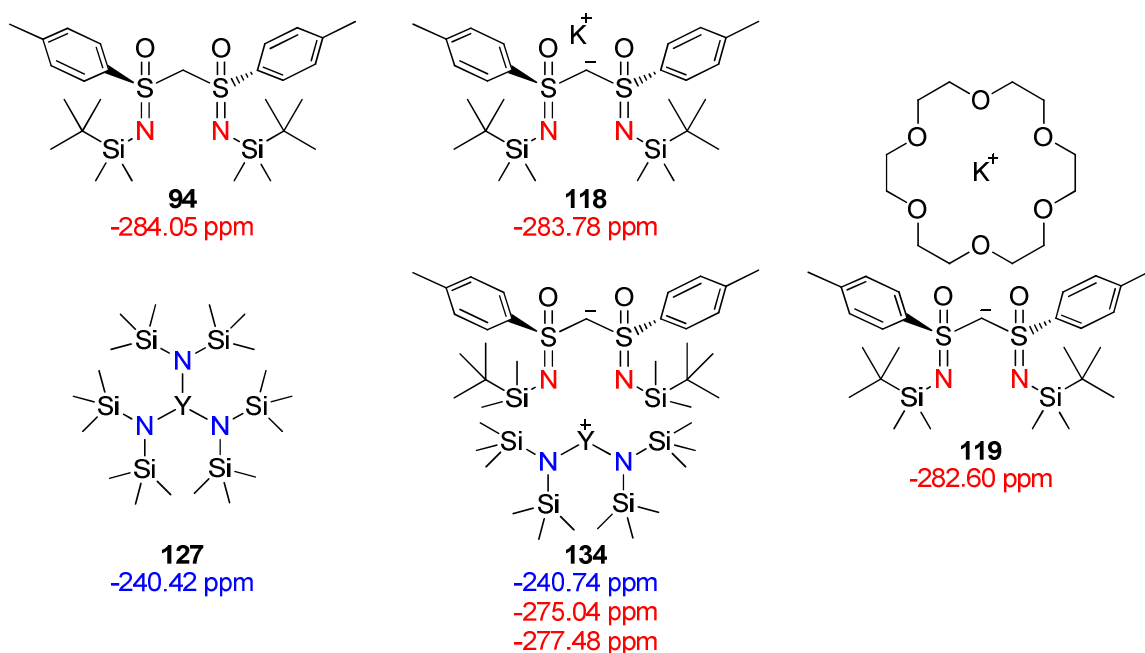


Abbildung 3-9: ^{15}N -NMR-Verschiebungen von Ligand **94**, dem Kaliumsalzen **118** und **119**, dem Yttrium-Precursor **127** sowie dem Produkt **134**.

Weitere Informationen über die Zusammensetzung des Produktes der Umsetzung des Liganden **94** mit dem Yttriumsalz **127** (Abbildung 3-9) sollten aus dem ^{89}Y -NMR-Spektrum erhalten werden. ^{89}Y kommt in der Natur als reines Isotop vor und hat einen Kernspin von $\frac{1}{2}$. Damit eignet es sich zunächst sehr gut für die NMR-Spektroskopie. Allerdings hat dieser Kern eine sehr lange Spin-Gitter-Relaxationszeit und eine geringe Empfindlichkeit von 0.668 relativ zu ^{13}C .^[67] Das hat zur Folge, dass ein Delay zwischen zwei Pulsen von mindestens 60 s nötig ist. Zudem werden sehr

viele Scans benötigt, um Spektren ausreichender Qualität zu erhalten. Für die abgebildeten Spektren wurden daher jeweils 20-70 Stunden Messzeit benötigt.

Das Spektrum von **134** enthält zwei Signale bei 289.08 ppm und 82.66 ppm (Abbildung 3-10; unteres Spektrum), die vermutlich zu Komplexen gehören. Daneben ist bei 577.25 ppm auch $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** zu sehen. Während der Ligand **94** vollständig umgesetzt wurde (Abbildung 3-7), ist also noch überschüssiger Metall-Precursor **127** vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass mindestens einer der beiden entstandenen Komplexe mehr als ein Äquivalent des Liganden **94** enthalten muss. Die im Vergleich zu dem Precursor **127** signifikante Änderung der chemischen Verschiebung deutet ebenfalls auf eine Koordination über die Sauerstoffatome des Bis(sulfoximin)s **94** hin. Die ^{89}Y -NMR-Verschiebung von Yttrium(III)-acetylacetonat in Benzol beträgt beispielsweise 73.96 ppm^[65] und ist damit gut vergleichbar mit den beobachteten 82.66 ppm.

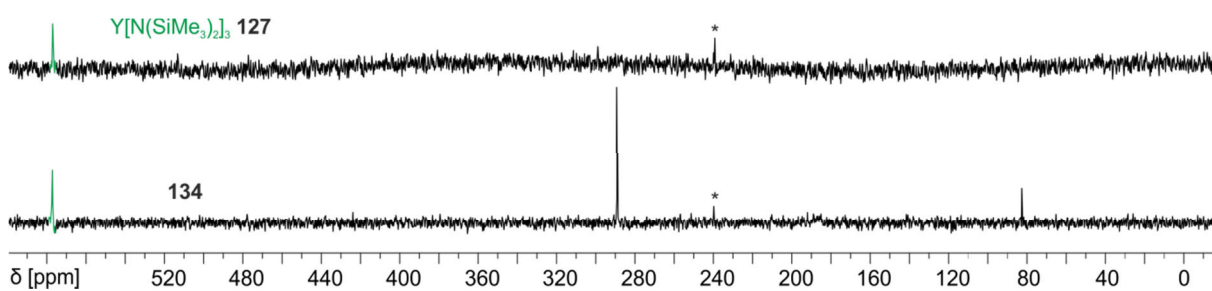


Abbildung 3-10: ^{89}Y -NMR-Spektren des Yttrium-Precursors **127** und des Komplexes **134** in Benzol- D_6 (* Artefakt).

Für die geplante Anwendung der Bis(sulfoximin)-Komplexe als Katalysatoren für enantioselektive Hydroaminierungen ist eine signifikante Menge $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** im Reaktionsgemisch nicht akzeptabel, da diese die Reaktion stereounselektiv katalysiert.^[30] Daher soll im Folgenden die Reaktion des Yttrium-Precursors **127** mit mehr als einem Äquivalent des Liganden **94** untersucht werden.

3.4.2 ^{89}Y -NMR-Untersuchung von Komplexen mit **94** im Überschuss

Um die Zusammensetzung der aus $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94** und Yttriumtris(bis(trimethylsilyl)amid) **127** entstehenden Komplexe zu untersuchen, wurden diese in unterschiedlichen Stöchiometrien umgesetzt und die Ergebnisse NMR-spektroskopisch untersucht. In den ^1H -NMR-Spektren (Abbildung 3-11) der Umsetzungen von **127** mit einem und zwei Äquivalenten des Bis(sulfoximin)s **94** sind zwei identische Signalsätze in unterschiedlichen Verhältnissen vorhanden. Bei der 1:3-Variante ist hingegen nur eine der beiden Komponenten zu sehen. Diese kann damit eindeutig als Komplex bestehend aus einem Yttrium und drei deprotonierten Bis(sulfoximin)en als Liganden identifiziert werden. Anhand der Methylenbrücke 4 und den Arylprotonen 2 und 3 ist gut erkennbar, dass bei Verwendung von vier Äquivalenten des Liganden **94** ein Äquivalent nicht umgesetzt wird. Die übrigen Signale sind mit denen der 1:3-Umsetzung identisch.

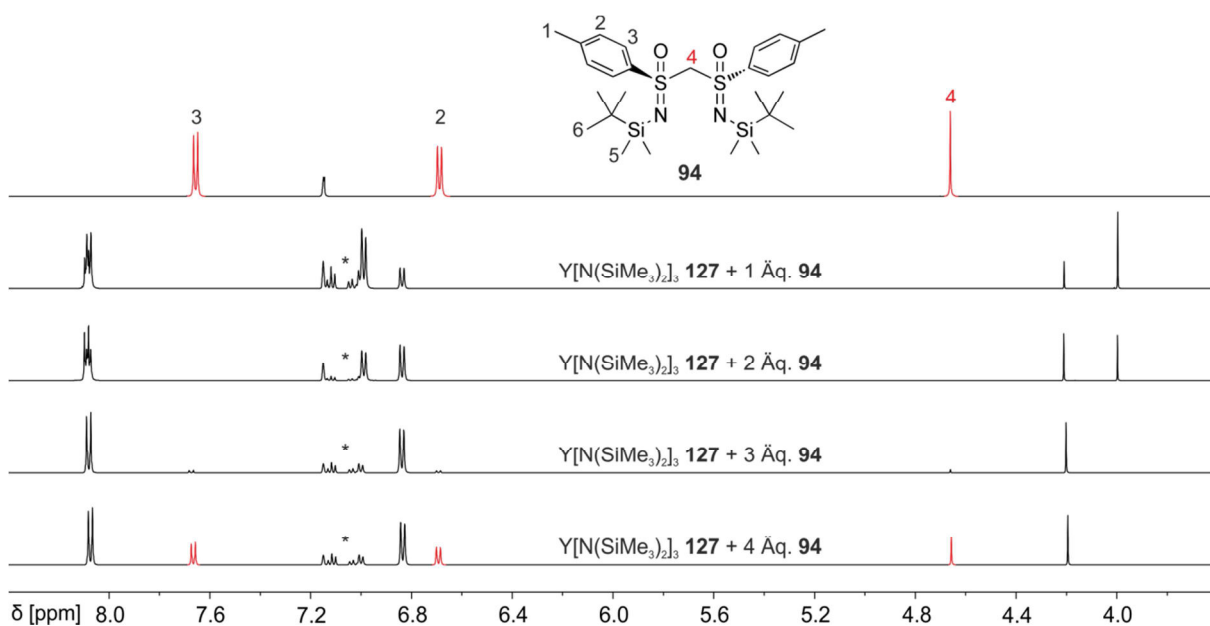


Abbildung 3-11: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren des Liganden **94** sowie der Umsetzungen von **94** und **127** in verschiedenen Stöchiometrien in Benzol- D_6 (* Verunreinigung: Toluol bei 7.010-7.134 ppm).

Auch in den ^{89}Y -NMR-Spektren der Umsetzungen von $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** mit einem und zwei Äquivalenten des Liganden **94** (Abbildung 3-12) sind zwei identische Signale von Komplexen in unterschiedlichen Verhältnissen zu sehen. Das Signal des Precursors **127** bei 577.25 ppm verschwindet bei Verwendung von zwei Äquivalenten des Bis(sulfoximin)s **94**. Mit drei Äquivalenten des Liganden **94** (Abbildung 3-12) ist nur ein Signal zu sehen. Aufgrund der chemischen Verschiebung von 82.66 ppm muss

es sich dabei um den jeweils über die Sauerstoffatome der Bis(sulfoximin)e koordinierenden Komplex **135** handeln. Die Tatsache, dass sich dieser 3:1-Komplex **135** bereits bei Verwendung von nur einem Äquivalent von **94** bildet, deutet auf eine generelle Präferenz zur Bildung des selbigen hin.

Als einzige noch zu klärende Frage bleibt die Identität des Signals bei 289.08 ppm. Dieser soll im Folgenden nachgegangen werden.

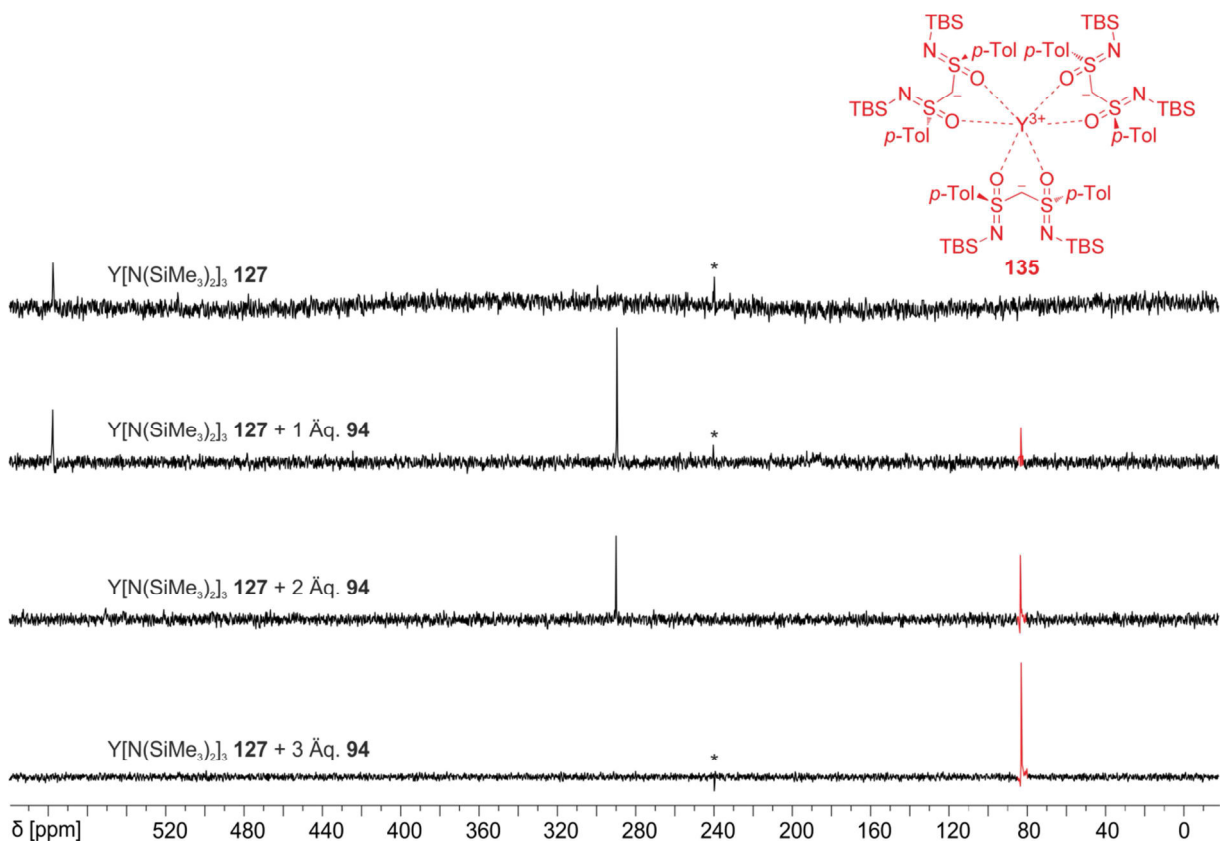


Abbildung 3-12: ^{89}Y -NMR-Spektren des Precursors **127** sowie der Umsetzungen von **94** und **127** in verschiedenen Stöchiometrien in Benzol- D_6 (* Artefakt).

3.4.3 Job-Plot

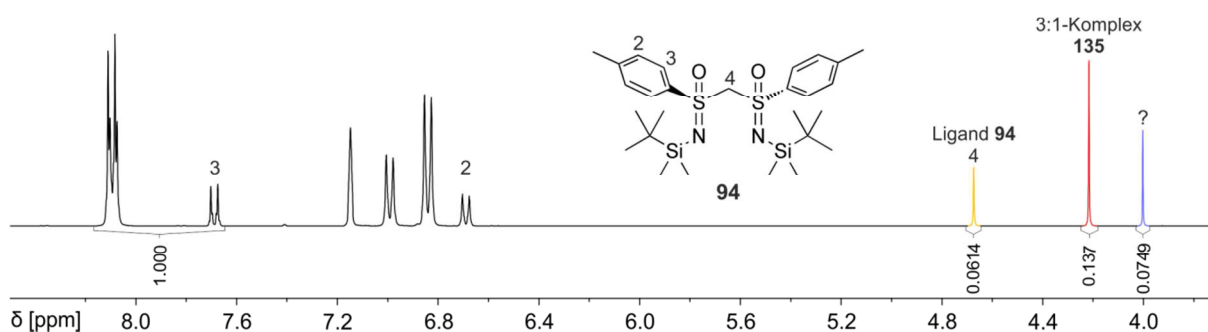
Der Job-Plot oder auch die Methode der kontinuierlichen Variation ist eine bekannte Vorgehensweise, um die Zusammensetzung von Komplexen zu bestimmen.^[68] Hierbei werden jeweils Stammlösungen gleicher Konzentration von Metall und Ligand hergestellt. Diese werden in unterschiedlichen Verhältnissen so vereinigt, dass die Summe der Konzentrationen jeweils konstant bleibt. Die Auftragung einer physikalischen Eigenschaft, die linear mit der Konzentration der zu untersuchenden Komponenten korreliert, gegen den Molenbruch führt zu einer Kurve, deren Maximum der Zusammensetzung der beobachteten Spezies entspricht. Diese physikalische Eigenschaft kann zum Beispiel die UV-Absorption, eine Reaktionsgeschwindigkeit, die Leitfähigkeit oder eine NMR-Intensität relativ zu einer Referenz sein.

Diese Methode sollte auf die Reaktion von Bi(SON-TBS) **94** mit $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** übertragen werden (Tabelle 3-8), wobei die Integrale in den 1H -NMR-Spektren als auszuwertende physikalische Eigenschaft dienen sollten. Dazu wurden jeweils 0.06 molare Stammlösungen beider Substanzen in Benzol- D_6 angefertigt und diese nach Tabelle 3-8 in unterschiedlichen Verhältnissen vereinigt. Dabei wurde der Molenbruch des Liganden **94** von null bis eins variiert.

Tabelle 3-8: Zusammensetzung der Lösungen für den Job-Plot.

Probe Nr.	0.06 M in Benzol- D_6 [mL]	0.06 M in Benzol- D_6 [mL]	Molenbruch 94
1	0.6	0	1.00
2	0.5	0.1	0.83
3	0.45	0.15	0.75
4	0.4	0.2	0.67
5	0.3	0.3	0.50
6	0.2	0.4	0.33
7	0.1	0.5	0.17
8	0	0.6	0.00

Zur Auswertung der Intensitäten wurden die Integrale der Summe aller tieffeldigen Aromatensignale 3 (Abbildung 3-13; *ortho* zu den Sulfoximin-Gruppen) auf eins normiert und die Integrale der Methylenbrücke 4 relativ dazu für jede Spezies einzeln ausgewertet. Auffällig ist hier, dass die abgebildete Probe 3 dem bereits gezeigten 3:1-Komplex **135** (Abbildung 3-12) entsprechen sollte. Das Spektrum enthält jedoch ein Gemisch aus dem erwarteten Komplex **135** (4.220 ppm), dem freien Liganden **94** (4.677 ppm) und der fraglichen Spezies (4.006 ppm). Im Unterschied zu der Präparation der Job-Plot-Proben waren die vorherigen Komplexierungsexperimente in Toluol durchgeführt worden. Dieses war im Hochvakuum entfernt und die Probe zur NMR-spektroskopischen Untersuchung in Benzol-D₆ aufgenommen worden. Offensichtlich war die Reaktion erst nach dem Entfernen des Lösungsmittels sowie dem als Nebenprodukt entstehenden HMDS beendet.



Dennoch wurde ein Job-Plot aus den NMR-Integralen erstellt. Da die NMR-Intensitäten nur relativ zueinander korrelieren, hätten sie gegen eine konstante Referenz integriert werden müssen. Dazu wäre zum Beispiel ein interner Standard oder das Lösungsmittelsignal geeignet. Da beides weniger genau als die relative Integration zu den Aromatensignalen 3 ist (Abbildung 3-13), wurden diese verwendet.

Die erhaltenen relativen Intensitäten mussten für die Auftragung zunächst in absolute Konzentrationen umgerechnet werden. Dazu wurden die gemessenen Integrale durch die Zahl der entsprechenden chemisch äquivalenten Protonen geteilt (vier für die Aromaten, zwei für die Methylenbrücke in **94** und jeweils eins pro Ligand in den Komplexen) und mit den Molenbrüchen des Liganden **94** (Tabelle 3-8) multipliziert. Die erhaltenen Werte wurden in prozentuale Anteile der jeweiligen Spezies in der Reaktionsmischung umgerechnet und gegen den Molenbruch des Liganden **94**

aufgetragen (Abbildung 3-14). Daraus ergeben sich bereits klare Tendenzen für beide Komplexe. Die rote Kurve des 3:1-Komplexes **135** zeigt ein deutliches Maximum bei 0.75, während die blaue Kurve ein Maximum bei 0.67 aufweist. Dies deutet auf eine 2:1-Stöchiometrie des unbekanntes Komplexes hin. In einem zweiten Versuch sollten dennoch die bei der Synthese der Komplexe verwendeten Bedingungen reproduziert werden.

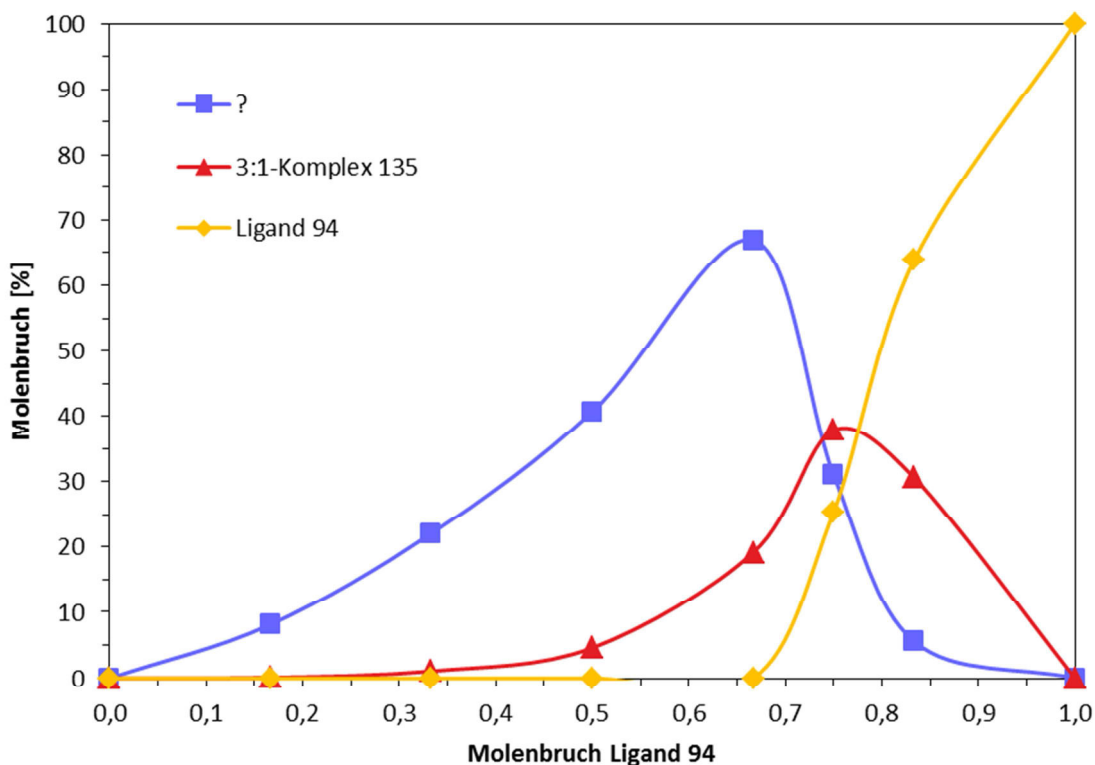


Abbildung 3-14: Job-Plot der ^1H -NMR-Intensitäten.

Dazu wurde das Lösungsmittel der Proben 2 bis 7 (Tabelle 3-8) im Hochvakuum entfernt, die Rückstände wiederum in Benzol- D_6 gelöst und erneut ^1H -NMR-Spektren aller Proben aufgenommen. Diese wurden wie die Vorherigen ausgewertet (Abbildung 3-15). In diesem Fall konnte die nahezu vollständige Bildung des 3:1-Komplexes **135** (rot) bei dem Molenbruch Ligand **94** von 0.75 reproduziert werden. Der kleine Anteil des zweiten Komplexes (blau) in der entsprechenden Reaktionsmischung ist lediglich ein Effekt experimenteller Ungenauigkeit (Einwaage, Abmessung). Erwartungsgemäß zeigt daher die rote Kurve ein noch deutlicheres Maximum bei 0.75 für den 3:1-Komplex **135**. Die Stöchiometrie dieses Komplexes kann somit als bestätigt angesehen werden. Die blaue Kurve, die für den bisher unbekanntes Komplex steht, zeigt wiederum ein deutliches Maximum bei 0.67 auf der X-Achse. Dies bestätigt die

Annahme aus dem ersten Versuch (Abbildung 3-14), dass es sich hierbei um einen Komplex der Stöchiometrie 2:1 handeln muss. Bei Molenbrüchen von größer als 0.75 zeigt der schnelle Anstieg der Konzentration des Liganden **94**, dass dieser nicht mehr umgesetzt wird. Da der Precursor $Y[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** lediglich drei Äquivalente der Base Bis(trimethylsilyl)amid enthält, entspricht dies der Erwartung.

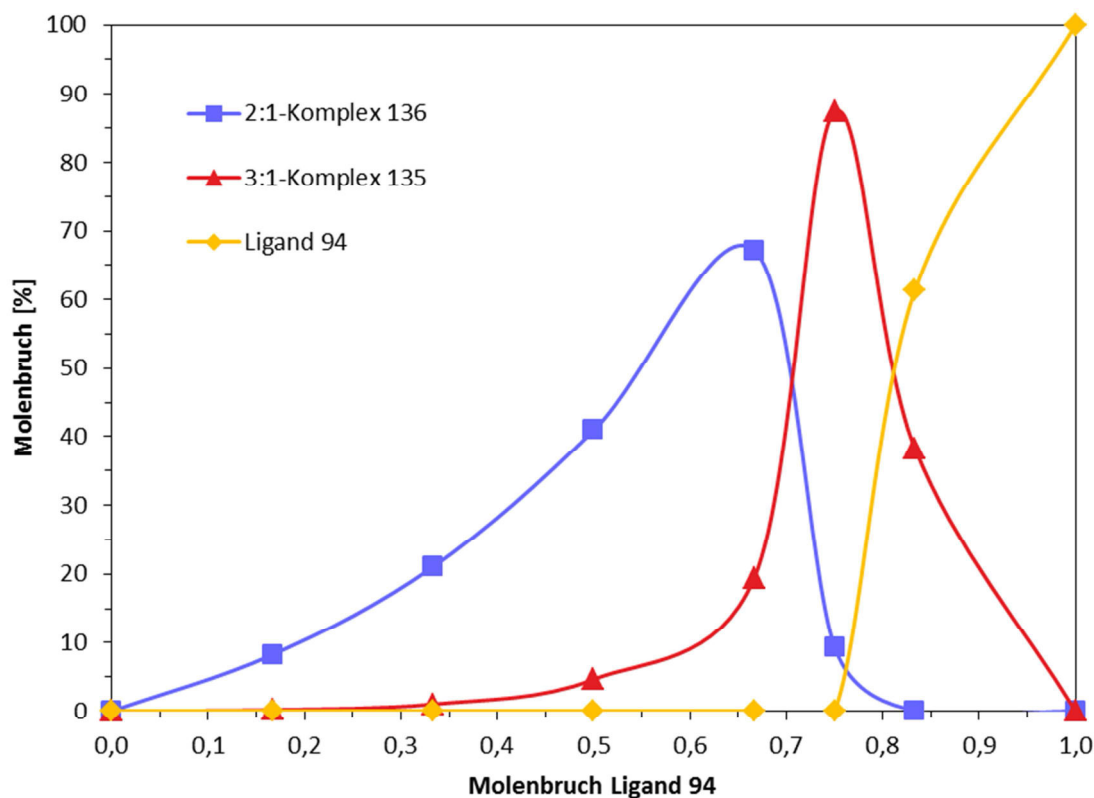


Abbildung 3-15: Job-Plot der $^1\text{H-NMR}$ -Intensitäten nach Tausch des Lösungsmittels.

In Analogie zu der Koordination über die Sulfoximin-Sauerstoffe im 3:1-Komplex **135** (Abbildung 3-12) kann aufgrund des Job-Plots die Struktur **136** (Abbildung 3-16) für den bisher unbekannteten Komplex postuliert werden.

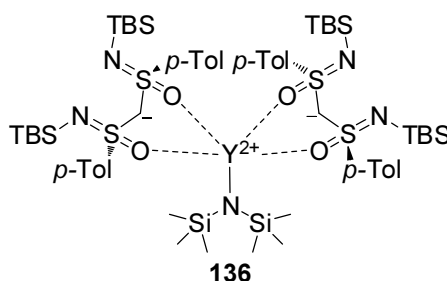


Abbildung 3-16: Erwartete Struktur des beobachteten 2:1-Komplexes **136**.

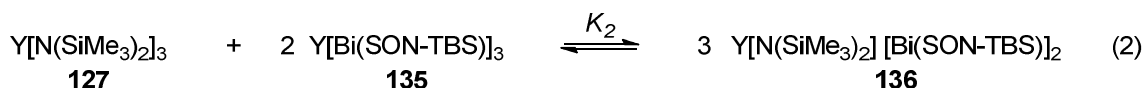
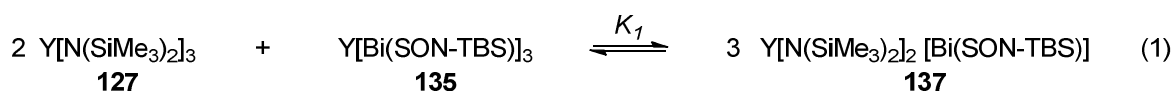
Augenscheinlich hat sich also bei der eingesetzten Stöchiometrie von Ligand **94** zur Yttrium-Verbindung **127** im Verhältnis von 2:1 ein Gemisch aus einem 2:1-Komplex

136 und einem 3:1-Komplex **135** gebildet (Abbildung 3-15; Molenbruch Ligand **94** 0.67). Aufgrund der Massenbilanz erscheint dies nicht sinnvoll. Wie bereits beschrieben (Abbildung 3-12) war aber im ^{89}Y -NMR-Spektrum kein Precursor **127** nachweisbar. Im ^1H -NMR-Spektrum ist $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** nicht zu integrieren, da in dem Bereich zwischen 0.2 ppm und 0.4 ppm mehrere schlecht unterscheidbare Signale der entsprechenden Gruppen in den Komplexen vorhanden sind. Ein 1:1-Komplex wurde in keinem der Spektren beobachtet.

Um dieses Problem zu lösen und den Job-Plot sowie die Verhältnisse der gebildeten Komplexe quantitativ auszuwerten, müssten die Massenbilanzen gelöst werden. Dabei handelt es sich allerdings um komplexe, nicht lineare Gleichungen, die analytisch nicht lösbar sind. In einer Kooperation mit Immel^[69] wurden diese unter folgenden Annahmen numerisch simuliert und iterativ an die experimentellen Daten angepasst:

- Die einfache Deprotonierung des Bis(sulfoximin)s **94** mittels $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** ist quantitativ.
- Die Massenbilanzen für Yttrium und die Liganden $[\text{Bi}(\text{SON-TBS})]^-$ und $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ sind erfüllt.
- Yttrium tritt nicht mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung, sondern ist in unterschiedlichen Verhältnissen immer von $[\text{Bi}(\text{SON-TBS})]^-$ und/oder $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ koordiniert.
- Die Einstellung der Gleichgewichte ist bei der Messung vollständig abgeschlossen.

Daraus ergeben sich zwei relevante Gleichgewichte, die im Folgenden simuliert wurden:



Unter der Annahme des vollständigen Umsatzes von **94** konnte für einen beliebigen Molenbruch die maximal mögliche Menge an $\text{Y}[\text{Bi}(\text{SON-TBS})]_3$ **135** sowie die verbleibende Menge $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** berechnet werden. Daraus konnten mit den Massenbilanzen und den Gleichungen (1) und (2) für gegebene Werte von K_1 und K_2 numerisch die Konzentrationen aller Spezies berechnet werden. Dazu wurden die

Konzentrationen in kleiner werdenden Schritten beginnend mit etwa 1 % verändert, bis die Gleichungen (1) und (2) erfüllt waren. Die Ergebnisse wurden mit den experimentellen Daten verglichen und K_1 und K_2 daraufhin so lange variiert, bis die Abweichung der theoretischen zu den experimentellen Daten kleiner als 5 % war.

Aus den experimentellen Konzentrationen konnten Größenordnungen für die Gleichgewichtskonstanten $K_1 \approx 0.01$ und $K_2 \approx 100$ abgeschätzt werden, die als erste Eingabe für die Simulation dienten. Die numerischen Ergebnisse waren mit $K_1 \approx 0.0176 \pm 400$ % und $K_2 \approx 84.3 \pm 30$ % mit den ersten Abschätzungen vergleichbar und wurden auch unabhängig von alternativen Startwerten erreicht. Die Fehler der Gleichgewichtskonstanten entsprechen einer Abweichung der theoretischen Konzentrationen von 5 % im Vergleich zu der Anpassung an die experimentellen Werte oder einer Verdopplung der Standardabweichung.

Abbildung 3-17 zeigt das Ergebnis dieser Simulation. Die Punkte entsprechen den experimentellen Werten, wobei die für $Y[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** und für den 1:1-Komplex **137** aus der Stoffmengenbilanz von Yttrium berechnet wurden. Die durchgehenden Linien entsprechen den simulierten Werten, die gepunkteten sind die aus den Fehlern der Gleichgewichtskonstanten berechneten maximalen Abweichungen der theoretischen Kurven. In Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Werten zeigen sich die Maxima der beiden Kurven bei den Molenbrüchen 0.67 (2:1-Komplex) und 0.75 (3:1-Komplex **135**) des Liganden **94**. Bei 0.67 zeigt die Rechnung mit korrekter Massenbilanz nicht nur die beiden im ^{89}Y -NMR-Spektrum beobachteten Komplexe (Abbildung 3-12), sondern auch etwa 8 % überschüssigen Yttrium-Precursor **127** und 3 % 1:1-Komplex **137**. Wegen der geringen Empfindlichkeit des Kernes ^{89}Y ist es nicht verwunderlich, dass eine Komponente geringeren Anteils wie 8 % des Precursors **127** experimentell nicht beobachtet wird. Ein Anteil des 1:1-Komplexes **137** von geschätzten 3 % ist bereits an der Grenze der Nachweisbarkeit im ^1H -NMR. Hier kommt außerdem die Möglichkeit hinzu, dass das ohnehin wenig intensive Signal wegen einer ähnlichen chemischen Verschiebung von Signalen höherer Intensität des Liganden **94** oder der Komplexe **136** und **135** verborgen wird.

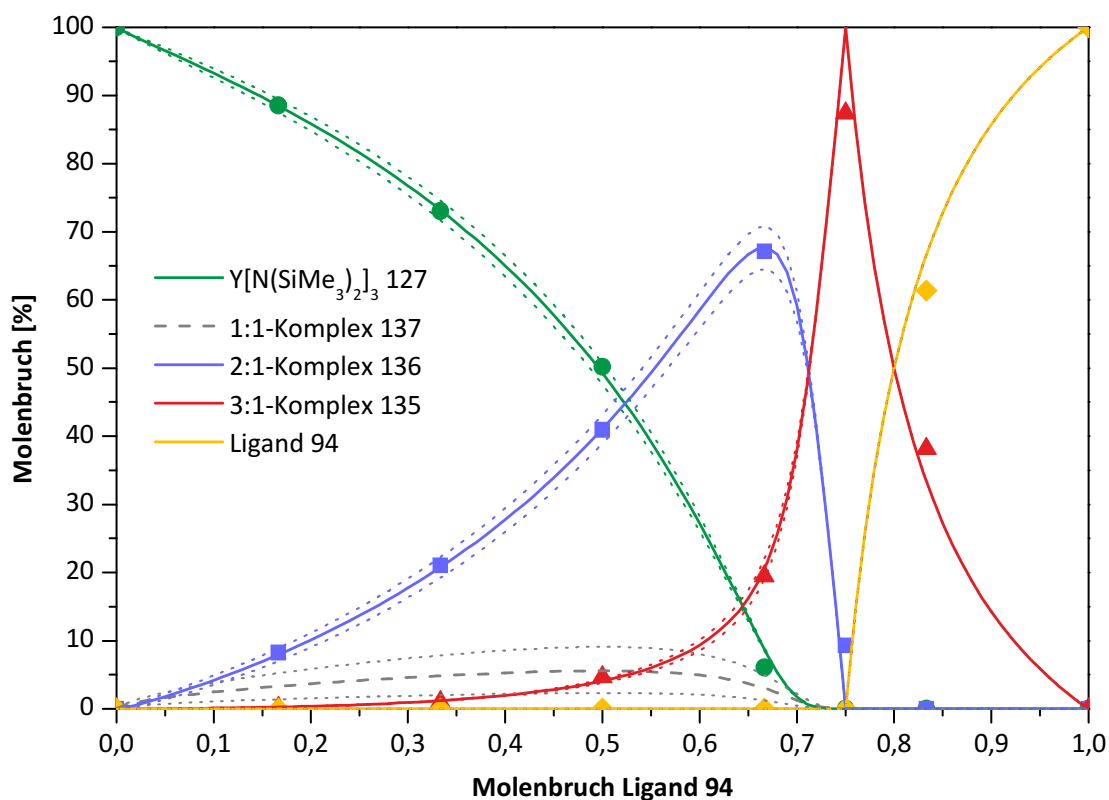


Abbildung 3-17: Numerisch berechneter Job-Plot (durchgehende Linien) mit Fehler (gepunktete Linien) und experimentellen Werten (Symbole; die Werte für **127** und **137** sind aus der Stoffmengenbilanz von Yttrium berechnet).

In perfekter Übereinstimmung von Experiment und Theorie ist die Zusammensetzung von Komplexen bestehend aus dem Bis(sulfoximin) **94** und $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** in beliebigen Verhältnissen eindeutig.

3.4.4 DOSY

Eine weitere wertvolle Methode zur NMR-spektroskopischen Untersuchung von Gemischen in Lösung ist DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy). Über die Diffusionskonstanten ermöglicht diese eine Abschätzung der Molekulargewichte der beteiligten Komponenten. Neben der Stöchiometrie können daher auch Aussagen über das Vorkommen von Oligomeren oder Polymeren getroffen werden.

Dabei wird die Position der Moleküle in Lösung mit Hilfe eines Gradientenpulses „markiert“. Nach einer Diffusionszeit wird das Signal mit einem weiteren Gradientenpuls gleicher Intensität aber umgekehrten Vorzeichens refokussiert. Wegen der Diffusion der Moleküle entlang des Gradienten (typischerweise in Z-Richtung) erfahren diese bei der Refokussierung nicht exakt das gleiche Feld wie bei dem ersten

Gradientenpuls. Dies führt zu einer Abnahme der Signalintensität, die von der Diffusionskonstante der Moleküle abhängt.^[70]

Um diese Diffusionskonstanten zu bestimmen, kann sukzessive die Diffusionszeit, die Länge oder die Stärke des Gradientenpulses variiert und die entsprechende Änderung der Signalintensität beobachtet werden. Aus dieser Serie von 1D-NMR-Spektren, in diesem Fall unter Variation der Stärke des Gradientenpulses, ergibt sich nach Prozessieren^[71] ein 2D DOSY (Abbildung 3-18).^[72]

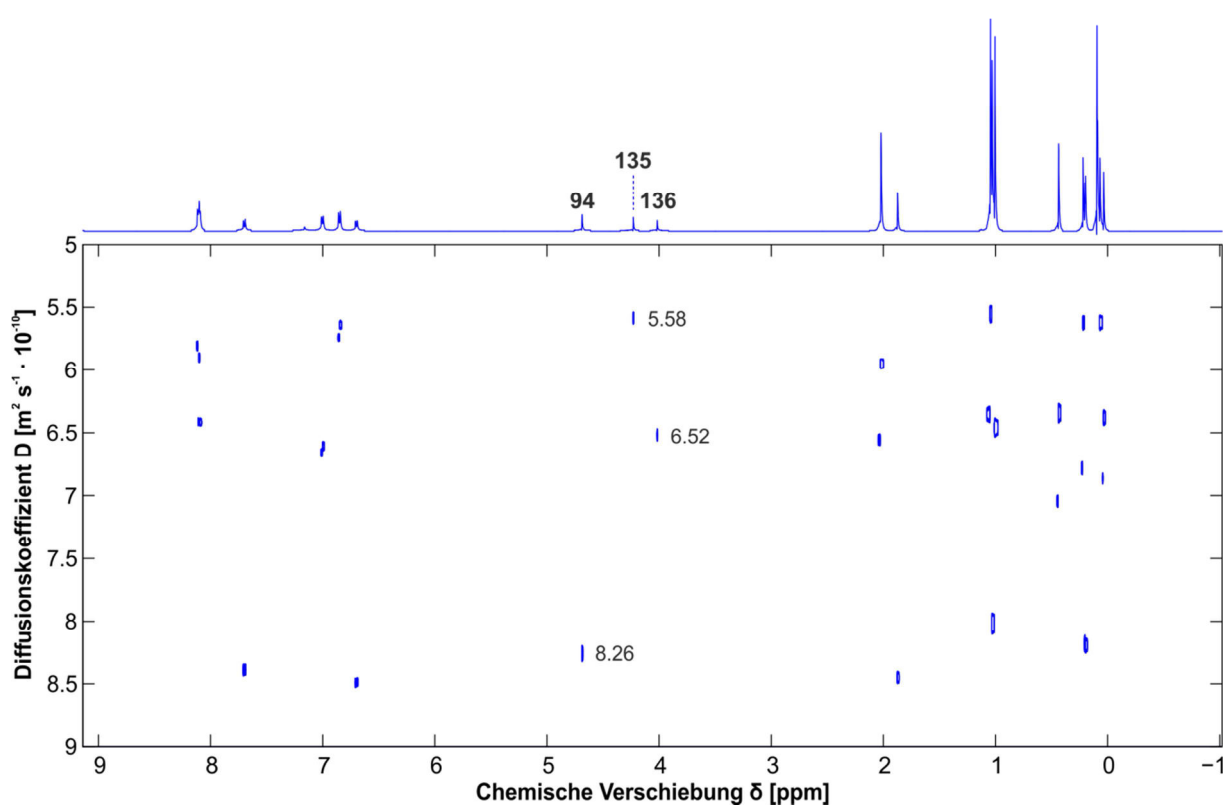


Abbildung 3-18: 2D DOSY eines Gemischs der Komplexe **135** und **136** mit dem Liganden **94** in Benzol- D_6 .

Die verwendete Probe (Präparation siehe Tabelle 3-8, Zeile 3) enthält neben Bi(SON-TBS) **94** die Komplexe **136** und **135** (Abbildung 3-19). Für alle drei Komponenten können im DOSY (Abbildung 3-18) auf der Y-Achse die entsprechenden Diffusionskonstanten D abgelesen werden, die über die Stokes-Einstein-Gleichung (3) mit den hydrodynamischen Radien r_s der Moleküle zusammenhängen.^[70b]

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta r_s} \quad (3)$$

Dabei ist k_b die Boltzmannkonstante und η die Viskosität des verwendeten Mediums. Exakt gilt diese Gleichung allerdings nur, wenn sich die Moleküle wie ideale Kugeln verhalten.

Aus dieser inversen Proportionalität der Diffusionskonstante D mit dem hydrodynamischen Radius r_s ergibt sich, dass D umso größer sein muss, je kleiner das Molekül ist. Erwartungsgemäß besitzt der Ligand **94** mit $8.26 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ die größte Diffusionskonstante D , während der 3:1-Komplex **135** mit $5.58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ die Kleinste besitzt. Das heißt, er bewegt sich wegen seines höheren Molekulargewichts am langsamsten durch die Lösung. Der 2:1-Komplex **136** liegt mit einer Diffusionskonstante D von $6.52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ zwischen **94** und **135**.

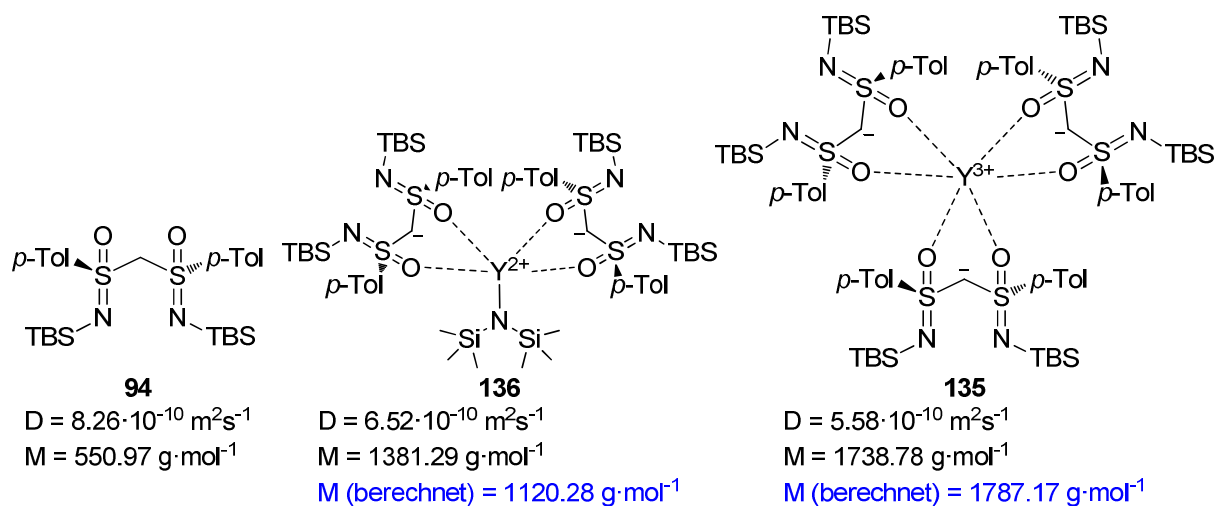


Abbildung 3-19: Übersicht über die Diffusionskoeffizienten sowie die tatsächlichen und die daraus berechneten Molekulargewichte.

Sofern die Viskosität η bekannt ist, können aus den Diffusionskonstanten D über die Stokes-Einstein-Gleichung (3) die hydrodynamischen Radien r_s berechnet werden. Diese ermöglichen ferner die Berechnung der Molekulargewichte M nach Gleichung (4).

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3Mv}{4\pi N_A}} \quad (4)$$

Hier ist v das spezifische Volumen des Moleküls und N_A die Avogadrokonstante. Da η und v in dem meisten Fällen allerdings nicht oder nicht in ausreichender Genauigkeit bekannt sind, wird diese Rechnung ebenfalls entsprechend ungenau.

Wesentlich einfacher ist es, wenn eine Referenzverbindung in der Lösung vorhanden ist. Das Verhältnis der Diffusionskonstanten D_s des zu untersuchenden Moleküls und

der Referenz D_{ref} ist dann gleich dem Kehrwert des Verhältnisses der entsprechenden hydrodynamischen Radien r (5). Mit Hilfe von Gleichung (4) ergibt sich direkt das Verhältnis des molaren Massen M .^[70b]

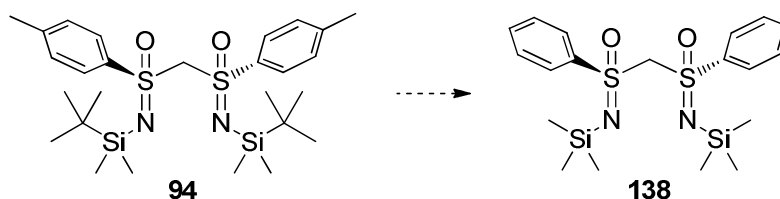
$$\frac{D_s}{D_{ref}} = \frac{r_{ref}}{r_s} \Rightarrow \frac{D_s}{D_{ref}} = \sqrt[3]{\frac{M_{ref}}{M_s}} \quad (5)$$

Als Referenzverbindung bekannter molarer Masse eignet sich Bi(SON-TBS) **94** (Abbildung 3-19). Nach Gleichung (5) ergeben sich für die Komplexe **136** und **135** die molaren Massen $1120.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $1787.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dabei handelt es sich wiederum um Näherungen für den Fall, dass sich alle Komponenten wie ideale Kugeln verhalten. Dennoch unterstützt die richtige Größenordnung mit maximalen 19 % Abweichung vom erwarteten Wert für Komplex **136** die postulierten Strukturen **136** und **135**.

Aufgrund des DOSY-Experiments und der daraus berechneten Molekulargewichte kann zudem ausgeschlossen werden, dass es sich bei den beobachteten Komplexen um oligomere oder polymere Aggregate mit der entsprechenden Stöchiometrie handelt.

3.4.5 DFT-Rechnungen

Um die Strukturen der Komplexe von Yttrium und dem Bis(sulfoximin) **94** (Schema 3-22) vorherzusagen und den Zusammenhang zwischen den Strukturen und den ^{89}Y -NMR-Verschiebungen zu quantifizieren, hat Immel in einer Kooperation DFT-Rechnungen durchgeführt.^[69] Nach Ersatz des Tolyrestes durch Phenyl sowie der TBS-Gruppe durch TMS wurde hierfür die Modellstruktur **138** generiert. Bei voraussichtlich gleichbleibender Qualität der Ergebnisse reduzierte dies den Rechenaufwand erheblich.



Schema 3-22: Vereinfachung der Struktur **94** für die DFT-Rechnungen.

Neben der aufgrund der ^{89}Y -NMR-Verschiebung (Kapitel 3.4.1 und 0) vermuteten *O/O*-Koordination (Abbildung 3-20), wurden in den Rechnungen auch die theoretisch denkbaren *O/N*- und *N/N*-Koordinationen berücksichtigt. Obwohl die letzteren für weniger wahrscheinlich gehalten wurden, sollten damit zu Beginn der Rechnung keine theoretischen Möglichkeiten ausgeschlossen werden. Dadurch sollte sich ein umfassendes Bild der Bindungssituation ergeben.

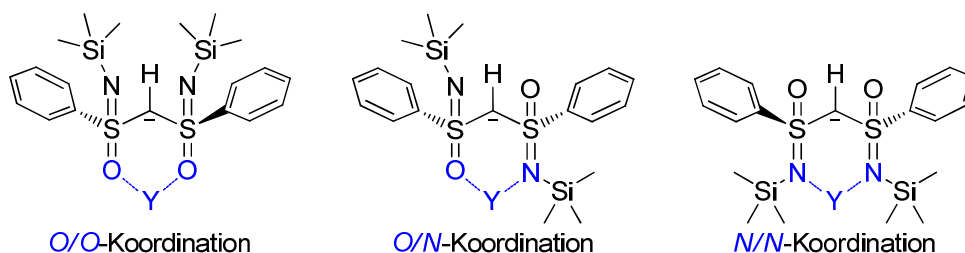


Abbildung 3-20: Koordinationsmodi für Yttrium an ein Bis(sulfoximin).

Aus diesem Grund wurde auch der bisher nicht nachgewiesene 1:1-Komplex YL_2B (Abbildung 3-21) mit nur einem Bis(sulfoximin) **B** und zwei Amidoliganden $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ (**L**) berechnet. Die übrigen Startstrukturen für die DFT-Rechnungen ergeben sich aus den in Abbildung 3-21 gezeigten möglichen Koordinationsgeometrien. Um die Zahl der Strukturen in einem prozessierbaren Rahmen zu halten, wurden nur die gezeigten, symmetrischen Koordinationsgeometrien berücksichtigt. Dies stellte sich im Folgenden als richtig heraus, da Strukturen höherer Symmetrie stets energetisch günstiger waren als die vergleichbaren weniger symmetrischen.

Für den Precursor YL_3 ($\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127**) ist eine pyramidale Kristallstruktur mit einer C_3 -Achse bekannt.^[73] Der 1:1-Komplex YL_2B kann bei *O/O*- und *N/N*-Koordination nur eine tetraedrische oder verzerrt tetraedrische Struktur besitzen. Die ebenfalls mögliche *O/N*-Koordination ist nicht mit der Vorgabe einer C_2 -Achse vereinbar und wird daher a priori nicht berücksichtigt. Für den 2:1-Komplex YL_2B_2 ergeben sich zwei verzerrte trigonale Bipyramiden Typ A und B mit unterschiedlicher Konfiguration am Metall-Zentrum, die jeweils C_2 -symmetrisch sind. Die Koordinationsgeometrie in dem 3:1-Komplex YB_3 kann als verzerrt oktaedrisch oder trigonal antiprismatisch angesehen werden. Auch hierfür ergeben sich zwei Typen A und B, die im Falle gleicher Donoratome (O oder N) enantiomer bezüglich des Metalls erscheinen und C_3 - bzw. D_3 -symmetrisch sind. Wegen der Chiralität des Liganden B^- handelt es sich allerdings um Diastereomere.

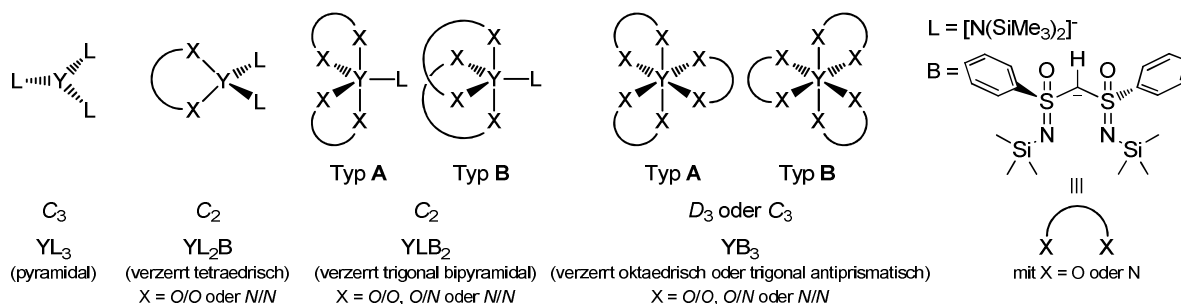


Abbildung 3-21: Mögliche Koordinationsgeometrien für Yttrium-Komplexe mit dem monodentaten Liganden $[N(SiMe_3)_2]^+$ und einem bidentaten, einfach deprotonierten Bis(sulfoximin).

DFT-Rechnungen zur Vorhersage von ^{89}Y -NMR-Verschiebungen bekannter Yttrium-Komplexe mit *C*-, *N*- und *O*-Koordination wurden bereits 2006 von Hanusa durchgeführt.^[74] Zur Übertragung dieser Methode auf das untersuchte System wurden die gleichen DFT-Funktionale und Basissätze verwendet.

Als Startstruktur für die Konformation des Liganden wurde unter anderem das entsprechende Strukturfragment aus der Kristallstruktur des Kaliumsalzes **119** (Abbildung 3-6) verwendet. Zusätzlich wurden Strukturen aus für vorangegangene Arbeiten simulierten Bis(sulfoximin)-Kupfer-Komplexen generiert.^[52, 69] Für die Geometrie-Optimierungen wurde das DFT-Funktional B3PW91^[75] mit dem double- ζ Basissatz DGDZVP für Yttrium verwendet. Für die übrigen Atome wurden die Standardbasissätze 6-311G(d,p) verwendet. Um theoretische Werte für die ^{89}Y -NMR-Verschiebung zu erhalten, wurde für alle optimierten Strukturen die magnetische Abschirmung der Yttrium-Kerne berechnet. Dazu wurde das DFT-Funktional O3LYP^[76] mit dem höheren triple- ζ Basissatz TZVPalls2^[77] für Yttrium und den Standardbasissätzen 6-311+G(2d,p) für die übrigen Atome verwendet.

Ausschließlich über die Sulfoximin-Stickstoffe koordinierte Strukturen (*N/N*-Koordination; Abbildung 3-20) konnten lediglich für den 1:1-Komplex YL_2B optimiert werden. Abbildung 3-22 zeigt die optimierten Komplex-Geometrien für YL_2B mit *O/O*-Koordination YL_2B -I und YL_2B -II, *N/N*-Koordination YL_2B -III und den zugehörigen relativen Enthalpien. Um anschauliche Werte zu erhalten, sind dabei jeweils die Enthalpien der energetisch günstigsten Struktur auf null gesetzt und die übrigen relativ dazu angegeben. Die linke Struktur YL_2B -I besitzt eine exakte C_2 -Symmetrie. Die anderen beiden YL_2B -II und YL_2B -III sind C_1 -symmetrisch. Hier wird deutlich, dass der Energiegehalt mit abnehmender Symmetrie steigt. Außerdem zeigt die hohe Differenz der freien Enthalpie $\Delta\Delta G$ von $69.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, dass die *N/N*-Koordination in

YL₂B-III energetisch deutlich ungünstiger ist als die *O/O*-Koordination (**YL₂B-I** und **YL₂B-II**). Neben dem enthalpischen spielt hier auch ein entropischer Beitrag eine Rolle, der aus der eingeschränkten Rotation der N-Si-Bindung durch die Koordination über das N resultiert.

Der rechte Komplex **YL₂B-III** besitzt zudem eine bindende Y-C-Wechselwirkung mit einem Abstand von 2.642 Å, wie sie zum Teil auch mit Bis(iminophosphoran)en als Liganden beobachtet wird.^[78] Daher ist das Yttrium hier in einer verzerrten trigonalen Bipyramide fünffach koordiniert.

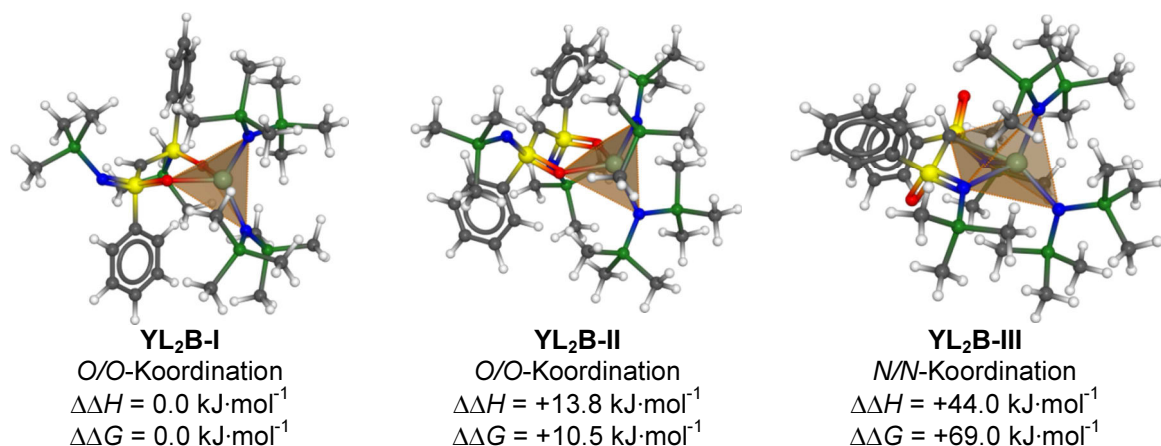


Abbildung 3-22: Optimierte Komplex-Geometrien für YL₂B mit *O/O*-Koordination, *N/N*-Koordination und den zugehörigen relativen Enthalpien.

Wegen der sterischen Belastung durch die TMS-Gruppen konnte für den 2:1-Komplex YLB₂ neben der *O/O*-Koordination **YLB₂-I** und **YLB₂-II** lediglich die gemischte *O/N*-Koordination **YLB₂-III** und **YLB₂-IV** berechnet werden (Abbildung 3-23). Alle Strukturen besitzen exakte C₂-Symmetrie. Die *O/N*-koordinierten Komplexe **YLB₂-III** und **YLB₂-IV** unterscheiden sich in der Position der Donoratome. In der energetisch niedrigeren Struktur **YLB₂-III** (Typ A) besetzt der Sauerstoff die apicale und der Stickstoff die äquatoriale Position. In Typ B (**YLB₂-IV**) ist die Situation entgegengesetzt. Auch hier zeigt sich bei Beteiligung der Sulfoximin-Stickstoffe an der Koordination ein deutlich höherer Energieinhalt.

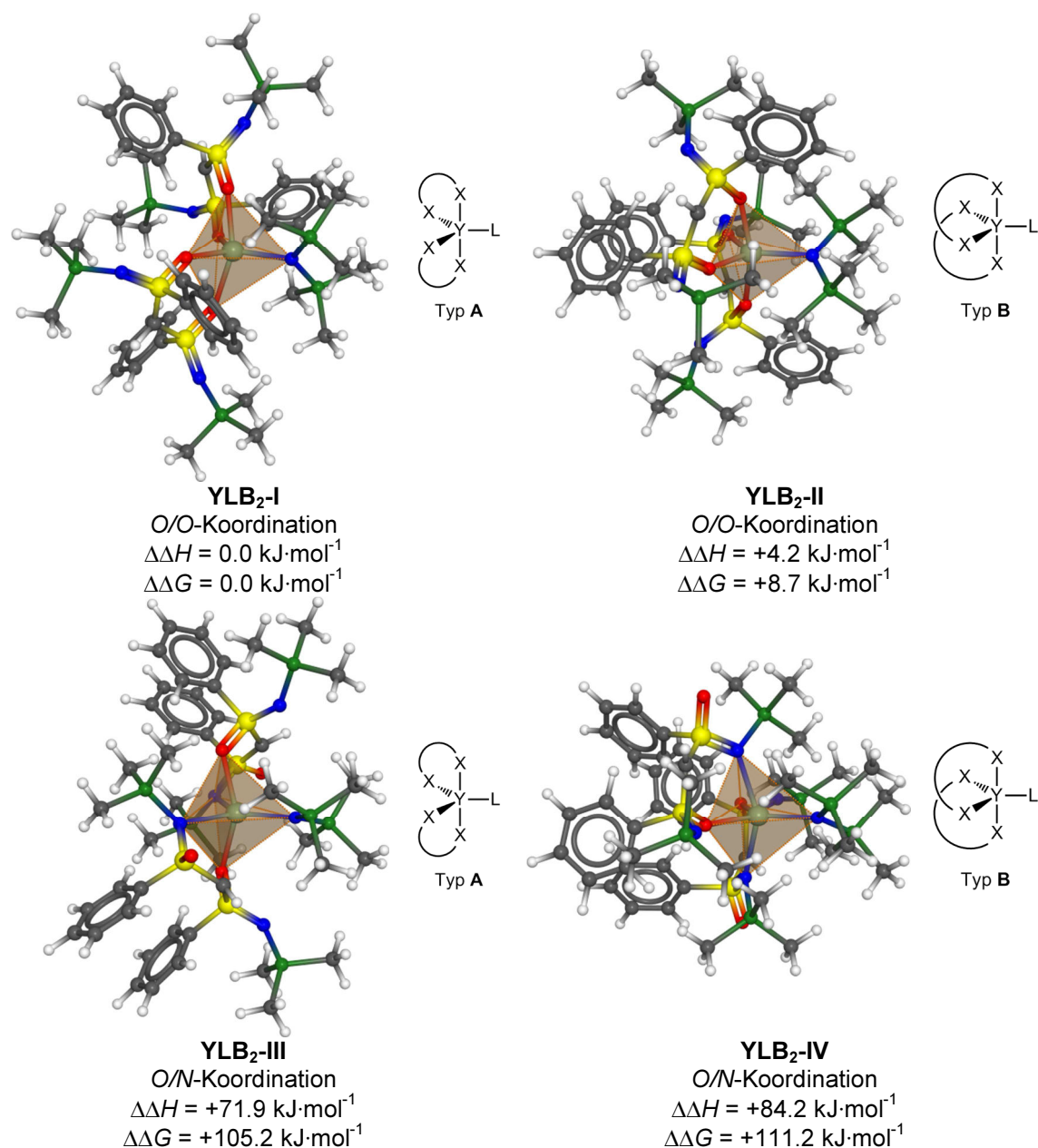


Abbildung 3-23: Optimierte Komplex-Geometrien für YLB₂ mit O/O-Koordination, O/N-Koordination und den zugehörigen relativen Enthalpien.

Auf Grund des sterischen Anspruchs der *N*-TMS-Gruppen war für den 3:1-Komplex YB₃ ebenfalls keine Simulation mit Beteiligung der Sulfoximin-Stickstoffe an der Koordination möglich. Zudem war von den anderen Stöchiometrien YL₂B (Abbildung 3-22) und YLB₂ (Abbildung 3-23) bereits bekannt, dass die Komplexe mit ausschließlicher Koordination über die Sauerstoffe jeweils energetisch am günstigsten sind. Daher erschien eine Simulation des 3:1-Komplexes YB₃ mit *N/N*-Koordination oder *O/N*-Koordination nicht sinnvoll.

Mit ausschließlicher O/O-Koordination wurden die in Abbildung 3-24 gezeigten Strukturen YB₃-I und YB₃-II berechnet. Die linke Struktur YB₃-I besitzt eine exakte

C_3 -Symmetrie. **YB₃-II** weicht nur geringfügig von der C_3 -Symmetrie ab, ist daher aber nur C_1 -symmetrisch und damit energetisch etwas ungünstiger.

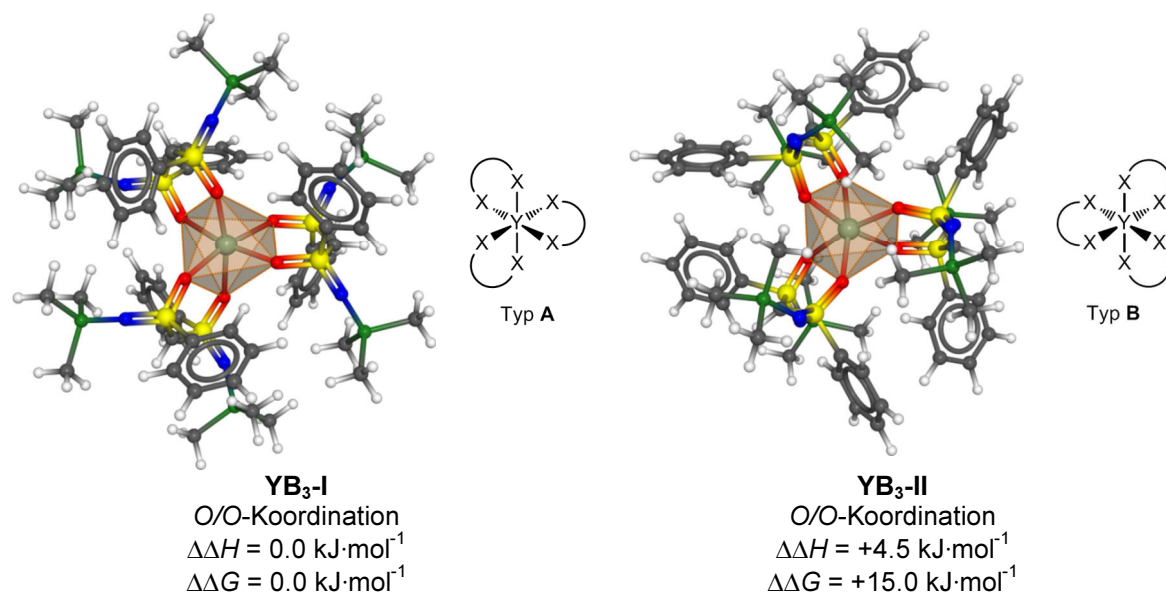


Abbildung 3-24: Optimierte Komplex-Geometrien für YB₃ mit den zugehörigen relativen Enthalpien.

Diese Erkenntnisse aus den DFT-Rechnungen bestätigen erneut die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Komplexe bestehend aus Bi(SON-TBS) **94** und Y[N(SiMe₃)₂]₃ **127** (Kapitel 3.4.2). Vor allem die aus den experimentellen Daten vermutete reine O/O-Koordination ist damit theoretisch abgesichert.

Um auch für die ⁸⁹Y-NMR-Verschiebung theoretische Werte zu erhalten, wurde in Anlehnung an die Literatur ^[74] für alle optimierten Strukturen der magnetische Abschirmungstensor berechnet. Eine lineare Regression der Auftragung der experimentell beobachteten ⁸⁹Y-NMR-Verschiebungen gegen die zugehörigen berechneten magnetischen Abschirmungen (Abbildung 3-25) ermöglicht die theoretische Vorhersage der chemischen Verschiebungen.

Zusätzlich zu den Werten der energetisch niedrigsten Komplexe mit den Stöchiometrien YL₃, YLB₂ und YB₃ wurde der strukturell verwandte Yttrium-acetylacetonato-Komplex Y₄(acac)₁₀(OH)₂ in die Regression mit einbezogen.^[65] Außerdem wurde im Gegensatz zu der von Hanusa publizierte Rechnung^[74] für die Referenzierung auf 0 ppm auch das entsprechende Fragment aus dem Octaquo-Komplex [Y(H₂O)₈]Cl₃·(15-Krone-5) eingerechnet.^[79] In beiden Fällen wurde die Geometrie der Kristallstrukturen analog zu den Bis(sulfoximin)-Komplexen optimiert und mit dem entsprechend höheren Basissatz die magnetischen Abschirmungstensoren berechnet.

Wegen der strukturellen Ähnlichkeit der betrachteten Verbindungen ergab sich so eine im Vergleich zur Literatur leicht veränderte Regressionsgerade, die sich auf das untersuchte System besser anwenden ließ. Wegen der Referenzierung ergab sich ein anderer Achsenabschnitt $b = 2220.5$ (Literatur: 2063.6), der erhaltene Skalierungsfaktor $m = -0.807$ hingegen war mit der Literatur (-0.809) nahezu identisch.

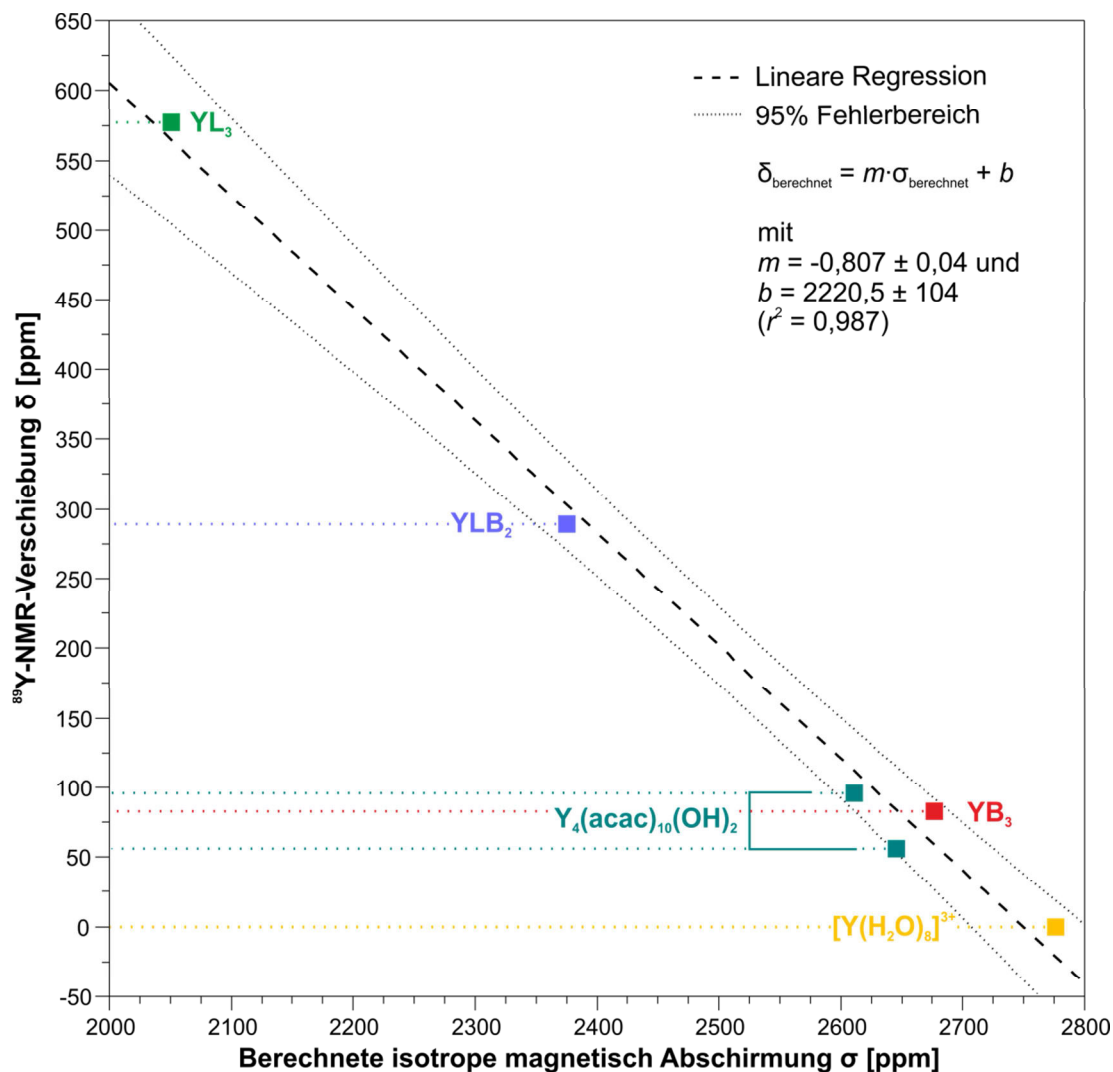


Abbildung 3-25: Lineare Regression der magnetischen Abschirmungen für die Yttrium-Kerne der energetisch niedrigsten berechneten Bis(sulfoximin)-Komplexe sowie $\text{Y}_4(\text{acac})_{10}(\text{OH})_2$ und $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$.

Über die Regressionsgerade lassen sich aus den magnetischen Abschirmungen aller berechneten Strukturen die entsprechenden ^{89}Y -NMR-Verschiebungen vorhersagen. Abbildung 3-26 vergleicht die berechneten mit den experimentellen chemischen Verschiebungen. Die ausgefüllten Punkte entsprechen den energetisch niedrigsten Komplexen, die für die lineare Regression verwendet wurden (Abbildung 3-25). Für den 3:1-Komplex YB_3 (rot) liegen die vorhergesagten Werte in einem engen Bereich

von etwa 13 ppm. Mit der angenommenen Abweichung von ± 25 ppm schneiden nahezu alle Fehlerbalken die Winkelhalbierende, die mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Daher kann die Zuordnung dieser chemischen Verschiebung sowie die Richtigkeit der Struktur als bestätigt angesehen werden.

Für den Komplex mit der experimentellen chemischen Verschiebung von 289.08 ppm, dessen Stöchiometrie bereits mittels Job-Plot und DOSY-NMR (Kapitel 3.4.3 und 3.4.4) untersucht wurde, ist auch hier das Ergebnis eindeutig. Die berechneten Werte für den 1:1-Komplex YL_2B (grau) liegen mit zwischen 100 ppm und 225 ppm Differenz zu dem Erwartungswert weit von der Winkelhalbierenden entfernt. Daher kann diese Stöchiometrie für die beobachtete Verbindung in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen endgültig ausgeschlossen werden. Auch hier bestätigt sich die 2:1-Stöchiometrie YLB_2 (blau). Zusätzlich zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der *O/O*- und der *O/N*-Koordination (Abbildung 3-20). Während die berechneten chemischen Verschiebungen für die *O/N*-Koordination zwischen 54 ppm und 81 ppm abweichen, liegen alle Werte für die *O/O*-Koordination im Bereich von 289 ± 25 ppm. Dies bringt die thermodynamisch günstigere Koordination über die Sulfoximin-Sauerstoffe mit den experimentell beobachteten ^{89}Y -NMR-Verschiebungen in Einklang.

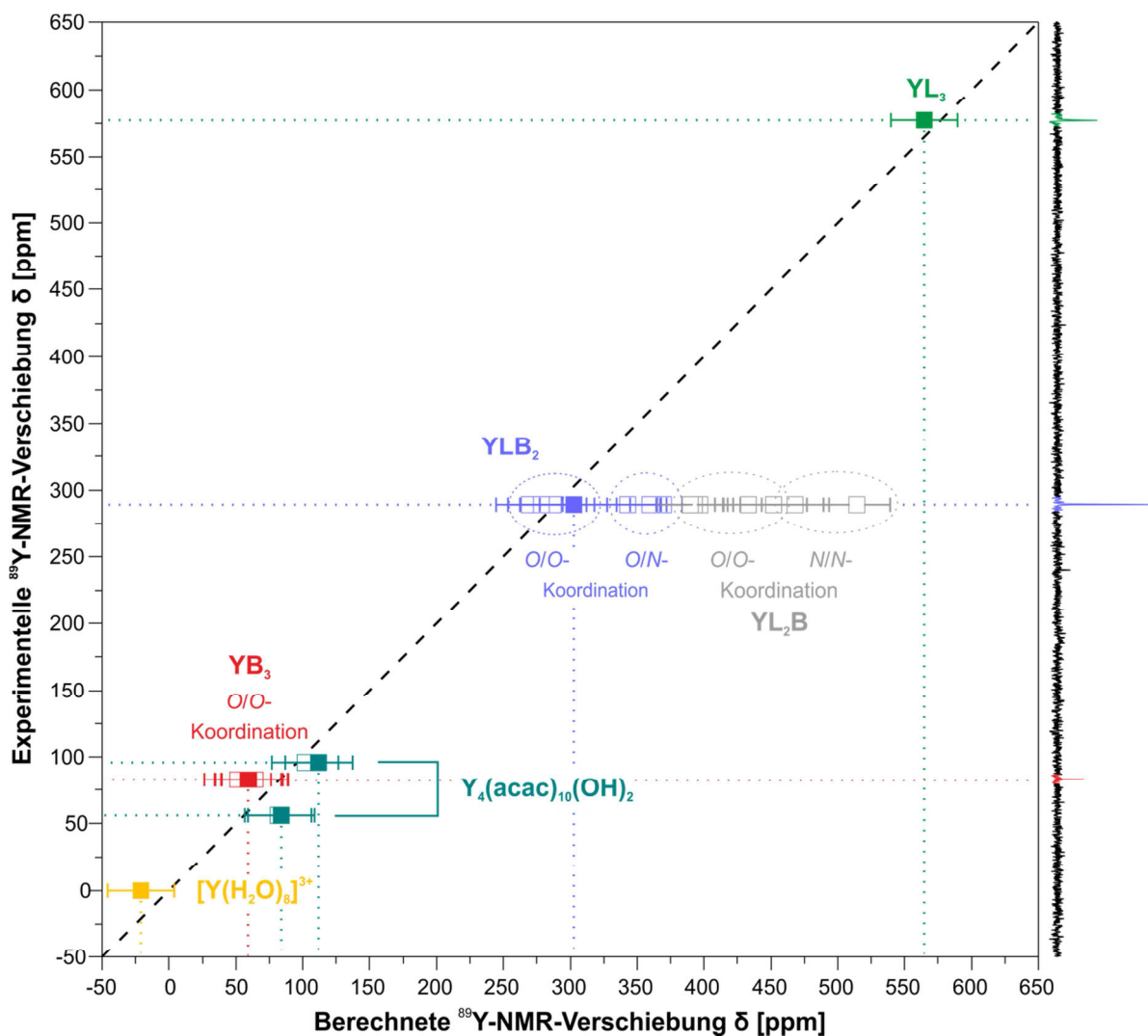


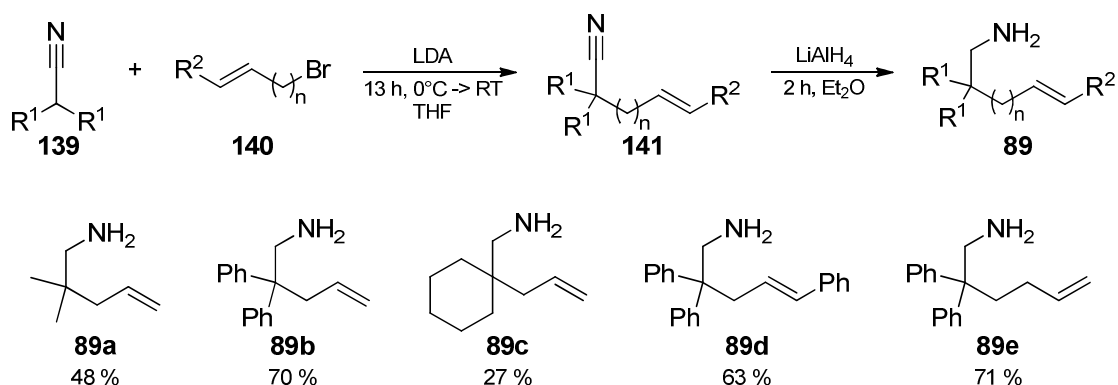
Abbildung 3-26: Auftragung der experimentellen gegen die berechneten ⁸⁹Y-NMR-Verschiebungen. Jeder Punkt entspricht einer berechneten Struktur, wobei die ausgefüllten Punkte jeweils den energetisch niedrigsten Komplexen entsprechen, die für die lineare Regression verwendet wurden. An der rechten Seite befindet sich das experimentelle ⁸⁹Y-NMR-Spektrum, aus dem die Werte entnommen wurden.

Die aufgrund verschiedener Experimente postulierten Strukturen **136** und **135** (Abbildung 3-19) sind damit theoretisch bestätigt. Die erheblichen Unterschiede der berechneten ⁸⁹Y-NMR-Verschiebungen zwischen dem 2:1-Komplex YLB_2 und dem 1:1-Komplex YL_2B schließen auch Fehlinterpretationen durch überlagerte Signale aus, wie sie aufgrund der für den Job-Plot aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren zunächst vermutet wurden (3.4.3). Dies bestätigt, dass sich der 1:1-Komplex YL_2B nicht bildet.

3.5 Synthese der Aminoolefine **89** für die intramolekulare Hydroaminierung

Die Synthese der Aminoolefine **89** (Schema 3-23) erfolgte über die Deprotonierung der entsprechenden Nitrile **139** mit LDA. In einer nukleophilen Substitution wurden diese mit den Bromiden **140** umgesetzt und die Produkte **141** mit LiAlH_4 zu den Aminen **89** reduziert.^[80]

Wie anhand nicht zugeordneter Isopropylsignale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren festgestellt wurde, traten vor allem bei Verwendung von sterisch wenig gehinderten Nitrilen **139** wie bei den Synthesen von **89a** ($\text{R}_1 = \text{Me}$) und **89c** ($\text{R}_1 = -\text{C}_5\text{H}_8-$) verstärkt Nebenreaktionen mit LDA auf. Die Amine **89** waren zudem schlecht zu reinigen. Die bekannten Methoden der wässrigen Aufarbeitung mit Salzsäure^[31] oder der Fällung als HCl-Salz^[23] führten lediglich im Falle von **89e** zu einer Verbesserung der Reinheit.



Schema 3-23: Synthese der Aminoolefine **89**.

Die Synthese des dimethylsubstituierten Amins **89a** erwies sich als besonders anfällig für Nebenreaktionen von LDA mit dem Nitril **139** ($\text{R}_1 = \text{Me}$). Daher wurde die Zugabe des Nitrils **139** ($\text{R}_1 = \text{Me}$) zu LDA abweichend von der Literaturvorschrift^[80a] bei -78°C bis -75°C an Stelle von 0°C durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 3 h auf -12°C erwärmt, um anschließend das Allylbromid zuzugeben. Nach dreimaliger sorgfältiger Destillation wurde das Amin **89a** in lediglich 48 % Ausbeute über zwei Stufen erhalten.

Bei der Synthese des Amins **89b** traten weniger Nebenreaktionen auf.^[80b] Nach säulenchromatographischer Trennung wurde die am wenigsten verunreinigte Fraktion von **89b** durch Destillation gereinigt.

Die Synthese des cyclohexylsubstituierten Amins **89c** war ähnlich aufwendig wie die von **89a**.^[80b] Allerdings verbesserte hier eine Verringerung der Reaktionstemperatur

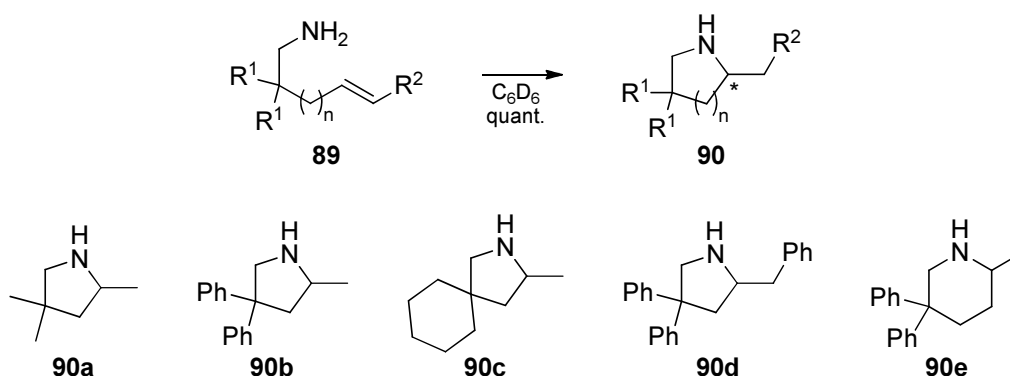
nicht die Ausbeute. Eine ausreichende Reinheit konnte nur unter erheblichen Ausbeuteverlusten durch wiederholte Destillation und Reinigung über Kieselgel erreicht werden. Eine Aufarbeitung durch Kristallisation als HCl-Salz hatte die Reinheit nicht verbessert.

Die diphenylsubstituierten Amine **89d**^[80c] und **89e**^[80b] waren deutlich besser zu reinigen. **89d** konnte nach Säulenchromatographie kristallisiert werden und **89e** wurde durch wässrige Aufarbeitung,^[31] Fällung als HCl-Salz^[23] und anschließende Destillation gereinigt.

3.6 Yttrium(III)-katalysierte enantioselektive Hydroaminierungen

3.6.1 Theoretische Hintergründe und Arbeitstechniken

Um die katalytische Aktivität und Selektivität der Komplexe mit geminalen Bis(sulfoximin)en als Liganden zu testen, wurden die synthetisierten Aminoolefine **89** (Schema 3-24) zu den sekundären Aminen **90** umgesetzt. Substrate **89** mit großen Resten R^1 sind in dieser Umsetzung besonders reaktiv (Thorpe-Ingold-Effekt). Für dieses Phänomen gibt es verschiedene Erklärungen. Thorpe und Ingold selbst begründen diesen Effekt mit dem sterischen Anspruch der Substituenten R^1 , der eine nähere räumliche Anordnung der an der Reaktion beteiligten Reste zur Folge hat.^[81] Eine erhöhte Population reaktiver Rotamere, in denen sich die an der Zyklisierung beteiligten Enden in räumlicher Nähe befinden, begründet diesen Effekt kinetisch.^[82] Generell bilden sich Fünfringe wie **90b** schneller als Sechsringe, wie zum Beispiel das Piperidin **90e**.^[80b] Rechnungen bezüglich der Thermodynamik zur Bildung von Sechsringen ergaben eine negative Reaktionsenthalpie für die Bildung geminal disubstituierter Sechsringe, da die Zahl der Gauche-Konformationen in den offenkettigen Vorläufern verglichen mit den Ringen größer ist. Zudem ist die Zyklisierung auch entropisch begünstigt, da eine Verzweigung die Rotation des Aminoolefins **89e** deutlich mehr einschränkt als die des Ringes **90e**.^[83]



Schema 3-24: Übersicht über die durchgeführten intramolekularen Hydroaminierungen.

Mit den unterschiedlich geminal disubstituierten Aminen **89a-c** (Schema 3-23), dem durch die 1,2-Substitution sterisch gehinderten Olefin **89d** und dem als Produkt den Sechsring **90e** bildenden Aminoolefin **89e** ist eine breite Auswahl verschieden reaktiver Substrate für die Hydroaminierung vorhanden.

Wegen der hohen Sensibilität der Katalysatoren gegenüber Sauerstoff und Wasser mussten die Reaktionen unter Schutzgas durchgeführt werden. Daher erfolgte die

Präparation aller Proben in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox. Als Reaktionsgefäße dienten NMR-Röhrchen mit Teflonventilen, die eine Verfolgung der Reaktionen über die Abnahme der olefinischen Signale in den ^1H -NMR-Spekten ermöglichten. Die Reaktionsführung im NMR-Röhrchen ist ökonomisch, da hierfür nur eine geringe Menge der Reaktanden (0.3 mmol **89**) benötigt wird. Allerdings stellt dies auch erhöhte Anforderungen an die experimentelle Genauigkeit. Da in jeder Reaktion nur einige Milligramm Katalysator benötigt wurden, wurde dieser jeweils frisch als Maßlösung für mehrere parallele Reaktionen hergestellt. Die gut löslichen Amine **89a-c** und **89e** wurden zudem als 1.5 M Maßlösungen in Benzol- D_6 verwendet und bevorratet. Lediglich bei Substrat **90d** war das nicht möglich, daher musste es für jede Reaktion abgewogen werden.

Die Teflonventil-NMR-Röhrchen ermöglichten zudem ein direktes Umkondensieren der flüchtigen Produkte **90a** und **90c** mit dem Lösungsmittel. Dazu wurde das NMR-Röhrchen (Abbildung 3-27; rechts) in ein auf die äußere Teflondichtung passendes, gebogenes Glasrohr geschoben. Am anderen Ende des Glasrohres befand sich ein Kernschliff, der in einen Zweihals-Spitzkolben gesteckt wurde. Über eine Schliffolive mit Hahn (links) konnte die Apparatur evakuiert und in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die im Kolben kondensierten Lösungen wurden direkt zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse verwendet oder die Produkte **90a** und **90c** mit Salzsäure als HCl-Salze isoliert. Die übrigen Amine **90b**, **90d** und **90e** konnten über Kieselgel von den Katalysatoren getrennt werden.



Abbildung 3-27: Apparatur zum Umkondensieren der flüchtigen Produkte **90a** und **90c** mit dem Lösungsmittel.

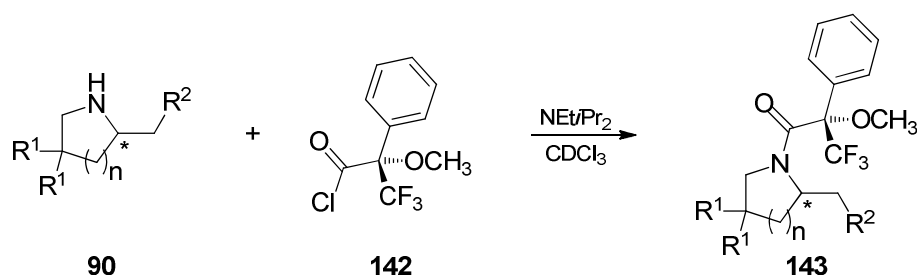
3.6.2 Bestimmung der Enantioselektivitäten

Die drei häufigsten Methoden zur Bestimmung der Enantioselektivitäten der in dieser Arbeit synthetisierten zyklischen Amine **90** (Schema 3-25), sind die Folgenden:

1. Analytische Trennung der 1-Naphthoamide mittels chiraler HPLC^[40, 84]
2. Analyse der ¹H- oder ¹⁹F-NMR-Spektren der Mosher-Amide^[18, 23, 85]
3. ¹H-NMR-Analyse der diastereomeren Salze mit (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure^[86]

Die analytische Trennung der 1-Naphthoamide mittels chiraler HPLC^[40, 84] konnte auch unter Verwendung der am häufigsten publizierten chiralen Säule (Regis (*S,S*)-Whelk-O1) aus unbekanntem Gründen nicht reproduziert werden.

Die (*R*)-Mosher-Amide **143** (Schema 3-25) wurden im NMR-Röhrchen aus den Aminen **90** und (*S*)-Mosher-Säurechlorid **142** mit *N*-Ethyldiisopropylamin als Base synthetisiert.^[18, 23, 85]



Schema 3-25: Synthese der (*R*)-Mosher-Amide **143**.

Die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse der diastereomeren Amide **143** erfolgte durch Integration basisliniengetrennter Signale im ¹H-NMR-Spektrum. Am Beispiel des Piperidins **143e** wird die Eignung dieser Methode verdeutlicht (Abbildung 3-28). Die Signale der Methylengruppe 1 sind bereits bei 300 MHz (unteres Spektrum, Racemat) basisliniengetrennt. Die Integration des Racemats zeigt die hohe Genauigkeit dieser Methode. Bei 500 MHz sind sie noch präziser integrierbar (oberes Spektrum).

Neben dem gezeigten Produkt **90e** lassen sich so auch die Enantiomerenüberschüsse von **90b** und **90d** bestimmen.

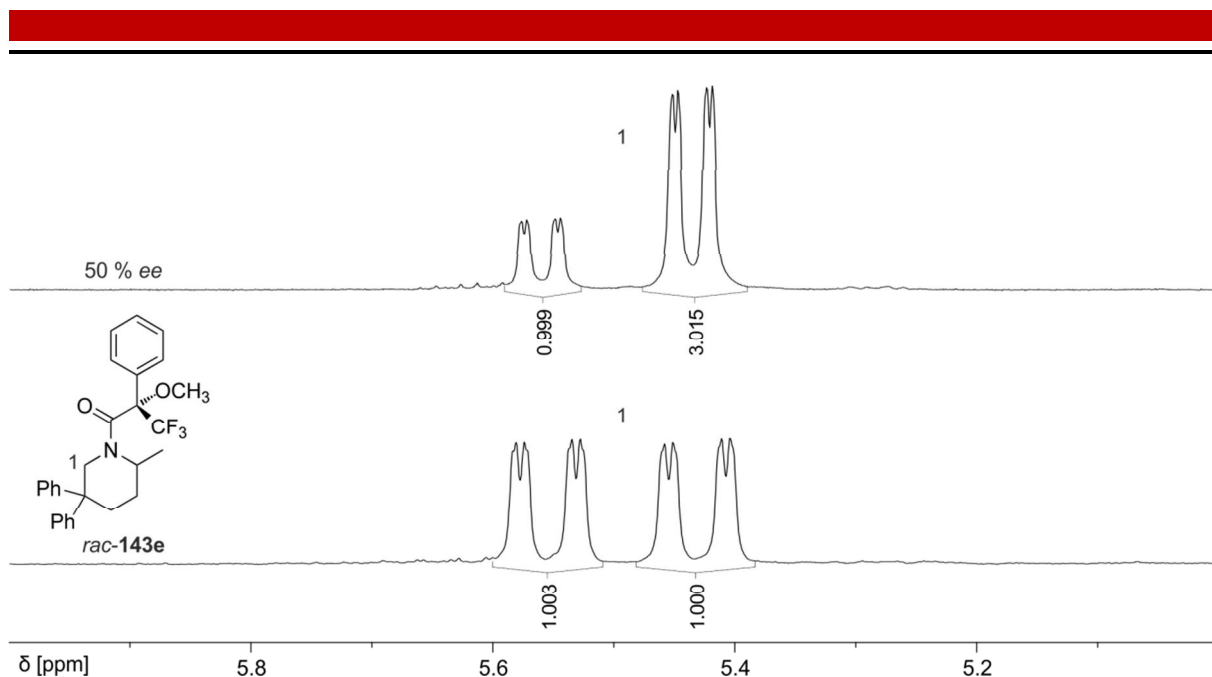


Abbildung 3-28: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des (*R*)-Mosher-Amids **143e** in enantiomerenangereicherter (500 MHz; oben) und racemischer (300 MHz, unten) Form in CDCl_3 bei 300 K.

Als weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses der diastereomeren Amide **143** wurden bei 324 K aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektren genutzt, wie zum Beispiel das des Amids **143c** (Abbildung 3-29). Die Signale der CF_3 -Gruppe waren meist basisliniengetreunt. Nur überschüssiges Mosher-Säurechlorid **142** bei -70.0 ppm und Mosher-Säure bei -71.7 ppm störten zum Teil die Integration. Mit Ausnahme des Piperidins **90e** (Schema 3-25) ließ sich so der Enantiomerenüberschuss aller synthetisierten chiralen Amine **90** bestimmen.

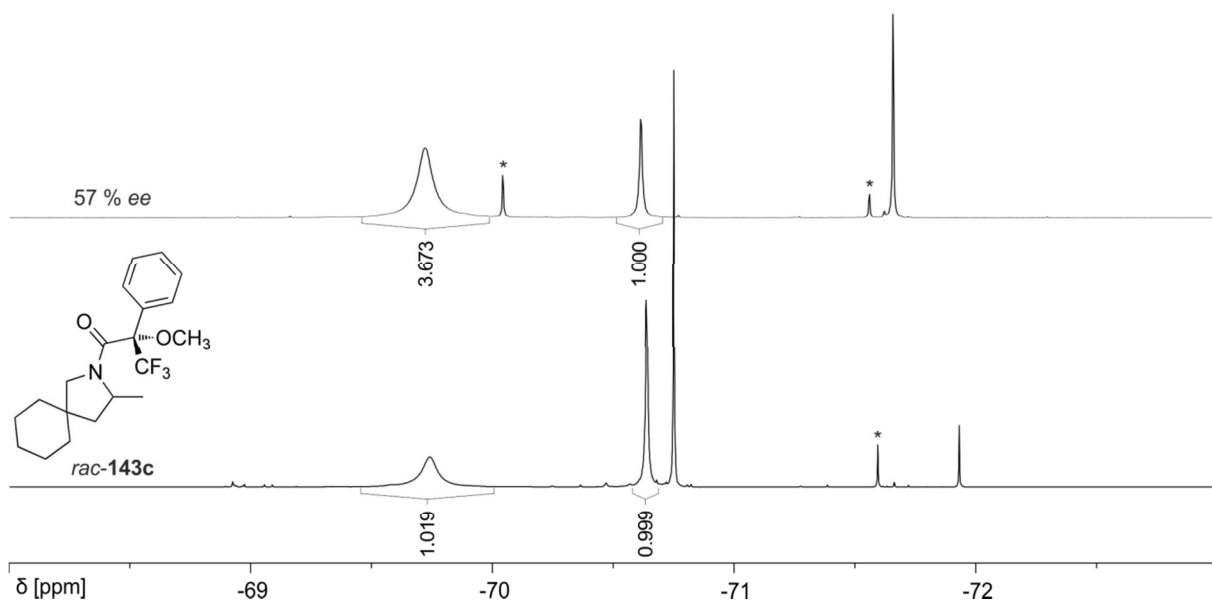
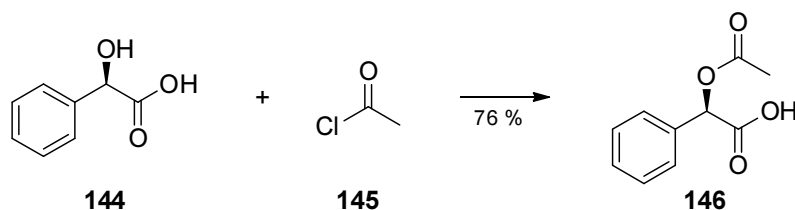


Abbildung 3-29: ^{19}F -NMR-Spektrum des (*R*)-Mosher-Amids **143c** in racemischer und enantiomerenangereicherter Form in CDCl_3 bei 324 K (* Verunreinigungen: Mosher-Säurechlorid bei -70.0 ppm und Mosher-Säure bei -71.7 ppm).

Zur Bildung diastereomerer Salze mit den Aminen **90** (Schema 3-25) wurde (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure **146** aus der Säure **144** und Acetylchlorid **145** synthetisiert.^[87] Die isolierte Ausbeute ist mit 76 % nach Kristallisation aus Toluol etwas geringer als die Literaturausbeute von 94 %. Der Hauptgrund hierfür ist, dass als Verunreinigung im Edukt **145** vorhandene Essigsäure im Membranpumpenvakuum nicht komplett entfernt werden konnte. Diese verbessert die Löslichkeit des Produkts **146** in der Mutterlauge und vermindert daher die Ausbeute der Kristallisation.



Schema 3-26: Synthese von (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure **146**.

Mit Ausnahme des Pyrrolidins **90d** ($R_1=R_2=Ph$; Schema 3-25) konnte der Enantiomerenüberschuss aller synthetisierten Amine **90** durch Zugabe eines Äquivalents der Säure **146** (Schema 3-26) bestimmt werden. In den entsprechenden ¹H-NMR-Spektren (Abbildung 3-30) war jeweils mindestens ein Signal, wie zum Beispiel das Multipllett 1, basisliniengetrennt integrierbar.

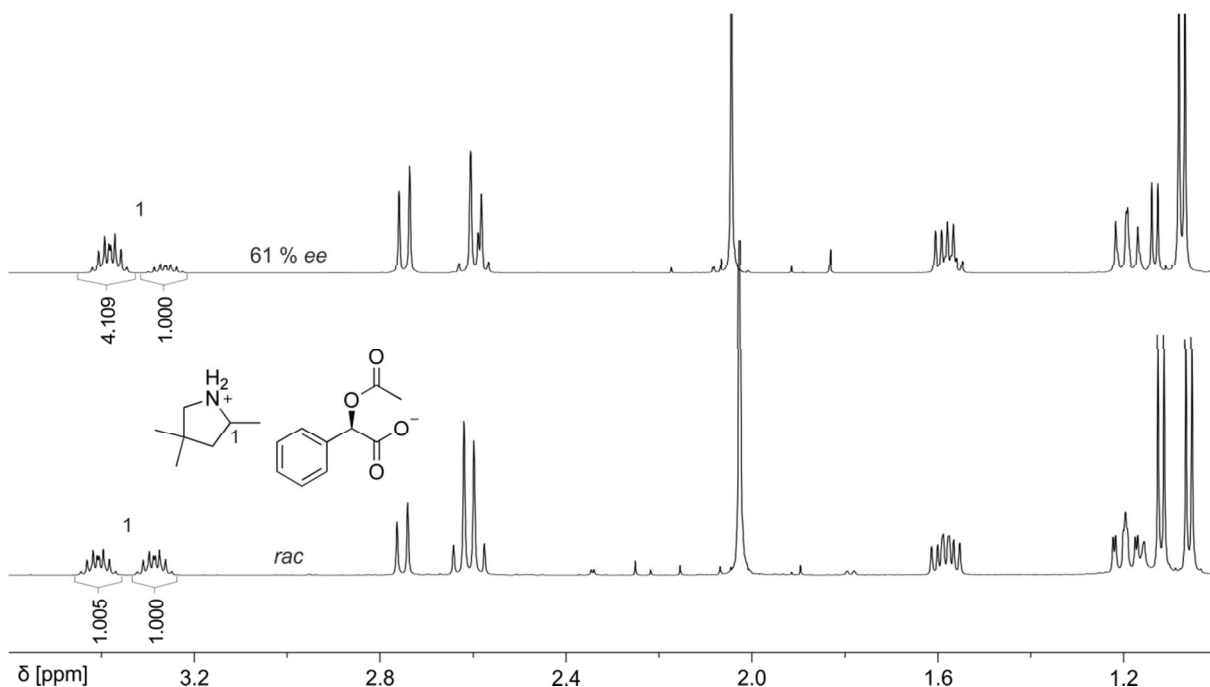


Abbildung 3-30: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum der diastereomeren Salze bestehend aus (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure und **89a** in racemischer und enantiomerenangereicherter Form in CDCl₃ bei 300 K.

In einigen Publikationen werden auch Drehwerte der Amine **90** (Schema 3-25) angegeben. Aufgrund erheblicher Fehler, die durch unvollständiges Entfernen des Lösungsmittels aus kleinen Mengen an Ölen und das Abwiegen entstehen, ist dies keine Alternative zur Bestimmung von Enantioselektivitäten. Zudem ist für diese Substanzklasse nicht bekannt, ob ein linearer Zusammenhang zwischen den Drehwerten und den Enantiomerenüberschüssen gegeben ist.

Für die nicht flüchtigen Amine **90b**,^[88] **90d**^[80c] und **90e** wurden dennoch Drehwerte gemessen (siehe Kapitel 6). Bei Messung in frisch destilliertem Chloroform waren die gemessenen Werte zwar reproduzierbar, allerdings nicht vergleichbar mit den Literaturwerten.

3.6.3 Bi(SON-TBS) **94** als Ligand für Yttrium

Zu Beginn dieser Versuchsreihe war noch nicht bekannt, dass mehr als zwei Äquivalente des Liganden **94** (Tabelle 3-9) nötig sind, um $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** vollständig umzusetzen (siehe Kapitel 0). Daher wurden der Ligand **94** und der Precursor **127** zunächst äquimolar umgesetzt und das Produkt dieser Umsetzung als Katalysator für die Hydroaminierung der Edukte **89** verwendet (Tabelle 3-9; Zeilen 1, 7, 10, 14, 20). Da bekannt ist, dass auch $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** diese Reaktion katalysiert, ist es nicht überraschend, dass alle Produkte **90** in weniger als 24 Stunden quantitativ gebildet wurden. Bei der geringen Katalysatorladung von 2.5 mol% wurden die unreaktiveren Aminoolefine **89a** und **89e** bei 60 °C quantitativ zu den Produkten **90a** und **90e** umgesetzt. Trotz der racemischen Hintergrundreaktion mit dem Precursor **127** wurde das Pyrrolidin **90a** mit 41.9 % Enantiomerenüberschuss erhalten. Für die Hydroaminierung von **89b** wurde bei Raumtemperatur lediglich 1 mol% der Katalysatormischung benötigt. **89c** und **89d** reagierten mit 2.5 mol% ebenfalls bei Raumtemperatur. Die Enantiomerenüberschüsse für die übrigen Substrate betrugen unter äquimolarer Verwendung von Metall und Ligand **94** 7 % *ee* bis 30 % *ee*.

Tabelle 3-9: Asymmetrische Yttrium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-TBS) **94** als Ligand.

89 $\xrightarrow[\text{C}_6\text{D}_6]{\text{94, 127}}$ **90**

94

127

#	Substrat	Produkt	94 : 127	mol% 127	T [°C]	t ^[a]	ee [%]	
							MA ^[b]	Mosher ^[c]
1			1:1	2.5	60	14 h	42	40
2			2:1	2.5	60	14 h	52	50
3			2:1	2.5	40	4 d	58	57
4			2:1	2.5	RT	9 d	61	59
5	89a	90a	2:1	1.0	RT	6 d	1 % Umsatz	
6			3:1	2.5	60	69 d	57	-
							65 % Umsatz	
7			1:1	1.0	RT	1.2 h	30	-
8			2:1	1.0	RT	2.6 h	60	59
9	89b	90b	3:1	1.0	60	3 d	46	43
10			1:1	2.5	RT	22 h	15	-
11			2:1	2.5	RT	22 h	61	57
12			2:1	1.0	RT	3 d	57	-
13	89c	90c	3:1	2.5	60	8 d	55	53
14			1:1	2.5	RT	20 h	-	8
15			2:1	2.5	60	14 h	-	55
16			2:1	2.5	40	4 d	-	54
17			2:1	2.5	RT	6 d	-	41
18	89d	90d	2:1	1.0	RT	6 d	kein Umsatz	
19			3:1	2.5	60	69 d	19 % Umsatz	
20			1:1	2.5	60	14 h	7	8
21			2:1	2.5	60	14 h	18	21
22			2:1	5.0	60	3.5 h	16	17
23			2:1	5.0	RT	7 d	46	50
24	89e	90e	2:1	1.0	RT	6 d	kein Umsatz	
25			3:1	2.5	60	11 d	kein Umsatz	

[a] Die Reaktionszeiten entsprechen jeweils dem Zeitpunkt des ersten ¹H-NMR-Spektrums, das kein Edukt mehr zeigt. [b] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren der Salze von (R)-O-Acetylmandelsäure. [c] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (für **90b**, **90d** und **90e**) oder ¹⁹F-NMR-Spektren (für **90a** und **90c**) der mit (S)-Mosher-Säurechlorid synthetisierten Amide.

Verdoppelt man unter den gleichen Bedingungen das Verhältnis von Ligand **94** zu $Y[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** auf 2:1 (Tabelle 3-9; Zeilen 2, 8, 11, 17, 21), so erhöhen sich unter den gleichen Bedingungen die Enantioselektivitäten deutlich. Die mit 61 % *ee* beste Stereoinduktion wird hier für das Cyclohexylpyrrolidin **90c** erreicht. Im Vergleich zu den vorherigen 15 % ist das eine Steigerung um mehr als das Vierfache.

Lediglich für das sterisch gehinderte Substrat **89d** hatte diese Änderung des Katalysators eine Erhöhung der Reaktionszeit bei RT zur Folge (Tabelle 3-9; Zeilen 15-17). Eine Erhöhung der Temperatur auf 40 °C verkürzte diese Zeit von sechs auf vier Tage. Bei 60 °C war die Reaktion über Nacht beendet. Interessanterweise war die Stereoselektivität hier bei 60 °C mit 55 % *ee* am höchsten im Vergleich zu 54 % bei 40 °C und 41 % bei RT.

Der inverse Trend wurde für die Umsetzungen von **89a** und **89e** beobachtet (Tabelle 3-9; Zeilen 2-4 und 22-23). Unter erheblicher Erhöhung der Reaktionszeiten wurden bei geringeren Reaktionstemperaturen höhere Selektivitäten beobachtet. Allerdings wurden für die Bildung von **90e** bei Raumtemperatur 5 mol% des Yttrium-Katalysators benötigt. Mit nur 1 mol% Katalysatorladung wurde neben **89b** lediglich noch **89c** umgesetzt (Tabelle 3-9; Zeilen 2-4 und 22-23). Bei etwas geringerer Selektivität stieg dabei die Reaktionszeit von 22 Stunden auf 3 Tage. Für die unreaktiveren Amine **89a**, **89d** und **89e** wurde so nicht mehr als 1 % Umsatz erreicht. Da dieser als wichtiger Bestandteil der Katalysatormischung identifiziert wurde, sollte auch der 3:1-Komplex **135** (Abbildung 3-12) als Katalysator für die intramolekulare Hydroaminierung von **89** untersucht werden (Tabelle 3-9; Zeilen 6, 9, 13, 19, 25). Erwartungsgemäß war dieser so unreaktiv, dass nur die Aminoolefine **89b** und **89c** vollständig reagierten. Allerdings nicht in weniger als 24 h bei Raumtemperatur, sondern bei 60 °C und innerhalb von 3 bzw. 8 Tagen. Das Dimethylaminoolefin **89a** war nach 69 Tagen bei 60 °C zumindest zu 65 % umgesetzt, so dass aus der Mischung aus Edukt **89a** und Produkt **90a** der Enantiomerenüberschuss bestimmt werden konnte. Dieser lag mit 57 % *ee* etwas höher als der unter Verwendung der 2:1-Stöchiometrie aus **94** und **127** bestimmte (52 %; Tabelle 3-9; Zeile 2). Für **90b** und **90c** sind die mit dem 3:1-Komplex **135** erreichten Selektivitäten etwas geringer im Vergleich zu den jeweiligen 2:1-Experimenten.

Obwohl dieser keine starke Base enthält, die den Katalysezyklus der Hydroaminierung durch Deprotonierung eines Amins initiiert (Kapitel 2.1.1), katalysiert der 3:1-Komplex **135** (Abbildung 3-12) die Hydroaminierungen von **89a-c**. Die Funktion der Base muss eines der Anionen von **94** übernehmen. Dies funktioniert offensichtlich deutlich langsamer als mit dem Anion von Hexamethyldisilazan **131**. Daher spielt dieser in der 2:1-Stöchiometrie ebenfalls vorhandene Komplex **135** keine Rolle für die Hydroaminierungen.

Trotz dieser Problematik sowie der von **127** verursachten racemischen Hintergrundreaktion sind die Ergebnisse insgesamt vielversprechend. In den besten Fällen (Tabelle 3-9; grau hinterlegte Zellen) sind mit Katalysatorladungen von 2.5 mol% bzw. 1 mol% alle Reaktionen in weniger als 24 h beendet. Abgesehen von einer (17.8 % *ee* für **90e**) sind zudem alle Enantiomerenüberschüsse größer als 50 % mit einem Spitzenwert von 61 % für **90c**.

Der synthetische Wert dieser Reaktion konnte mit der Durchführung der Hydroaminierung von **89b** im präparativen Maßstab (3 mmol) nachgewiesen werden. Das Produkt **90b** konnte nach 19 Stunden Reaktionszeit (keine Reaktionskontrolle mittels NMR möglich) mit 90 %iger Ausbeute isoliert werden. Der Enantiomerenüberschuss stimmte mit dem im NMR-Maßstab erreichten (Tabelle 3-9; Zeile 8) überein.

Diese guten Ergebnisse sollten unter den optimierten Bedingungen (Tabelle 3-9; grau hinterlegt) unter Verwendung einiger anderer Bis(sulfoximin)e als Liganden weiter verbessert werden.

3.6.4 Bi(SON-DMTS) **95** als Ligand für Yttrium

Von dem etwas größeren Liganden **95** (Tabelle 3-10) wurden aus sterischen Gründen höhere Selektivitäten und eine geringere Tendenz zur Bildung von 3:1-Komplexen mit Yttrium erwartet. Daher wurde dieser in analoger Weise zu Bi(SON-TBS) **94** (Tabelle 3-9) mit $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** in den Verhältnissen 1:1 und 2:1 umgesetzt. Die Produkte wurden als Katalysatoren für die enantioselektiven Hydroaminierungen der Aminoolefine **89** verwendet.

Die Ergebnisse dieser Katalysen (Tabelle 3-10) waren allerdings vergleichbar mit denen unter Verwendung von Bi(SON-TBS) **94** (Tabelle 3-9). Bei ähnlichen Reaktionszeiten waren die Selektivitäten insgesamt etwas schlechter als mit dem

zuvor verwendeten Liganden **94**. Das Piperidin **90e** wurde beispielweise mit einem Enantiomerenüberschuss von lediglich 6 % *ee* erhalten (Tabelle 3-10, Zeile 10). Der deutliche Anstieg der Enantiomerenüberschüsse bei Verwendung von zwei an Stelle von einem Äquivalent des Liganden **95**, wie zum Beispiel von 29 % *ee* auf 54 % *ee* für **90a** (Tabelle 3-10, Zeilen 1 und 2), deutete auch hier auf eine racemische Hintergrundreaktion katalysiert von überschüssigem Yttrium-Precursor **127** hin. Konsequenterweise musste auch hier die bevorzugte Bildung eines 3:1-Komplexes postuliert werden.

Tabelle 3-10: Asymmetrische Yttrium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SO₂DMTS) **95** als Ligand.

#	Substrat	Produkt	95 : 127	mol% 127	T [°C]	t ^[a]	ee [%]	
							MA ^[b]	Mosher ^[c]
1			1:1	2.5	60	18 h	29	27
2	89a	90a	2:1	2.5	60	16 h	54	53
3			1:1	1.0	RT	1.5 h	14	12
4	89b	90b	2:1	1.0	RT	1.6 h	43	40
5			1:1	2.5	RT	1.5 h	9	6
6	89c	90c	2:1	2.5	RT	19 h	35	33
7			1:1	2.5	RT	20 h	-	4
8	89d	90d	2:1	2.5	RT	25 h	-	25
9			1:1	2.5	60	18 h	2	3
10	89e	90e	2:1	2.5	60	16 h	6	6

[a] Die Reaktionszeiten entsprechen jeweils dem Zeitpunkt des ersten ¹H-NMR-Spektrums, das kein Edukt mehr zeigt. [b] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren der Salze von (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure. [c] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (für **90b**, **90d** und **90e**) oder ¹⁹F-NMR-Spektren (für **90a** und **90c**) der mit (*S*)-Mosher-Säurechlorid synthetisierten Amide.

Auf die Bildung eines 3:1-Komplexes der Struktur **148** deuten auch die ^{89}Y -NMR-Spektren der Umsetzungen von Ligand **95** mit $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** hin (Abbildung 3-31). Da diese nahezu identisch mit denen des etwas kleineren Bis(sulfoximin)s **94** (Abbildung 3-12) sind, muss davon ausgegangen werden, dass auch hier die katalytisch aktive Spezies der analoge 2:1-Komplex **147** (blau) ist. Im Spektrum der äquimolaren Umsetzung von **95** und **127** ist der 3:1-Komplex **148** (rot) noch nicht zu beobachten. Wegen des geringen Signal/Rausch-Verhältnisses des Spektrums kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass **148** dennoch vorhanden ist.

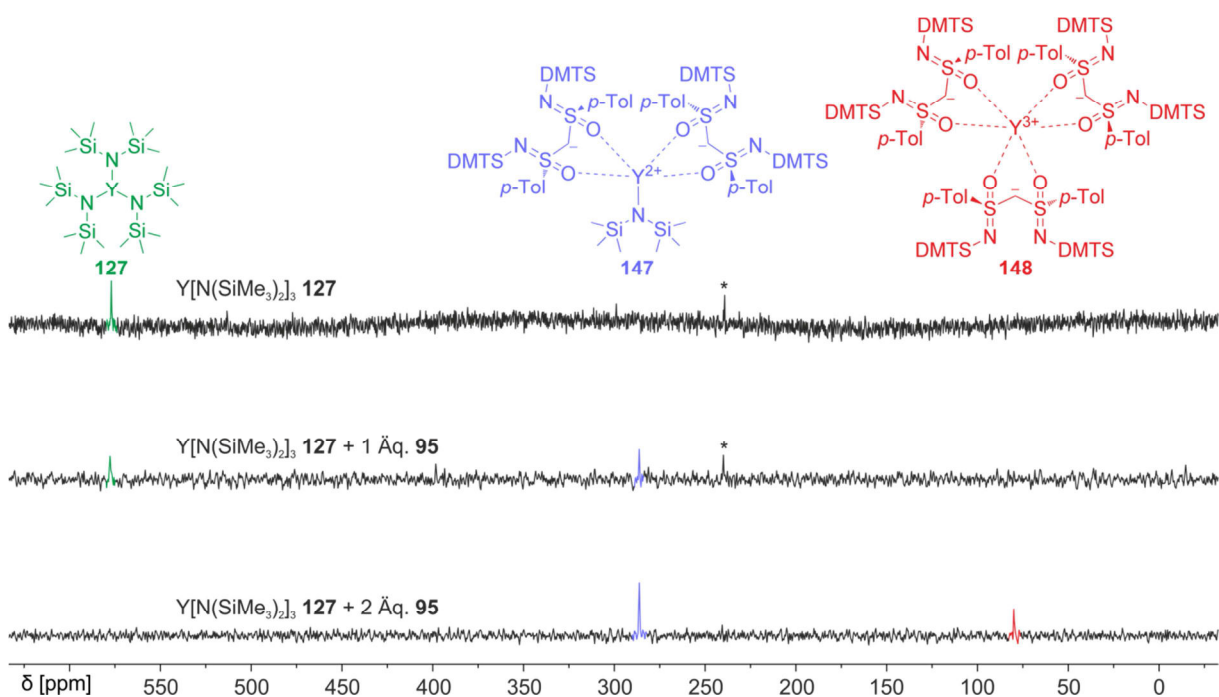


Abbildung 3-31: ^{89}Y -NMR-Spektren des Precursors **127** sowie der Umsetzungen von **95** und **127** in verschiedenen Stöchiometrien in Benzol- D_6 (* Artefakt).

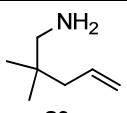
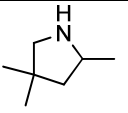
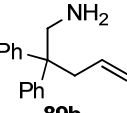
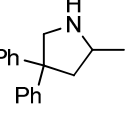
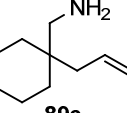
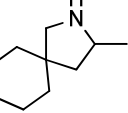
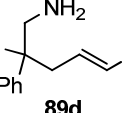
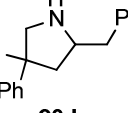
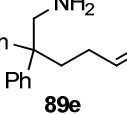
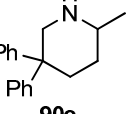
3.6.5 Bi(SON-Ph) **101** als Ligand für Yttrium

Zuletzt sollte auch das Koordinationsverhalten eines arylierten Liganden **101** (Tabelle 3-11) bezüglich $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** in den Verhältnissen 1:1 und 2:1 sowie die katalytische Aktivität der Produkte untersucht werden. Da die ^1H -NMR-Spektren wegen sehr breiter Signale nicht auswertbar waren, wurde auf eine weitere NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe verzichtet und diese direkt als Katalysatoren für die Hydroaminierungen der Aminoolefine **89** verwendet.

Das Produkt der äquimolaren Umsetzung zeigte eine vielversprechende katalytische Aktivität und Selektivität von bis zu 53 % *ee* für das Pyrrolidin **90d** (Tabelle 3-11;

Zeile 7). Bei Verwendung von zwei Äquivalenten des Liganden **101** bildete sich allerdings eine katalytisch inaktive Spezies. Auch die reaktivsten Aminoolefine **89b** und **89c** reagierten innerhalb von 6 Tagen bei 60 °C nur zu 4-6 %. Eine genaue Aussage über die Art der Wechselwirkung zwischen Ligand **101** und Yttrium ist daher nicht möglich.

Tabelle 3-11: Asymmetrische Yttrium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-Ph) **101** als Ligand.

#	Substrat	Produkt	101 : 127	mol% 127	T [°C]	t ^[a]	ee [%]	
							MA ^[b]	Mosher ^[c]
1			1:1	2.5	60	18 h	32	31
2	89a	90a	2:1	2.5	60	6 d	kein Umsatz	
3			1:1	1.0	RT	21 h	11	8
4	89b	90b	2:1	1.0	60	6 d	6 % Umsatz	
5			1:1	2.5	RT	3 d	26	24
6	89c	90c	2:1	2.5	60	6 d	4 % Umsatz	
7			1:1	2.5	60	22 h	-	53
8	89d	90d	2:1	2.5	60	6 d	kein Umsatz	
9			1:1	2.5	60	22 h	32	33
10	89e	90e	2:1	2.5	60	6 d	kein Umsatz	

[a] Die Reaktionszeiten entsprechen jeweils dem Zeitpunkt des ersten ¹H-NMR-Spektrums, das kein Edukt mehr zeigt. [b] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren der Salze von (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure. [c] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (für **90b**, **90d** und **90e**) oder ¹⁹F-NMR-Spektren (für **90a** und **90c**) der mit (*S*)-Mosher-Säurechlorid synthetisierten Amide.

3.6.6 Weitere geminale Bis(sulfoximin)e als Liganden für Yttrium

Um einen besseren Katalysator für die Hydroaminierung der Aminoolefine **89** zu finden, wurden weitere bekannte Bis(sulfoximin)e (Abbildung 3-32)^[47, 52] zunächst jeweils mit einem Äquivalent $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** umgesetzt. Die Produkte der Umsetzungen von **127** mit $Bi(SON-H)$ **69** und $Bi(SON-ValOH)$ **63** waren in Benzol, Toluol und Dichlormethan nahezu unlöslich. Daher konnten diese weder charakterisiert noch als Katalysatoren verwendet werden.

Der mit der sterisch besonders anspruchsvollen Triphenylmethyl-Gruppe substituierte Ligand **149**^[52] wurde von dem Precursor **127** nicht vollständig umgesetzt. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte sowohl eine an der Methylenbrücke einfach deprotonierte Verbindung (Nachweis mittels ^{13}C -DEPT und –GATED-Decoupled NMR-Spektren) als auch das Edukt **149** im Verhältnis von etwa 1:1.75 zu Gunsten des Edukts **149**. Die hohe sterische Belastung verhinderte offenbar die Bildung von Komplexen. Eine Verwendung dieser Mischung als Katalysator für die intramolekulare Hydroaminierung von **89** war daher ebenfalls nicht sinnvoll.

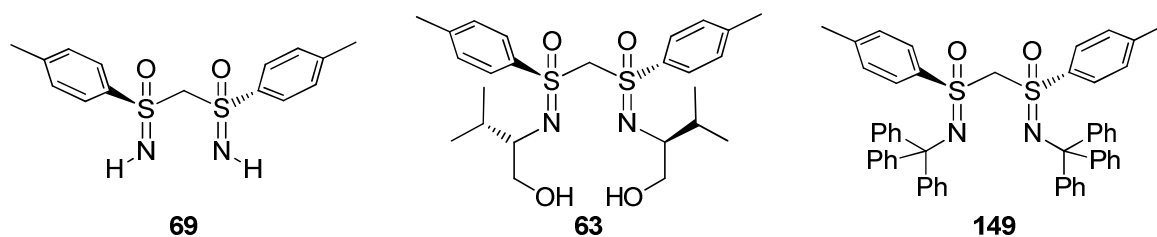


Abbildung 3-32: Weitere bekannte geminale Bis(sulfoximin)e zur Umsetzung mit **127**.

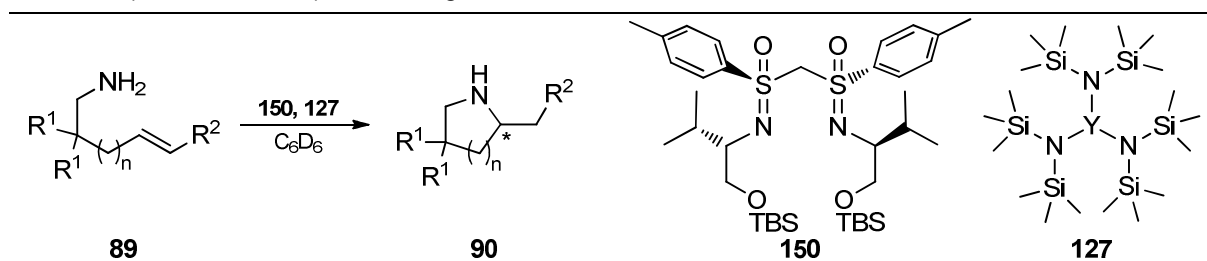
Ein weiterer interessanter Ligand für Yttrium war das ebenfalls in der Literatur beschriebene Bis(sulfoximin) **150** (Tabelle 3-12).^[47b] Von den Sauerstoffen der beiden Silylether-Gruppen in **150** wurde vermutet, dass sie als zusätzliche Donoratome dienen. Dies sollte die Bildung von 2:1- oder 3:1-Komplexen verhindern.

Die Experimente zeigten allerdings Gegenteiliges. Während wegen zu vieler sehr breiter Signale im Protonenspektrum auch hier keine NMR-Analytik möglich war, waren die Ergebnisse der Hydroaminierungen von **89** eindeutig (Tabelle 3-12). Wie bei den anderen untersuchten Liganden (Kapitel 3.6.3 und 3.6.4) erhöhten sich alle Enantioselektivitäten erheblich bei Verwendung von zwei Äquivalenten. Dies deutet allerdings wiederum auf die bevorzugte Bildung von Komplexen mit mehr als einem Äquivalent des Liganden **150** und daraus resultierendes überschüssiges $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** hin.

Zudem war die Reaktivität dieser Komplexe im Vergleich sehr gering. Das Aminoolefin **89a** konnte auch nach zum Teil 29 Tagen bei 60 °C nur zu maximal 10 % umgesetzt werden (Tabelle 3-12; Zeile 1). Bei den übrigen Aminen **89b-e** verlängerte sich die Reaktionszeit im Vergleich zu den Reaktionen mit den anderen Liganden **94** (Tabelle 3-9) und **95** (Tabelle 3-10) deutlich.

Eine mögliche Erklärung für die Verringerung der Enantioselektivitäten zum Beispiel im Vergleich mit dem Liganden Bi(SON-TBS) **94** (Tabelle 3-9) ist eine gegenteilige asymmetrische Induktion der zentrochiralen Schwefelatome mit den stereogenen Zentren in der Seitenkette. Dies wurde auch in früheren Arbeiten postuliert.^[47b]

Tabelle 3-12: Asymmetrische Yttrium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-ValOTBS) **150** als Ligand.



#	Substrat	Produkt	150 : 127	mol% 127	T [°C]	t ^[a]	ee [%]	
							MA ^[b]	Mosher ^[c]
1			1:1	2.5	60	29 d	10 % Umsatz	
2	89a	90a	2:1	2.5	60	21 d	8 % Umsatz	
3			1:1	2.5	RT	20 h	3	2
4	89b	90b	2:1	2.5	RT	20 h	18	16
5			1:1	2.5	RT	20 h	11	8
6	89c	90c	2:1	2.5	RT	20 h	41	40
7			1:1	1.0	RT	3 d	-	7
8	89d	90d	2:1	1.0	60	21 d	13 % Umsatz	
9			1:1	2.5	60	16 h	10	13
10	89e	90e	2:1	2.5	60	17 h	16	16

[a] Die Reaktionszeiten entsprechen jeweils dem Zeitpunkt des ersten ¹H-NMR-Spektrums, das kein Edukt mehr zeigt. [b] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren der Salze von (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure. [c] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (für **90b**, **90d** und **90e**) oder ¹⁹F-NMR-Spektren (für **90a** und **90c**) der mit (*S*)-Mosher-Säurechlorid synthetisierten Amide.

Die Verwendung von Yttrium als katalytisch aktives Zentralatom ermöglichte neben den DFT-Rechnungen und DOSY-Untersuchungen auch mittels ^{89}Y -NMR-Spektroskopie eine umfassende Analytik und damit ein gutes Verständnis des Katalysatorsystems. Mit verschiedenen Bis(sulfoximin)-Liganden bildeten sich jedoch in allen Fällen bevorzugt katalytisch nahezu inaktive 3:1-Spezies. Die daneben vorhandenen katalytisch aktiven 2:1-Komplexe erwiesen sich als sehr reaktive Katalysatoren für die angestrebten Hydroaminierungen. Dies wird vor allem vor dem Hintergrund deutlich, dass sich die ohnehin niedrigen Katalysatorladungen von 2.5 mol% und 1 mol% auf die gesamte Stoffmenge an Yttrium beziehen. Die tatsächliche Konzentration der katalytisch aktiven Spezies war also noch geringer.

Allerdings ist ein derartiges Gemisch als Katalysator nicht ökonomisch. Zudem waren die erreichten Stereoselektivitäten in einem vielversprechenden, aber nicht zufriedenstellenden Bereich. Daher sollte im Folgenden die Koordinationschemie und die katalytische Aktivität des in Komplexen mit Yttrium erfolgreichsten Liganden Bi(SON-TBS) **94** in Kombination mit anderen Metallen untersucht werden.

3.7 Enantioselektive Hydroaminierungen mit Bi(SON-TBS) **94** und anderen Seltenerdmetallen

3.7.1 Scandium

Da die Komplexe kleinerer Seltenerdmetall(III)-Ionen in der Regel weniger reaktive, aber selektivere Katalysatoren darstellen (Sc^{3+} 81 pm, Y^{3+} 92 pm),^[9d, 24] war das kleinste Ion Scandium als Zentralatom für einen Bis(sulfoximin)-basierten Hydroaminierungs-Katalysator interessant.

Das Produkt der Umsetzung von Bi(SON-TBS) **94** mit $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **128** (Tabelle 3-13) war laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum allerdings ein Gemisch aus dem freien Liganden **94** und zwei an der Methylenbrücke deprotonierten Bis(sulfoximin)en (Nachweis mittels $^{13}\text{C-DEPT}$) im Verhältnis von 1:4.6 zu Gunsten des freien Liganden **94**.

Offensichtlich ist das Scandium(III)-Ion zu klein, um Komplexe mit dem Liganden **94** zu bilden. Da dieser noch in der Reaktionsmischung vorhanden ist, müsste auch noch Precursor **128** vorhanden sein, der die Hydroaminierungen von **89** stereounselektiv katalysiert. Dennoch wurde die katalytische Aktivität des Gemischs untersucht (Tabelle 3-13; Zeilen 1, 3, 5, 7, 9).

Erwartungsgemäß wurde eine geringere Reaktivität beobachtet, daher mussten alle Reaktionen bei 60 °C durchgeführt werden. Das Dimethylaminoolefin **89a** konnte auch nach 10 Tagen bei 60 °C nur zu 20 % umgesetzt werden. Die Produkte **90b-e** der übrigen Hydroaminierungen wurden quantitativ gebildet und die Enantiomerenüberschüsse bestimmt. Wegen der von überschüssigem $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **128** katalysierten racemischen Hintergrundreaktion waren diese mit 10.4-37.7 % sehr gering. Die Tatsache, dass überhaupt eine Stereoselektivität beobachtet wurde, spricht erneut für eine gute Reaktivität des Bis(sulfoximin)-Komplexes im Vergleich zu dem Precursor **128**.

Da ein Äquivalent des Liganden **94** nicht vollständig umgesetzt worden war, erschien es nicht sinnvoll, die gleiche Reaktion mit zwei Äquivalenten zu wiederholen. Um auszuschließen, dass es sich bei dem freien Ligand **94** im Reaktionsgemisch um das Hydrolyseprodukt zuvor gebildeter Komplexe durch undichte Apparaturen oder zu wenig sorgfältiges Arbeiten handelte, wurden alle Reaktionen inklusive der Komplexbildung erneut durchgeführt (Tabelle 3-13; Zeilen 2, 4, 6, 8, 10). Die Ergebnisse dieser Reaktionen waren nahezu identisch mit den vorherigen. Dies bestätigte die gute Reproduzierbarkeit und einwandfreie Reaktionsführung.

Tabelle 3-13: Asymmetrische Scandium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-TBS) **94** als Ligand.

$$\text{89} \xrightarrow[\text{C}_6\text{D}_6]{\text{94, 128}} \text{90}$$

94

128

#	Substrat	Produkt	94 : 128	mol% 128	T [°C]	t ^[a]	ee [%]	
							MA ^[b]	Mosher ^[c]
1			1:1	2.5	60	10 d	20 % Umsatz	
2	89a	90a	1:1	2.5	60	1 d	3 % Umsatz	
3			1:1	1.0	60	17 h	10	-
4	89b	90b	1:1	1.0	60	21 h	9	10
5			1:1	2.5	60	17 h	17	-
6	89c	90c	1:1	2.5	60	21 h	18	20
7			1:1	2.5	60	40 h	-	38
8	89d	90d	1:1	2.5	60	21 h	-	34
9			1:1	2.5	60	17 h	14	-
10	89e	90e	1:1	2.5	60	21 h	15	17

[a] Die Reaktionszeiten entsprechen jeweils dem Zeitpunkt des ersten ¹H-NMR-Spektrums, das kein Edukt mehr zeigt. [b] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren der Salze von (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure. [c] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (für **90b**, **90d** und **90e**) oder ¹⁹F-NMR-Spektren (für **90a** und **90c**) der mit (*S*)-Mosher-Säurechlorid synthetisierten Amide.

3.7.2 Lanthan

Nachdem sich Scandium(III) als zu klein erwiesen hatte, sollte das deutlich größere Lanthan als Zentralatom (Ionenradius La^{3+} 114 pm)^[24] für einen Bis(sulfoximin)-Komplex verwendet werden. Dazu wurde der entsprechende Precursor **129** mit dem Liganden **94** (Tabelle 3-14) umgesetzt. Die ^1H -NMR-Spektren der Umsetzungen im Verhältnis 1:1 und 2:1 zeigten leicht veränderte chemische Verschiebungen im Vergleich zu denen mit Yttrium (Abbildung 3-11), enthielten aber sonst ebenfalls jeweils zwei mit den vorherigen vergleichbare Signalsätze einfach deprotonierter Bis(sulfoximin)e. Daher war auch die katalytische Aktivität ähnlich (Tabelle 3-14).

Tabelle 3-14: Asymmetrische Lanthan(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-TBS) **94** als Ligand.

#	Substrat	Produkt	94 : 129	mol% 129	T [°C]	t ^[a]	ee [%]	
							MA ^[b]	Mosher ^[c]
1			1:1	2.5	60	14 h	28	28
2	89a	90a	2:1	2.5	60	18 h	35	-
3			1:1	1.0	RT	1 h	31	29
4	89b	90b	2:1	1.0	RT	1 h	55	53
5			1:1	2.5	RT	1 h	9	7
6	89c	90c	2:1	2.5	RT	1 h	24	23
7			1:1	2.5	RT	18 h	-	8
8	89d	90d	2:1	2.5	RT	21 h	-	26
9			1:1	2.5	60	14 h	32	35
10	89e	90e	2:1	2.5	60	18 h	44	45

[a] Die Reaktionszeiten entsprechen jeweils dem Zeitpunkt des ersten ^1H -NMR-Spektrums, das kein Edukt mehr zeigt. [b] Bestimmt durch Integration der ^1H -NMR-Spektren der Salze von (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure. [c] Bestimmt durch Integration der ^1H -NMR-Spektren (für **90b**, **90d** und **90e**) oder ^{19}F -NMR-Spektren (für **90a** und **90c**) der mit (*S*)-Mosher-Säurechlorid synthetisierten Amide.

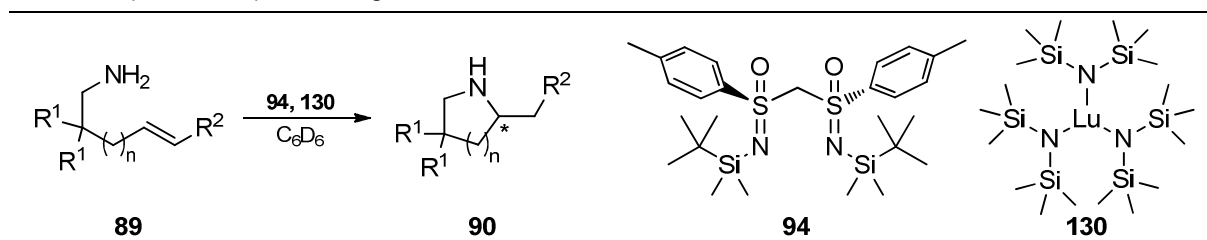
Wie zuvor zeigte sich hier ein deutlicher Anstieg der Selektivität mit dem Verhältnis Ligand:Metall = 2:1. Daher musste davon ausgegangen werden, dass Lanthan ebenfalls bevorzugt Komplexe mit mehr als einem Äquivalent des Bis(sulfoximin)s **94** bildet. Wie in der Literatur beschrieben, war die katalytische Aktivität im Vergleich zu den kleineren Ionen Scandium(III) (Tabelle 3-13) und Yttrium(III) (Tabelle 3-9) etwas höher.^[9d] Dies wird anhand der kürzeren Reaktionszeiten deutlich. Mit einem Maximalwert von 55 % *ee* für das Pyrrolidin **90b** (Tabelle 3-14; Zeile 4) waren die Selektivitäten im Vergleich zu denen mit Yttrium(III) als katalytisch aktives Zentralatom ähnlich.

3.7.3 Lutetium

Weiterhin mit dem Ziel, einen wohldefinierten 1:1-Komplex analog zu dem Bis(iminophosphan) **91** (Schema 2-24) oder zumindest eine bessere Enantioselektivität zu erhalten, wurde auch $\text{Lu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **130** mit dem Bis(sulfoximin) **94** umgesetzt (Tabelle 3-15). Mit 85 pm liegt der Radius der Lutetium(III)-Ions zwischen Scandium und Yttrium (Sc^{3+} 81 pm, Y^{3+} 92 pm).^[24]

Das ¹H-NMR-Spektrum der äquimolaren Umsetzung von **94** und **130** (Abbildung 3-33; mittleres Spektrum) deutete zunächst auf die Bildung von nur einem definierten Komplex hin. Die Enantioselektivitäten der mit diesem Komplex durchgeführten Hydroaminierungen der Aminoolefine **89** waren mit 0.2-39 % (Tabelle 3-15; Zeilen 1, 3, 5, 7, 9) allerdings enttäuschend. Daher musste sich der 2:1-Komplex gebildet haben. Im Überschuss vorhandener Precursor **130** erklärt durch eine racemische Hintergrundreaktion die geringe Selektivität. Dies bestätigte zusätzlich der deutliche Anstieg der Enantiomerenüberschüsse bei Verwendung von zwei Äquivalenten des Liganden **94** (Tabelle 3-15; Zeilen 2, 4, 6, 8, 10). Erwartungsgemäß waren diese im Vergleich zu Yttrium (Tabelle 3-9) zum Teil höher, während sich die Reaktionszeiten verlängerten.^[9d] Mit 65 % *ee* für das Cyclohexylpyrrolidin **90c** (Tabelle 3-15; Zeile 6) wurde hier sogar ein neuer Höchstwert erreicht.

Tabelle 3-15: Asymmetrische Lutetium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit Bi(SON-TBS) **94** als Ligand.



#	Substrat	Produkt	94 : 130	mol% 130	T [°C]	t ^[a]	ee [%]	
							MA ^[b]	Mosher ^[c]
1			1:1	2.5	60	3 d ^[d]	39	37
2	89a	90a	2:1 ^[e]	2.5	60	16 h	44	42
3			1:1	1.0	RT	22 h	27	24
4	89b	90b	2:1 ^[e]	1.0	RT	16 h	58	54
5			1:1	2.5	RT	22 h	10	-
6	89c	90c	2:1 ^[e]	2.5	RT	2 d	65	62
7			1:1	2.5	RT	2 d	-	13
8	89d	90d	2:1 ^[e]	2.5	60	16 h	-	56
9			1:1	2.5	60	3 d ^[d]	0.2	0.4
10	89e	90e	2:1 ^[e]	2.5	60	16 h	24	22

[a] Die Reaktionszeiten entsprechen jeweils dem Zeitpunkt des ersten ¹H-NMR-Spektrums, das kein Edukt mehr zeigt. [b] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren der Salze von (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure. [c] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (für **90b**, **90d** und **90e**) oder ¹⁹F-NMR-Spektren (für **90a** und **90c**) der mit (*S*)-Mosher-Säurechlorid synthetisierten Amide. [d] Da die NMR-Abteilung am Wochenende geschlossen war, konnte keine frühere Messung erfolgen. [e] Wegen der Kapitel 3.3.4 beschriebenen Verunreinigung wurden hier 1.05 Äq. **130** verwendet.

Das ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung von **94** und **130** im Verhältnis 2:1 (Abbildung 3-33; unteres Spektrum) zeigt den katalytisch aktiven 2:1-Komplex ebenfalls als Hauptkomponente. Neben einem weiteren Komplex (Verhältnis der Komplexe etwa 1:4.6) sind auch etwa 8 % freier Ligand **94** vorhanden. Dies wird vor allem anhand der Methylenbrücke 4 bei 4.663 ppm deutlich. Der Lutetium-Precursor **130** hat demnach lediglich etwas weniger als zwei Äquivalente des Liganden **94** umgesetzt. Damit ist die erste Metall-Ligand-Kombination gefunden, die nachweislich nicht bevorzugt katalytisch nahezu inaktive 3:1-Komplexe bildet.

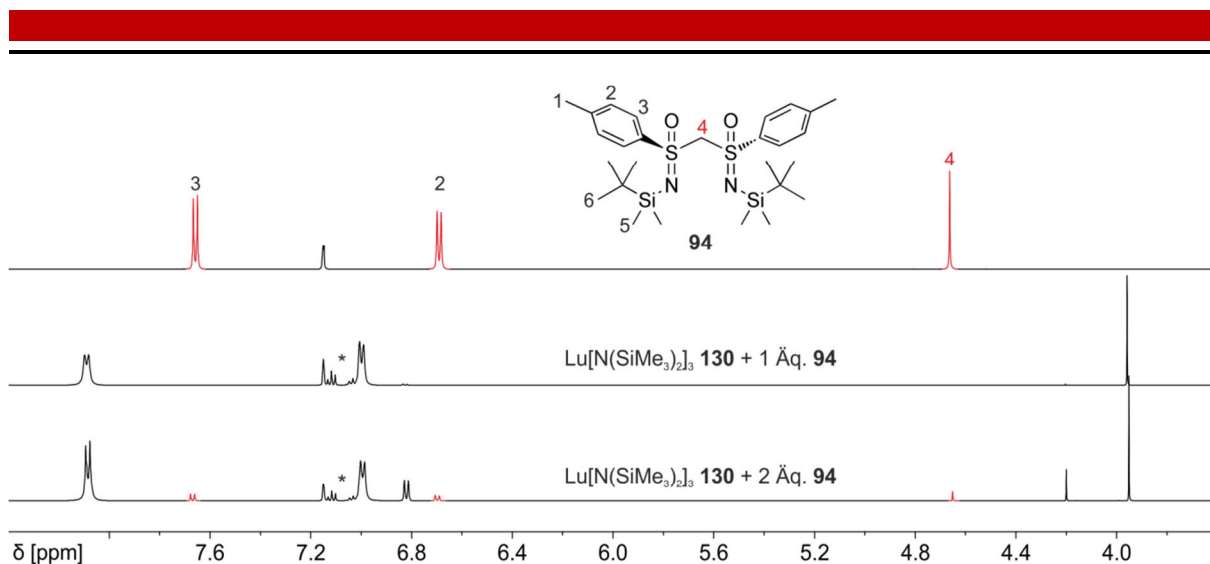


Abbildung 3-33: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren des Liganden **94** sowie der Umsetzungen von **94** und **130** in verschiedenen Stöchiometrien in Benzol- D_6 (* Verunreinigung: Toluol bei 7.010-7.134 ppm).

Lutetium(III) ist demnach im Gegensatz zu Scandium(III) gerade groß genug, um Komplexe mit dem Bis(sulfoximin) **94** zu bilden, aber nicht wie Yttrium(III) zu groß, so dass sich bevorzugt der 3:1-Komplex bildet. Die geringfügige Steigerung der Selektivität im Vergleich zu Yttrium (Tabelle 3-9) ging allerdings mit einer erheblichen Minderung der Reaktivität einher. Sogar die Bildung des Diphenylpyrrolidins **90b**, die mit anderen Katalysatoren in wenigen Stunden abgeschlossen war, dauerte hier über Nacht (Tabelle 3-15; Zeilen 3 und 4).

Wenngleich kein Bis(sulfoximin)-Komplex gefunden wurde, der die Hydroaminierungen aller Modellsubstrate mit hohen Enantioselektivitäten katalysiert, konnte jedes der Aminoolefine **89** innerhalb von weniger als 24 Stunden quantitativ zu dem entsprechenden Amin **90** umgesetzt werden. Die Synthese des Pyrrolidins **90b** im Maßstab von 3 mmol zeigt zusätzlich den präparativen Wert dieser Reaktion.

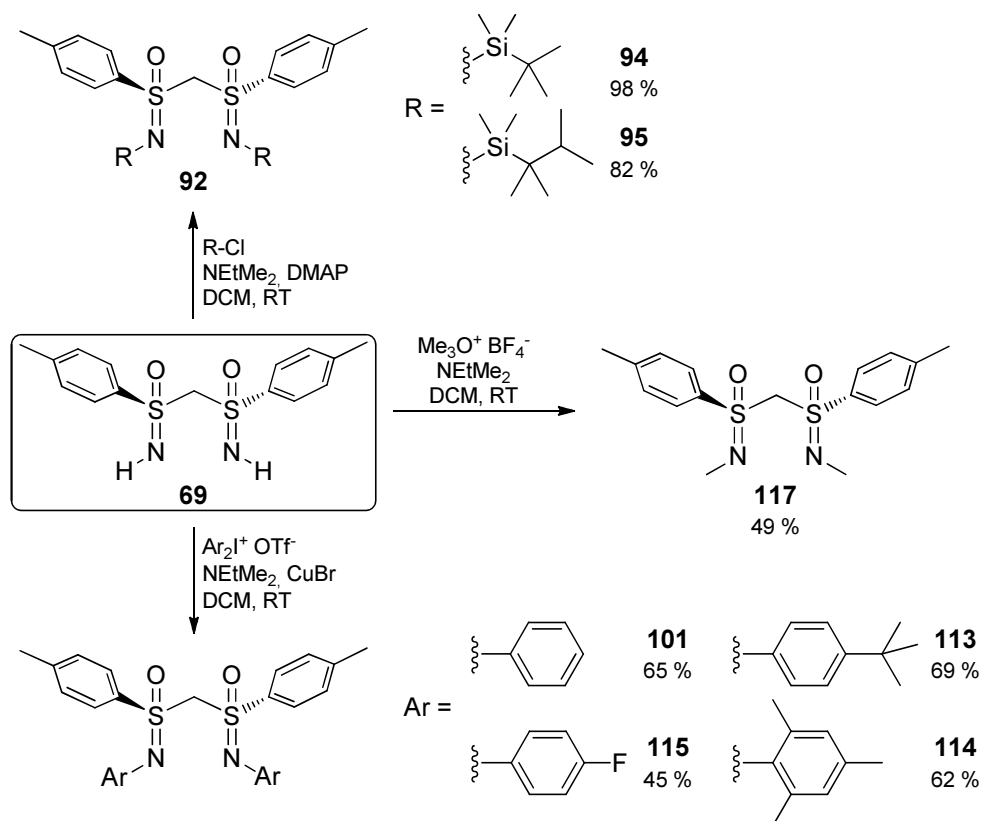
Insgesamt konnte damit erstmalig nachgewiesen werden, dass geminale Bis(sulfoximine) Komplexe mit Seltenerdmetallen bilden, die reaktive Katalysatoren für Hydroaminierungen darstellen. Modifikationen des Substituenten am Sulfoximin-Stickstoff sowie die Variation des Metalls zeigten wenig Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktionen. Daher muss für eine weitere Verbesserung der Ergebnisse an anderer Stelle variiert werden.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue Derivate des freien geminalen Bis(sulfoximin)s **69** (Schema 4-1) synthetisiert werden und deren Koordinationsverhalten sollte mit dem Ziel studiert werden, Seltenerdmetall-Komplexe als neue Katalysatoren für die enantioselektive intramolekulare Hydroaminierung herzustellen.

4.1 Synthese neuer Derivate des freien geminalen Bis(sulfoximin)s **69**

Ausgehend von dem freien geminalen Bis(sulfoximin) **69** gelang die Synthese einer Reihe von *N*-silylierten (Kapitel 3.1.1, Seite 27), *N*-arylierten (Kapitel 3.1.2, Seite 31) und *N*-alkylierten (Kapitel 3.1.3, Seite 38) Derivaten (Schema 4-1).



Schema 4-1: Übersicht über die in dieser Arbeit erstmals synthetisierten geminalen Bis(sulfoximin)e.

4.2 Untersuchung des Koordinationsverhaltens von Bi(SON-TBS) **94**

Stellvertretend für die neue Ligandenklasse erfolgte die Untersuchung des Koordinationsverhaltens von Bi(SON-TBS) **94** auf verschiedenen Wegen:

Die Synthese des Kaliumsalzes **119** (Kapitel 3.2, Seite 40, Abbildung 4-1) zeigte eine quantitative Deprotonierung von **94** an der Methylenbrücke zwischen den Schwefelatomen. Über eine Kristallstrukturanalyse von **119** konnte zudem erstmalig die Koordination eines Metalls über die Sauerstoffatome eines geminalen Bis(sulfoximin)s nachgewiesen werden.

Weiterhin wurden diese Strukturdaten für die DFT-Rechnungen an den Yttrium-Komplexen (Kapitel 3.4.5, Seite 64) verwendet.

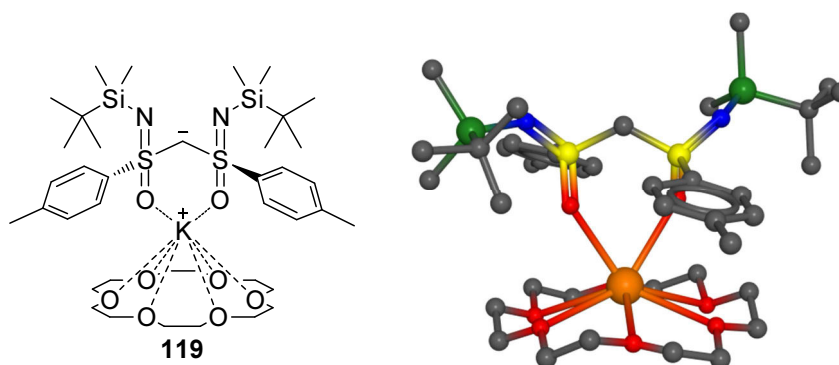


Abbildung 4-1: Lewis-Formel und Kristallstruktur des Salzes **119** (schwarz: Kohlenstoff; blau: Stickstoff; rot: Sauerstoff; gelb: Schwefel; grün: Silizium; orange: Kalium).

Die Reaktion von $Y[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** mit dem Bis(sulfoximin) **94** wurde unter anderem mittels ^{89}Y -NMR-Spektroskopie beobachtet (Kapitel 3.4.2, Seite 53). Bei äquimolarer Umsetzung identifizierte man, neben nicht umgesetztem $Y[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** bei 577.25 ppm, zwei neue Komplexe **136** bei 289.08 ppm und **135** bei 82.66 ppm (Abbildung 4-2). Die 3:1-Stöchiometrie von **135** wurde durch Reaktion von $Y[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** mit 3 Äquivalenten des Liganden **94** bewiesen. Damit war die Tendenz des Metalls zur Koordination von mehr als einem Bis(sulfoximin) eindeutig belegt. Die Koordination über die Sulfoximin-Sauerstoffe wurde aufgrund der chemischen Verschiebung zunächst vermutet.

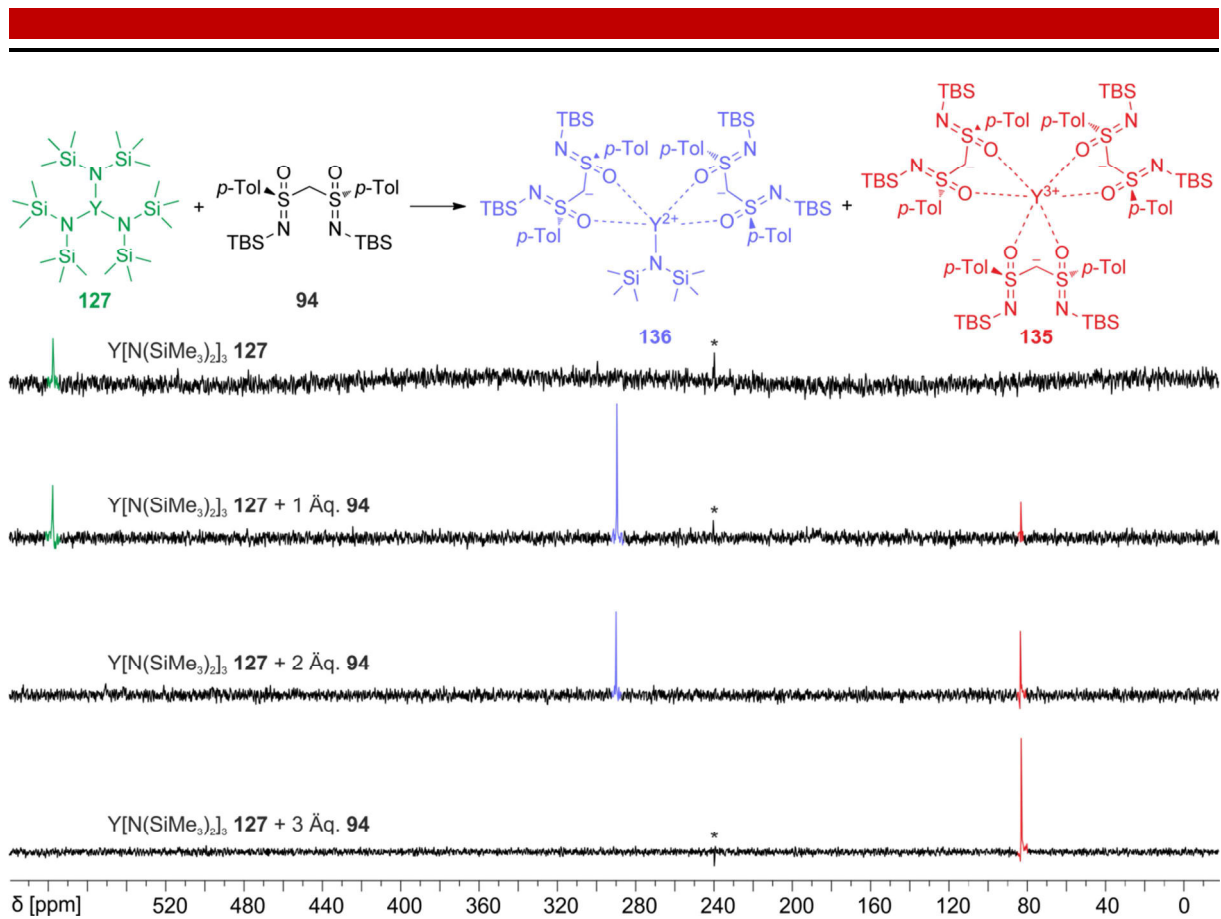


Abbildung 4-2: ^{89}Y -NMR-Spektren des Precursors **127** sowie der Umsetzungen von **94** und **127** in verschiedenen Stöchiometrien in Benzol- D_6 (* Artefakt).

Zur Aufklärung der Stöchiometrie des sich hinter der ^{89}Y -NMR-Verschiebung von 289.08 ppm verbergenden Komplexes **136** wurde die Methode der kontinuierlichen Variation nach Job unter Auswertung der ^1H -NMR-Intensitäten verwendet (Job-Plot; Kapitel 3.4.3, Seite 55).^[68] Das Intensitätsmaximum der roten Kurve bei 0.75 für **135** bestätigt dessen 3:1-Stöchiometrie (Abbildung 4-3). Die Kurve von **136** (blau) zeigt ein Maximum bei 0.67. Damit war auch dessen Zusammensetzung aus zwei Äquivalenten des Anions von **94** und einem Yttrium(III)-Ion eindeutig.

Die numerischen Lösungen der Massenbilanzen, die als durchgezogene Linien im Diagramm enthalten sind, zeigen zudem, dass auch geringe Konzentrationen eines 1:1-Komplexes vorhanden sein mussten.

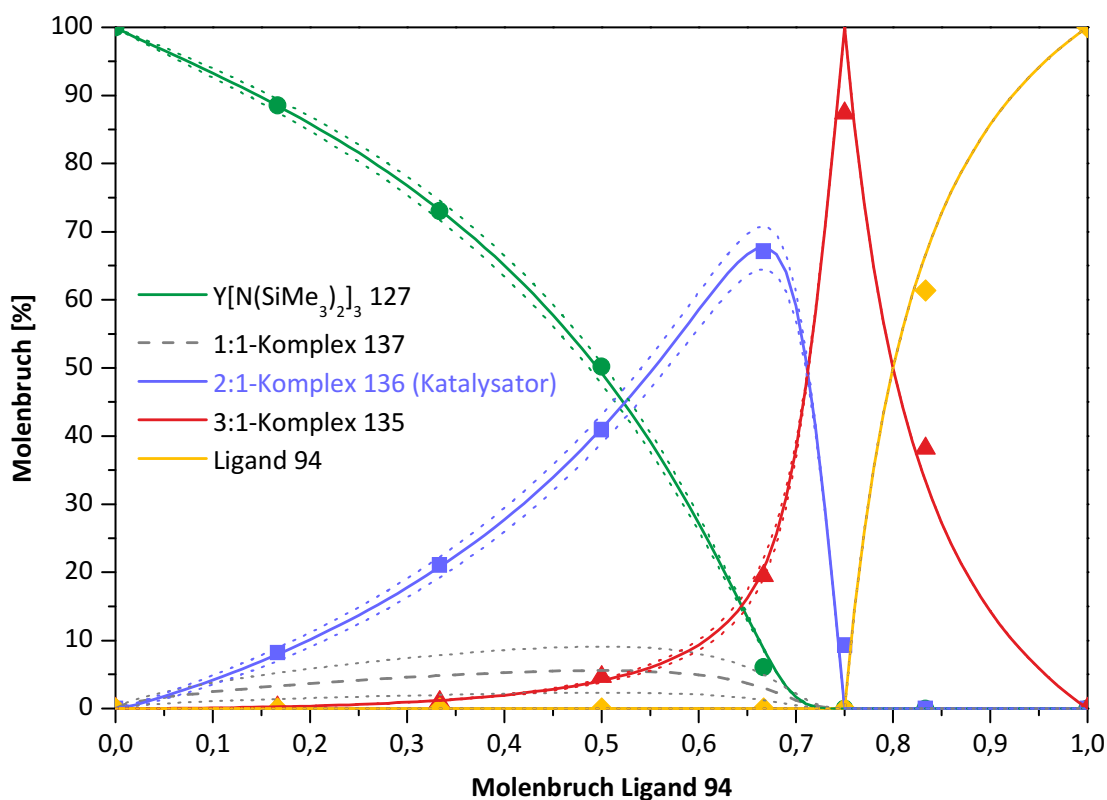


Abbildung 4-3: Numerisch berechneter Job-Plot (durchgehende Linien) mit Fehler (gepunktete Linien) und experimentellen Werten (Punkte; die Werte für **127** und **137** sind aus der Stoffmengenbilanz von Yttrium berechnet).

Die Strukturen **136** und **135** (Abbildung 4-2) wurden zunächst auf Grund des Job-Plots in Kombination mit den NMR-Spektren postuliert. Vor allem die ^{89}Y -NMR-Verschiebungen deuteten auf eine Koordination über die Sauerstoffatome hin. DFT-Rechnungen bestätigten diese als energetisch günstigste Strukturen (Kapitel 3.4.5, Seite 64). Auch die aus den Strukturen berechneten ^{89}Y -NMR-Verschiebungen waren in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Die Verhältnisse der mittels DOSY-NMR bestimmten Diffusionskonstanten sowie die daraus abgeschätzten Molekulargewichte bestätigten zudem, dass es sich um die monomeren Strukturen **136** und **135** (Abbildung 4-2) handelte. Für den 2:1-Komplex **136** mit dem tatsächlichen Molekulargewicht von $1381,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ wurden $1120,28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. Bei dem 3:1-Komplex **135** liegt der theoretische Wert von $1787,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sogar noch näher an den zu erwartenden $1738,78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Kapitel 3.4.4, Seite 61). Oligomere oder polymere Aggregate konnten dadurch ausgeschlossen werden.

4.3 Hydroaminierungen

Aufbauend auf den Erkenntnissen zu den Komplexen aus Bi(SON-TBS) **94** und $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** sollten diese neben weiteren als Katalysatoren für die enantio-selektiven intramolekularen Hydroaminierungen der Aminoolefine **89** verwendet werden (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Asymmetrische Yttrium(III)- und Lutetium(III)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierungen mit zwei Äquivalenten Bi(SON-TBS) **94** als Ligand.

#	Substrat	Produkt	Ln	ee [%]
1			Y 127	52 ^[b]
2	89a	90a	Lu 130	44 ^[b]
3			Y 127	60 ^[b]
4	89b	90b	Lu 130	58 ^[b]
5			Y 127	61 ^[b]
6	89c	90c	Lu 130	65 ^[b]
7			Y 127	55 ^[c]
8	89d	90d	Lu 130	56 ^[c]
9			Y 127	18 ^[b]
10	89e	90e	Lu 130	24 ^[b]

[a] Die Reaktionszeiten entsprechen jeweils dem Zeitpunkt des ersten 1H -NMR-Spektrums, das kein Edukt mehr zeigt. [b] Bestimmt durch Integration der 1H -NMR-Spektren der Salze von (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure. [c] Bestimmt durch Integration der 1H -NMR-Spektren (für **90b**, **90d** und **90e**) oder ^{19}F -NMR-Spektren (für **90a** und **90c**) der mit (*S*)-Mosher-Säurechlorid synthetisierten Amide.

Die Seltenerdmetall-Precursor $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ katalysieren diese Reaktionen stereo-unselektiv,^[30] während die 3:1-Komplexe nahezu inert sind. Daher stellte sich in Übereinstimmung mit der Untersuchung der Komplexe heraus, dass zwei Äquivalente

der jeweiligen Liganden nötig waren, um optimierte Reaktivitäten und Stereoselektivitäten zu erzielen. Bei maximaler Konzentration der katalytisch aktiven 2:1-Komplexe waren die Amide $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ nahezu vollständig umgesetzt (Abbildung 4-3).

Gleichzeitig konnte dieses Wissen über $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94** und $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** auf alle weiteren untersuchten Systeme übertragen werden: Neben $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94** (Kapitel 3.6.3, Seite 80) wurden auch $\text{Bi}(\text{SON-DMTS})$ **95** (Kapitel 3.6.4, Seite 83), $\text{Bi}(\text{SON-Ph})$ **101** (Kapitel 3.6.5, Seite 85; Schema 4-1) und einige weitere bekannte geminale Bis(sulfoximin)e als Liganden für Yttrium untersucht. Zudem wurden auch Komplexe von $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94** mit Scandium (Kapitel 3.7.1, Seite 90), Lanthan (Kapitel 3.7.2, Seite 92) und Lutetium (Kapitel 3.7.3, Seite 93) synthetisiert. Sofern die gebildeten Komplexe die Hydroaminierungen von **89** katalysierten, zeigte sich in allen Fällen eine deutlich bessere Selektivität bei Verwendung von zwei Äquivalenten der jeweiligen Liganden im Vergleich zu einem. Daraus konnte gefolgert werden, dass die Seltenerdmetalle in allen untersuchten Kombinationen bevorzugt mehr als ein deprotoniertes Bis(sulfoximin) koordinieren.

Die besten Ergebnisse wurden mit dem Liganden **94** in Kombination mit $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** oder $\text{Lu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **130** jeweils im Verhältnis 2:1 erreicht (Tabelle 4-1). Generell sind die Ergebnisse für die beiden Metalle allerdings vergleichbar. Alle Pyrrolidine **90a-d** konnten mit mehr als 50 % *ee* synthetisiert werden. Mit bis zu 24 % *ee* war die Selektivität nur für das Piperidin **90e** nicht zufriedenstellend.

Die Ausbeuten waren für alle Amine **90** quantitativ. Die fehlende Notwendigkeit der Abtrennung von Nebenprodukten unterstreicht erneut die Vorteile dieser atomökonomischen Reaktion, die in jedem Fall weiter untersucht werden sollte.

5 Ausblick

Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ergeben sich einige Ideen für künftige Arbeiten auf dem Gebiet der Sulfoximine als Liganden für Seltenerdmetall-katalysierte enantioselektive Hydroaminierungen.

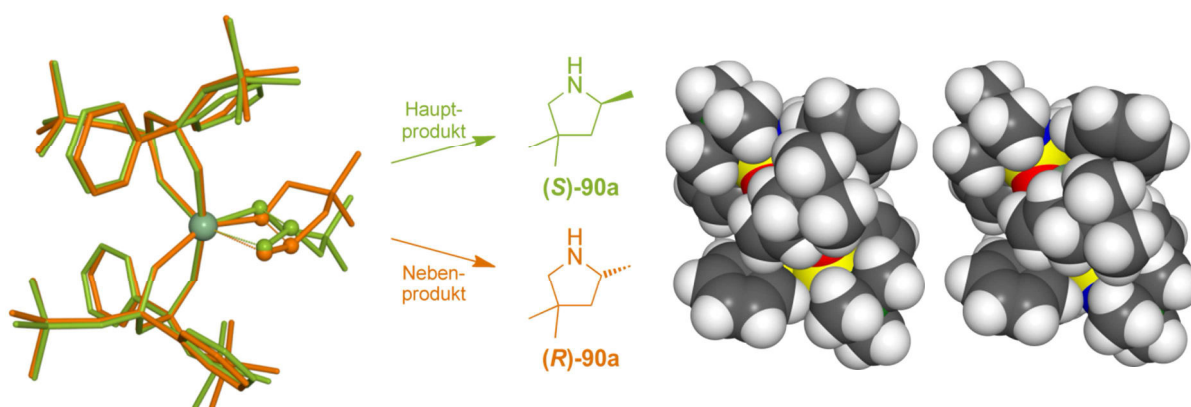
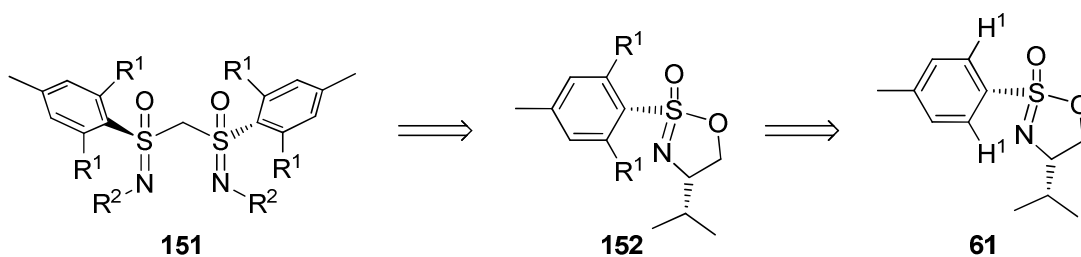


Abbildung 5-1: Mittels DFT berechnete Übergangszustände der Hydroaminierung zu den Enantiomeren des Pyrrolidins **90a** überlagert (links) und als separate Kalottenmodelle (rechts).

DFT-Rechnungen der Übergangszustände zufolge, die zu den Pyrrolidinen (**S**)-**90a** und (**R**)-**90a** (Abbildung 5-1) führen, spielt die Größe der Reste R^2 an den Sulfoximin-Stickstoffen in Struktur **151** (Schema 5-1) für die asymmetrische Induktion eine deutlich kleinere Rolle als der räumliche Anspruch des Aromaten.^[69] Dies wird vor allem anhand der Kalottenmodelle deutlich (Abbildung 5-1). Während die simulierte TMS-Gruppe durch Rotation um die N-Si-Bindung dem Substrat sterisch ausweichen kann, bilden die Aromaten eine Art Tasche, welche die Ausrichtung des Übergangszustands in die entsprechenden Raumrichtungen begrenzt.

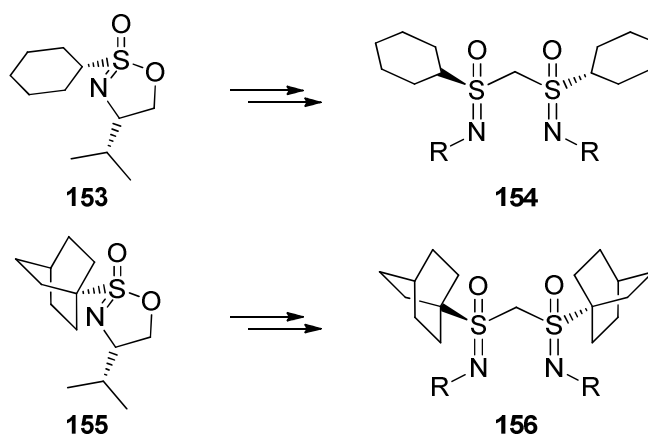
Daher wäre für weitere Arbeiten auf dem Gebiet der Seltenerdmetall-katalysierten Hydroaminierung mit geminalen Bis(sulfoximin)en als Liganden eine Substitution des Tolyrestes mit sterisch anspruchsvolleren Gruppen R^1 (Schema 5-1) wie zum Beispiel Methyl, *i*-Propyl oder sogar *t*-Butyl sinnvoll. Die Sulfoximine sollten dabei als *ortho*-dirigierende Gruppen dienen und eine direkte Lithiierung mit anschließender

Substitution des Grundkörpers **151** ermöglichen. Alternativ kann diese Reaktion auch auf der früheren Stufe des zyklischen Sulfoximidats **61** durchgeführt werden.



Schema 5-1: Retrosynthese eines Bis(sulfoximin)s **151** mit Substituenten an den Arylresten.

Sterisch anspruchsvoller als die bekannten Arylreste sind die entsprechenden gesättigten Pendants. So wäre zum Beispiel der cyclohexylsubstituierte Zyklus **153** zur Synthese des entsprechenden geminalen Bis(sulfoximin)s **154** oder die noch größeren Analoga **155** und **156** von Interesse. Yttrium-Komplexe beider Liganden **154** und **156** sollten die untersuchten Hydroaminierungen selektiver katalysieren als die bekannten, *p*-tolylsubstituierten Bis(sulfoximin)e wie zum Beispiel **94** (Tabelle 4-1).

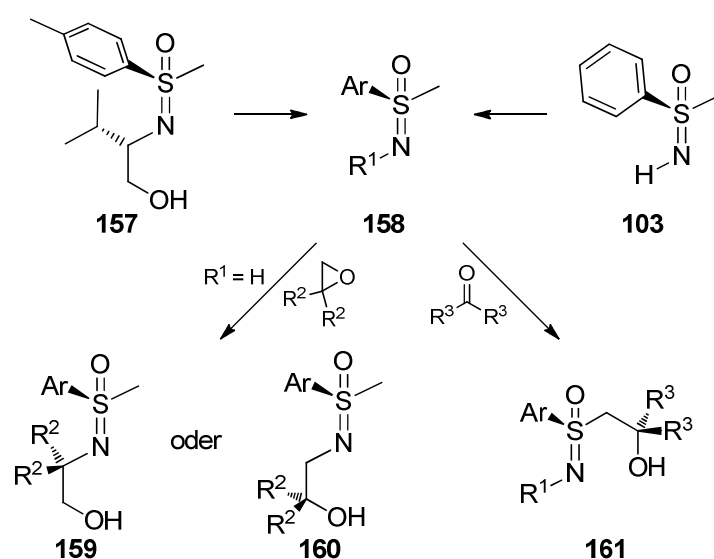


Schema 5-2: Ideen zur Synthese neuer Bis(sulfoximin)e mit sterisch anspruchsvolleren Resten am Schwefel.

Eine Alternative zu den Bis(sulfoximin)en könnten die im Arbeitskreis Reggelin ebenfalls bekannten Monosulfoximine wie zum Beispiel **157** (Schema 5-3) bieten. Um einem möglichen gegenläufigen Effekt der beiden stereogenen Zentren in **157** vorzubeugen, erscheint es allerdings sinnvoller, Liganden mit dem zentrochiralen Schwefelatom als einziges stereogenes Element zu synthetisieren. Die Synthese der Grundstruktur **158** sollte analog zu der des freien Bis(sulfoximin)s **69** (Schema 4-1) durch Abspaltung der Seitenkette aus **157** möglich sein.^[47a] Alternativ ist die Synthese des Methylphenylsulfoximins **103** schon lange bekannt. Derartige Strukturen sind

durch Oxidation des entsprechenden Sulfids und anschließende Iminierung deutlich einfacher darstellbar als **157**.^[89] Nach Racematspaltung zum Beispiel mit (+)-10-Camphersulfonsäure ist neben **103** auch das entsprechende Enantiomer zugänglich.^[90]

Die direkten Analoga von **157** könnten durch Umsetzung von **158** mit geeigneten Epoxiden synthetisiert werden. Abhängig von der Wahl der Reaktionsbedingungen ergäben sich die Sulfoximine **159** oder **160**. Andererseits kann die Methylgruppe von **158** mit einer starken Base deprotoniert und mit einem Keton zu dem β -Hydroxysulfoximin **161** umgesetzt werden.



Schema 5-3: Synthese weiterer Methylsulfoximine.

β -Hydroxysulfoximine sind seit 1979 durch Johnson und Stark als chirale Liganden bekannt.^[50a] Allerdings gibt es bisher keine weiteren Seltenerdmetallkomplexe mit Sulfoximinen. Ebenso wie **159** und **160** ist **161** (Schema 5-3) ein bidentater Ligand. In den resultierenden Chelatkomplexen **162-160** (Abbildung 5-2) wäre das stereogene Zentrum des β -Hydroxysulfoximins im Falle von **164** allerdings innerhalb des Chelatrings, während es sich bei den anderen Komplexen **162** und **163** außerhalb befindet. Neben den abgebildeten 5-Ring-Chelatkomplexen wären für Letztere auch Koordinationen unter Beteiligung der Sulfoximin-Sauerstoffe an Stelle der Stickstoffe denkbar. Wie in den Bis(sulfoximin)en wären diese zwar thermodynamisch günstiger (Kapitel 3.4.5), die dabei gebildeten 7-Ringe im Vergleich zu den abgebildeten 5-Ringen **162** und **163** hingegen nicht. Welcher dieser konträren Faktoren überwiegt, ist an dieser Stelle nicht vorherzusagen.

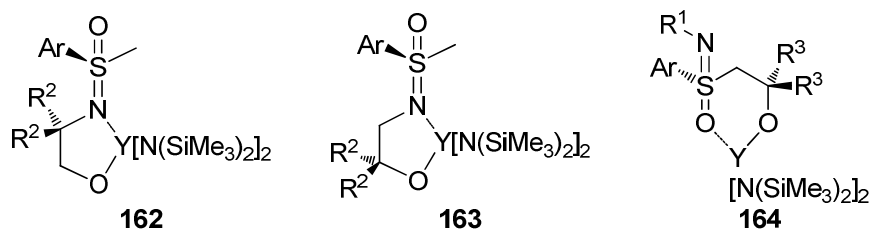


Abbildung 5-2: Mögliche Yttrium-Komplexe mit den Sulfoximinen **159-161** im Verhältnis 1:1.

Ebenso wie die Lage des stereogenen Zentrums könnte die Wahl der Reste R^2 und R^3 die asymmetrische Induktion beeinflussen. Für R^2 und R^3 wären zum Beispiel Phenylgruppen sinnvoll, deren räumliche Anordnung durch naheliegende stereogene Elemente beeinflusst wird. An Stelle der beobachteten gegenläufigen Effekte kommt es so zu einer Erhöhung des Einflusses des primären Chiralitätszentrums. Diese asymmetrische Induktion durch diastereotope Phenylgruppen ist als geminaler Diaryleffekt bekannt und findet zum Beispiel Anwendung in der Organokatalyse mit Diphenylprolinolethern.^[91]

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Versuche unter **inerten Arbeitsbedingungen** wurden in Schlenk-Apparaturen durchgeführt, die mit Hilfe einer Öldrehschieberpumpe der Firma Edwards, Modell RV8 oder Vacuubrand RZ16 evakuiert, durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner von anhaftendem Wasser befreit und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit **Schutzgas** (Argon der Qualität 4.8; nachgereinigt über Kupfer(I)-oxid, Blaugel, Molekularsieb 3 Å, Phosphorpentoxid und Kaliumhydroxid) geflutet wurden. Die Zugabe der Substanzen erfolgte mittels Spritzen- und Septentechnik oder unter Argon-Gegenstrom.

Weiterhin wurde eine **Glovebox** der Firma M. Braun verwendet. Das Modell Unilab mit TP170b/mono und Gasreinigung MB 20G wurde mit Stickstoff der Qualität 5.0 betrieben.

Wasserfreie Lösungsmittel (abs.): Tetrahydrofuran, *n*-Hexan und Toluol wurden von Natrium/ Benzophenon, Dichlormethan und Benzol-D₆ von Calciumhydrid abdestilliert oder in getrockneter Form bei der Firma Acros erworben (*n*-Hexan, Toluol, DMF).^[92]

Alle in der Glovebox verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Einschleusen zusätzlich mit der „freeze pump thaw“ – Technik **entgast** und in der Glovebox über gepulvertem Molekularsieb 3 Å nachgetrocknet und gelagert.

Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (Acros, Sigma-Aldrich, Fluka, VWR, ABCR, Grüssing, Carbolution) gekauft und entweder direkt eingesetzt oder vor Benutzung nach Literaturvorschriften gereinigt bzw. getrocknet.^[92]

Dünnschichtchromatographie wurde auf Kieselgelfertigplatten Polygram-SilG/UV₂₅₄ von Macherey Nagel & Co., Düren, Schichtdicke 0.25 mm, durchgeführt. Die Laufmittelgemische wurden jeweils direkt vor der Chromatographie präpariert. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und dann mittels Tauchen in eine 1%ige wässrige Kaliumpermanganat-Lösung gefolgt von Erhitzen mit einem Heißluftföhn (Bosch PHG500) entwickelt. Überschüssiges Kaliumpermanganat wurde im Wasserbad herausgelöst.

Flash-Säulenchromatographie: Es wurden Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH verwendet. Die stationäre Phase bestand aus Kieselgel 60 (15-40 µm) der Firma Merck. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel nacheinander mit Methanol, Essigester und Petrolether gespült. Die Trennungen wurden bei einem Druck von 2-3 bar Pressluft (ungetrocknet) durchgeführt.

Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien: In einen 10 mL Schlenk-Kolben wurden ungefähr 1 mmol (156.27 mg) Menthol exakt eingewogen, eine Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin hinzugefügt, in 3 mL abs. Toluol gelöst und die klare Lösung auf 0 °C abgekühlt. Aus einer tarierten Spritze wurde mit der Lösung des metallorganischen Reagenzes bis zum Farbumschlag nach rot titriert und durch Differenzwägung die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung ermittelt.

Aus dem Quotienten der eingewogenen Menthol-Menge in mmol und der Masse der benötigten Lösung in g ergibt sich der Gehalt T der Lösung in [mmol/g].

$$T(\text{metallorg. Verb.})[\text{mmol} / \text{g}] = \frac{n(\text{Menthol})[\text{mmol}]}{m(\text{metallorg. Lösung})[\text{g}]}$$

Kernresonanz-Spektroskopie: Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern DRX 500, ARX 300 und AC 300 der Firma Bruker aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte unter Zuhilfenahme der Software SpinWorks Version 2.5.5 und Mestrenova Version 8.0.2.

Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Spektren bei 300 K aufgenommen. Messfrequenz und Lösungsmittel sind den Daten in Klammern vorangestellt. Die

chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf Tetramethylsilan als internen Standard. Wenn kein Tetramethylsilan zugesetzt war, wurde auf das Protonenrestsignal des jeweiligen Lösungsmittels kalibriert (CDCl_3 : 7.26 ppm für ^1H und 77.36 ppm für ^{13}C ; C_6D_6 : 7.15 ppm für ^1H und 128.62 ppm für ^{13}C ; $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: 2.54 ppm für ^1H und 40.45 ppm für ^{13}C).^[93] Die ^{15}N -, ^{19}F - und ^{89}Y -NMR-Verschiebungen sind relativ zu den externen Standards Nitromethan, Trichlorfluormethan und $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O angegeben.

Die Feinstruktur der Protonensignale wird mit s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplet, dd = Doppeldublett usw. abgekürzt. Pseudomultiplizitäten werden in Anführungsstriche gesetzt. Die Nummerierung in den Grafiken entspricht nicht den IUPAC-Regeln und dient lediglich der Übersicht.

Für die NMR-spektroskopische Untersuchung luftempfindlicher Substanzen wurden NMR-Röhrchen mit Teflonventil der Firma Wilmad verwendet.

Die 2D-DOSY Experimente wurden unter Verwendung der ledbpq2s-Pulssequenz (longitudinal eddy current compensation; bipolar gradient pulses; two spoil gradients) aus der Standard Bruker Pulssequenz-Bibliothek durchgeführt.^[94] Für jeden der 256 linearen Gradientenschritte zwischen 2% und 95% der maximalen Gradientenstärke von 53.5 G/cm wurden 8 Scans (spektrale Breite: 5081.3 Hz; 16k reale Punkte) aufgenommen. Die Diffusionszeit (Δ) betrug 100 ms und die Länge des sinusförmigen (sine.100) Gradientenpulses (δ) 1.5 ms. Zur Prozessierung wurde in der Diffusionsdimension (F1) auf 1k Punkte und in der direkt detektierten Dimension (F2) auf 32k mit Nullen gefüllt. Die zweidimensionale Datenmatrix wurde nach Anwendung einer Exponentialmultiplikation (line broadening, LB = 0.3 Hz) entlang F2 Fourier-transformiert und anschließend wurden mittels der AREA-Fit-Methode des Moduls SIMFIT in Bruker TOPSPIN 3.1 die Diffusionskoeffizienten ermittelt.

Alternativ wurden die Diffusionskonstanten mittels DOSYToolbox (Version 1.5)^[71] berechnet. Das in Abbildung 3-18 dargestellte 2D-DOSY wurde ebenfalls mit dieser Software erzeugt.

Infrarot-Spektroskopie (IR): FT-IR-Spektren wurden auf dem Gerät Paragon 1000 PC der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Pressling oder als Film auf Natriumchlorid-Fenstern vermessen. Intensitäten sind mit s = stark, m = mittel und w = schwach (weak) angegeben.

Elementaranalysen (EA): Elementaranalysen wurden mit Hilfe eines C,H,N-Analysenapparates Vario EL III der Firma Elementar durchgeführt. Die berechneten und gefundenen Werte sind Angaben in Massenprozent.

Massenspektrometrie (MS): ESI-MS-Spektren wurden mit einem Esquire LC Massenspektrometer der Firma Bruker-Franzen, EI-MS-Spektren mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste MS-Spektren mit einem GCQ GC-MS-System der Firma Finnigan aufgenommen. Die detektierten Ionenmassen m/z werden in u, die relativen Intensitäten in % bezüglich des intensivsten Signals angegeben.

Drehwerte: Die spezifischen Drehwerte wurden mit einem Polarimeter 241 der Firma Perkin Elmer mit einem D8 Thermostat der Firma Haake aufgenommen und sind in $[\text{deg}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}]$ angegeben. Die Messungen erfolgten in 1 dm Küvetten. Die Konzentrationen in $[\text{g}\cdot(100\text{ mL})^{-1}]$ sowie die verwendeten Lösungsmittel sind jeweils in Klammern angegeben.

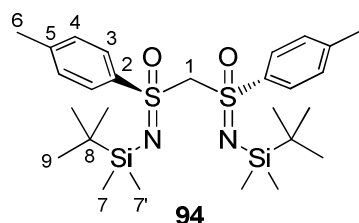
Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur SG 2000 (HWA Laboratoriumstechnik) bestimmt und sind unkorrigiert.

Einkristallstrukturanalysen: Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit Hilfe des Oxford Diffraction Xcalibur (TM) Einkristall-Diffraktometers mit Sapphire CCD Detektor angefertigt und mit der Software SHELXL-97 ausgewertet.

Laborjournalnummern: Die Laborjournalnummern JF-### entsprechen den Bezeichnungen im elektronischen Laborjournal Ensochemlab und sind jeweils fett gedruckt vor der Versuchsbeschreibung angegeben.

6.2 Synthese von Liganden

6.2.1 Synthese von Bi(SON-TBS) **94**



JF-185

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[47b] werden 1.00 g (3.10 mmol, 1.0 Äq.) des freien geminalen Bis(sulfoximin)s **69** in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Argon in 30 mL abs. Dichlormethan gelöst. 189 mg (1.55 mmol, 0.5 Äq.) 4-Dimethylaminopyridin, 3.74 g (24.81 mmol, 8.0 Äq.) *t*-Butyldimethylsilylchlorid und 3.03 mL (27.91 mmol, 9.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin werden hinzugefügt und die farblose Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Nach 16 h werden weitere 3.03 mL (27.91 mmol, 9.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin und 60 mL Wasser addiert und das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 60 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Hydrolyseprodukte des *t*-Butyldimethylsilylchlorid werden mittels Gefriertrocknung unter Zusatz von Benzol entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:Diethylether = 10:1) erhält man das Bis(sulfoximin) **94** als farblosen Festkörper (1.64 g, 2.98 mmol, 96.2 %).

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose kristalline Prismen werden durch langsames Abdampfen einer Lösung von **94** in *n*-Hexan und Diethylether erhalten.

$$R_f = 0.63 \text{ (PE:EE = 1:2)}$$

¹H-NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): δ = 7.655 (d, 3-H₄), 6.690 (d, 4-H₄), 4.661 (s, 1-H₂), 1.879 (s, 6-H₆), 1.006 (s, 9-H₁₈), 0.182 (s, 7-H₆), 0.176 (s, 7'-H₆) ppm.

$$^3J_{3,4} = 8.1 \text{ Hz.}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 143.50$ (5- C_2), 141.63 (2- C_2), 129.76 (4- C_4), 129.26 (3- C_4), 82.53 (1-C), 26.90 (9- C_6), 21.73 (6- C_2), 18.96 (8- C_2), -1.57 (7- C_4) ppm.

$^1J_{1-\text{C,H}} = 144.2$ Hz.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 50.7 MHz): $\delta = -284.05$ ppm.

Schmelzpunkt: 97 °C

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19.9$ ($c = 1.02$, DCM)

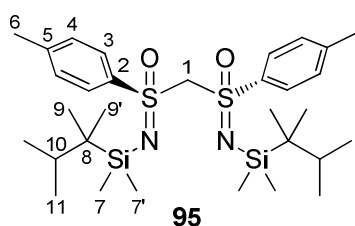
IR (KBr): $\nu = 2956.4$, 2926.1, 2855.2 (s, C-H), 1598.3, 1472.1 (m, C=C), 1320.3, 1302.8 (s, S=O), 1168.4, 1141.6 (s, N=S=O), 822.5, 758.3 (s, C=C) cm^{-1} .

ESI-MS m/z (%): 573.5 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ (550.97 g/mol)

berechnet [%]	C: 58.86	H: 8.41	N: 5.08
gefunden [%]	C: 58.71	H: 8.416	N: 4.969

6.2.2 Synthese von Bi(SON-DMTS) 95



JF-469

200 mg (0.62 mmol, 1.0 Äq.) des freien geminalen Bis(sulfoximin)s **69** werden in einem ausgeheizten Schlenk Kolben unter Argon in 6 mL abs. Dichlormethan gelöst. 19 mg (0.16 mmol, 0.25 Äq.) 4-Dimethylaminopyridin, 0.37 mL (1.86 mmol, 3.0 Äq.) Dimethylhexylsilylchlorid und 0.40 mL (3.72 mmol, 6.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin werden hinzugefügt und die farblose Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach 17 h werden weitere 1.00 mL *N,N*-Dimethylethylamin und 12 mL Wasser addiert und das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen werden

getrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 12 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Entgegen der Reaktions-DC zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Rohmischung keinen vollständigen Umsatz (etwa 60 % einfach silyliertes Bis(sulfoximin)). Daher wird das Gemisch erneut umgesetzt (JF-470).

JF-470

Das Produktgemisch aus JF-469 wird in einem Schlenkkolben unter Argon in 6 mL abs. Dichlormethan gelöst. Dann werden erneut 19 mg (0.16 mmol, 0.25 Äq.) 4-Dimethylaminopyridin, 0.37 mL (1.86 mmol, 3.0 Äq.) Dimethylhexylsilylchlorid und 0.40 mL (3.72 mmol, 6.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin hinzugefügt und die farblose Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach 15 h werden weitere 8 mg (0.06 mmol, 0.1 Äq.) 4-Dimethylaminopyridin, 0.12 mL (0.62 mmol, 1.0 Äq.) Dimethylhexylsilylchlorid und 0.20 mL (1.96 mmol, 3.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin hinzugefügt.

Nach insgesamt 19 h werden 1.00 mL *N,N*-Dimethylethylamin und 12 mL Wasser addiert und das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter überführt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 12 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Hydrolyseprodukte des Dimethylhexylsilylchlorid werden mittels Gefriertrocknung unter Zusatz von Benzol entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:Diethylether = 15:1 mit 2 % *N,N*-Dimethylethylamin) erhält man das Bis(sulfoximin) **95** als farblosen Festkörper (308 mg, 0.507 mmol, 81.8 %).

$R_f = 0.59$ (PE:EE = 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 7.691$ (d, 3- H_4), 6.681 (d, 4- H_4), 4.735 (s, 1- H_2), 1.861 (s, 6- H_6), 1.779 ("sept", 10- H_2), 0.976 (s, 9- H_6), 0.975 (d, 11- H_{12}), 0.974 (s, 9'- H_6), 0.286 (s, 7- H_6), 0.247 (s, 7'- H_6) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz, $^3J_{10,11} = 6.9$ Hz.

¹³C-NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): δ = 143.44 (5-C₂), 141.67 (2-C₂), 129.25 (3-C₄), 129.75 (4-C₄), 82.84 (1-C), 35.15 (10-C₂), 25.57 (8-C₂), 21.72 (6-C₂), 21.34 (9-C₂), 21.31 (9'-C₂), 19.60 (11-C₄), 0.94 (7-C₂), 0.92 (7'-C₂) ppm.

Schmelzpunkt: 82.5-84.5 °C

$[\alpha]_D^{20} = +6.1$ (c = 1.00, DCM)

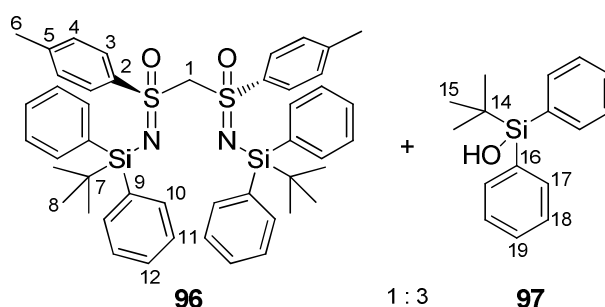
IR (KBr): $\nu = 3434.6$ (w, C-H), 2959.3 (s, C-H), 1597.8, 1465.9 (m, C=C), 1320.5, 1302.4 (s, S=O), 1168.9, 1141.4 (s, N=S=O), 813.54 (s, C=C) cm⁻¹.

ESI-MS *m/z* (%): 607.3 (100, [M+H]⁺), 629.3 (75, [M+Na]⁺), 645.3 (70, [M+K]⁺).

Elementaranalyse: C₃₁H₅₄N₂O₂S₂Si₂ (607.08 g/mol)

berechnet [%]	C: 61.33	H: 8.97	N: 4.61
gefunden [%]	C: 61.14	H: 8.874	N: 4.453

6.2.3 Versuch zur Synthese von Bi(SON-TBDPS) 96



JF-336

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[53] wird in einem ausgeheizten Schlenkcolben unter Argon 50 mg (0.16 mmol, 1.0 Äq) Bi(SON-H) 69 vorgelegt und in 0.5 mL abs. DMF gelöst. Anschließend werden 62 mg (0.62 mmol, 4.0 Äq.) Imidazol und 0.10 mL (0.39 mmol, 2.5 Äq.) *t*-Butyldiphenylsilylchlorid zugegeben und 1 h bei RT gerührt.

Die Reaktionslösung mit 1 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 3 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das

Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das restliche DMF wird mittels Gefriertrocknung unter Zusatz von Benzol entfernt.

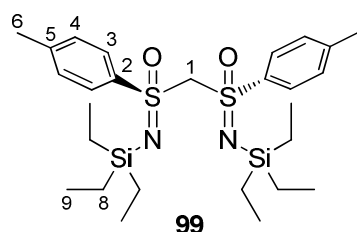
Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:Diethylether = 9:1 mit 1.5 % *N,N*-Dimethylethylamin) erhält man 125 mg eines nicht trennbares Gemisches bestehend aus dem Bis(sulfoximin) **96** und dem Hydrolyseprodukt **97** im Verhältnis von 1:3 als gelbes Öl (64 mg, 0.080 mmol, 51.4 % **96** extrapoliert).

$R_F = 0.63$ (PE:EE = 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 299.9 MHz): $\delta = 7.608\text{-}7.560$ (m, 10-12, 17-19- H_{11}), 7.438 (d, 3- H_4), 7.418-7.372 (m, 10-12, 17-19- H_8), 7.310-7.038 (m, 10-12, 17-19- H_{31}), 6.997 (d, 4- H_4), 3.944 (s, 1- H_2), 2.259 (s, 6- H_6), 2.011 (s, br, O-*H*), 0.941 (s, 15- H_9), 0.807 (s, 8- H_{18}) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz.

6.2.4 Synthese von Bi(SON-*TES*) **99**



JF-489

200 mg (0.62 mmol, 1.0 Äq.) des freien geminalen Bis(sulfoximin)s **69** werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Argon in 6 mL abs. Dichlormethan gelöst. 19 mg (0.16 mmol, 0.25 Äq.) 4-Dimethylaminopyridin, 0.32 mL (1.86 mmol, 3.0 Äq.) Triethylsilylchlorid und 0.40 mL (3.72 mmol, 6.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin werden hinzugefügt und die farblose Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Nach 16 h wird die Reaktionslösung mit weiteren 1.00 mL *N,N*-Dimethylethylamin und 12 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 12 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

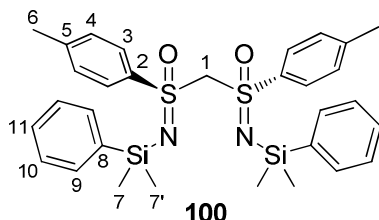
Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:Diethylether = 10:1 mit 1.5 % *N,N*-Dimethylethylamin) erhält man das Bis(sulfoximin) **99** als hydrolyseempfindliches gelbliches Öl (329 mg, 0.60 mmol, 96.3 %).

$R_f = 0.57$ (PE:EE = 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 299.9 MHz): $\delta = 7.651$ (d, 3- H_4), 7.187 (d, 4- H_4), 4.555 (s, 1- H_2), 2.408 (s, 6- H_6), 0.841 (t, 9- H_{18}), 0.498-0.417 (m, 8- H_{12}) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.3$ Hz, $^3J_{8,9} = 7.9$ Hz.

6.2.5 Synthese von Bi(SON-DMPS) **100**



JF-333

50 mg (0.16 mmol, 1.0 Äq) des freien geminalen Bis(sulfoximin)s **69** werden in einem ausgeheizten Schlenkcolben unter Argon in 1.5 mL abs. Dichlormethan gelöst. 5 mg (0.04 mmol, 0.25 Äq.) 4-Dimethylaminopyridin, 0.08 mL (0.47 mmol, 3.0 Äq.) Dimethylphenylsilylchlorid und 0.10 mL (0.93 mmol, 6.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin werden hinzugefügt und die farblose Lösung bei Raumtemperatur gerührt.

Nach 23 min wird die Reaktionslösung mit weiteren 1.00 mL *N,N*-Dimethylethylamin und 3 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 3 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

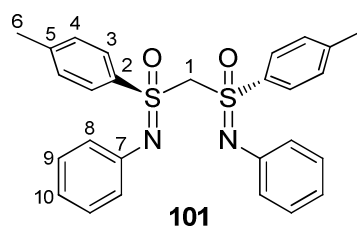
Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:Diethylether = 9:1 mit 1.5 % *N,N*-Dimethylethylamin) erhält man das Bis(sulfoximin) **100** als hydrolyseempfindliches gelbliches Öl (73 mg, 0.12 mmol, 79.7 %).

$R_f = 0.53$ (PE:EE = 2:1)

¹H-NMR (CDCl₃, 299.9 MHz): δ = 7.597 (d, 3-H₄), 7.516-7.470 (m, 9-11-H₄), 7.368-7.267 (m, 9-11-H₆), 7.120 (d, 4-H₄), 4.459 (s, 1-H₂), 2.376 (s, 6-H₆), 0.254 (s, 7-H₆), 0.247 (s, 7'-H₆) ppm.

³J_{3,4} = 8.3 Hz.

6.2.6 Synthese von Bi(SON-Ph) 101



JF-436

In einen nicht aufgeheizten Schlenk Kolben werden unter Argon 200 mg (0.62 mmol, 1.0 Äq.) Bi(SON-H) **69** vorgelegt und in 5 mL DCM abs. gelöst. Dann werden 0.16 mL (1.49 mmol, 2.4 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin, 4.4 mg (0.03 mmol, 0.05 Äq.) Kupfer(I)-Bromid und 640 mg (1.49 mmol, 2.4 Äq.) Diphenyliodoniumtriflat **104** zugegeben. Die grüne Suspension wird bei RT gerührt. Nach 20 h werden erneut 4.4 mg (0.03 mmol, 0.05 Äq.) Kupfer(I)-Bromid zugegeben. Nach insgesamt 44 h werden weitere 0.07 mL (0.62 mmol, 1.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin und 267 mg (0.62 mmol, 1.0 Äq.) Diphenyliodoniumtriflat **104** zugegeben.

Nach insgesamt 49 h wird die Reaktionsmischung mit DCM über Celite gespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:EE = 5:1 und 2:1 mit 2 % *N,N*-Dimethylethylamin) und anschließender Kristallisation aus Essigsäureethylester erhält man das Bis(sulfoximin) **101** als farblose, glänzende Plättchen (190 mg, 0.40 mmol, 64.6 %).

R_F = 0.31 (PE:EE = 2:1)

¹H-NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): δ = 7.921 (d, 3-H₄), 7.201 (d, 8-H₄), 7.019 (dd, 9-H₄), 6.802 (t, 10-H₂), 6.739 (d, 4-H₄), 4.944 (s, 1-H₂), 1.832 (s, 6-H₆) ppm.

³J_{3,4} = 8.3 Hz, ³J_{8,9} = 8.5 Hz, ³J_{9,10} = 7.4 Hz.

¹³C-NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): δ = 145.53 (7-C₂), 145.04 (5-C₂), 136.13 (2-C₂), 130.67 (3-C₄), 130.30 (4-C₄), 130.12 (9-C₄), 124.57 (8-C₄), 123.16 (10-C₂), 71.15 (1-C), 21.77 (6-C₂) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 50.7 MHz): δ = -245.26 ppm.

[α]_D²⁰ = -44.0 (c = 1.00, DCM)

IR (KBr): ν = 3438.0, 3055.7, 2954.2, 2899.0 (w, C-H), 1597.0, 1493.6 (s, C=C), 1311.2, 1295.0, 1269.6 (s, S=O, C-N), 1106.4 (s, N=S=O), 770.7 (s, C=C) cm⁻¹.

ESI-MS *m/z* (%): 497.1 (100, [M+Na]⁺), 513.1 (11, [M+K]⁺), 971.3 (50, [2M+Na]⁺).

Elementaranalyse: C₂₇H₂₆N₂O₂S₂ (474.65 g/mol)

berechnet [%]	C: 68.32	H: 5.52	N: 5.90
gefunden [%]	C: 68.26	H: 5.510	N: 5.934

6.2.7 Synthese der Diaryliodoniumsalze

6.2.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

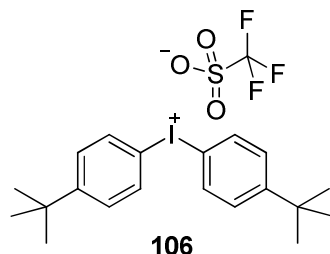
m-Chlorperbenzoesäure wird vor Verwendung eine Stunde bei 40 °C am Rotationsverdampfer getrocknet.

Nach einer Literaturvorschrift^[60] werden in einem Rundkolben 2.30 g (9.06 mmol, 1.0 Äq.) Iod in 100-200 mL DCM gelöst und 3.1-4.0 Äq. *m*-Chlorperbenzoesäure zugegeben. Nach 10 min Rühren bei RT werden 4.0-10.0 Äq. des jeweiligen Aromaten innerhalb von 5 min zugegeben. Dann wird die Lösung auf 0 °C gekühlt, 3.5-5.0 Äq. Trifluormethansulfonsäure ebenfalls innerhalb von 5 min zugetropft und für die angegebene Reaktionsdauer bei RT gerührt. Dabei werden ein Farbumschlag und die Bildung eines Feststoffs beobachtet.

Die Reaktionsmischung wird zweimal mit jeweils 30 mL Wasser gewaschen und die organische Phase am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt. Anschließend werden 30 mL Diethylether zugegeben und 20 min bei 0 °C gerührt. Der dabei

entstandene Feststoff wird abfiltriert und zweimal mit jeweils 30 mL mit kaltem Diethylether gewaschen.

6.2.7.2 Synthese von Bis(*p-t*-butylphenyl)iodoniumtriflat **106**



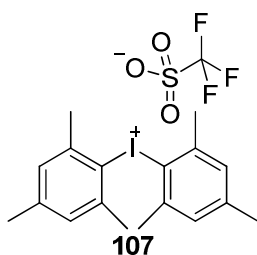
JF-AR-03

Die Darstellung von Bis(*p-t*-butylphenyl)iodoniumtriflat **106** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.2.7.1 mit 2.30 g (9.06 mmol, 1.0 Äq.) Iod, 4.85 g (28.09 mmol, 3.1 Äq.) *m*-Chlorperbenzoesäure, 5.75 mL (37.15 mmol, 4.1 Äq.) *t*-Butylbenzol und 4.01 mL (45.31 mmol, 5.0 Äq.) Trifluormethansulfonsäure.

Nach 30 min Reaktionszeit und Kristallisation aus Methanol erhält man das Bis(*p-t*-butylphenyl)iodoniumtriflat **106** als hellbraunen Feststoff (4.77 g, 8.79 mmol, 97.1 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[60]

6.2.7.3 Synthese von Bis(mesitylen)iodoniumtriflat **107**



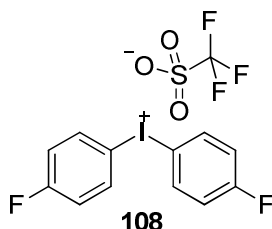
JF-AR-01

Die Darstellung von Bis(mesitylen)iodoniumtriflat **107** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.2.7.1 mit 2.30 g (9.06 mmol, 1.0 Äq.) Iod, 4.69 g (27.19 mmol, 3.0 Äq.) *m*-Chlorperbenzoesäure, 5.02 mL (36.25 mmol, 4.0 Äq.) Mesitylen und 2.82 mL (31.72 mmol, 3.5 Äq.) Trifluormethansulfonsäure.

Nach 18 h Reaktionszeit erhält man das Bis(mesitylen)iodoniumtriflat **107** als orangebraunen Feststoff (1.55 g, 3.01 mmol, 33.3 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[61]

6.2.7.4 Synthese von Bis(*p*-fluorophenyl)iodoniumtriflat **108**



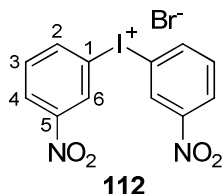
JF-AR-04

Die Darstellung von Bis(*p*-fluorophenyl)iodoniumtriflat **108** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.2.7.1 mit 2.30 g (9.06 mmol, 1.0 Äq.) Iod, 5.47 g (31.72 mmol, 3.5 Äq.) *m*-Chlorperbenzoesäure, 8.54 mL (90.62 mmol, 10.0 Äq.) Fluorbenzol und 3.07 mL (34.71 mmol, 3.8 Äq.) Trifluormethansulfonsäure.

Nach 15 h Reaktionszeit erhält man das Bis(*p*-fluorophenyl)iodoniumtriflat **108** als braunen Feststoff (1.74 g, 3.73 mmol, 41.2 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[61]

6.2.7.5 Synthese von Bis(*m*-nitrophenyl)iodoniumbromid **112**



JF-AR-08

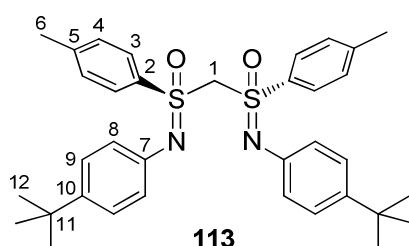
Nach einer Literaturvorschrift^[62] werden 6.41 g (52.03 mmol, 2.6 Äq.) Nitrobenzol in 40 ml konz. Schwefelsäure gelöst und auf 55 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden innerhalb 1.5 h 4.28 g (20.01 mmol, 1.0 Äq.) Natriumperiodat zugegeben. Nach weiteren 3 h wird die Reaktionsmischung unter Rühren auf 600 g Eis gegeben. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat viermal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Zur wässrigen Phase wird unter starkem Rühren eine Lösung aus 4.00 g (33.62 mmol, 1.68 Äq.) Kaliumbromid und 40 ml Wasser schnell hinzugegeben. Die grüne Suspension wird 1 h gerührt, dann der Feststoff abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen.

Nach Trocknen am Rotationsverdampfer wird das Bis(*m*-nitrophenyl)iodoniumbromid **112** als gelber Festkörper erhalten (5.29 g). Mit einem Wassergehalt von etwa 14.4 % laut $^1\text{H-NMR}$ ergibt sich eine extrapolierte Ausbeute von 4.53 g (10.04 mmol, 50.2 %).

$^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 299.9 MHz): $\delta = 9.240$ ("t", 6- H_2), 8.705 (d, 2- H_2), 8.431 (d, 4- H_2), 7.799 ("t", 3- H_2) ppm.

$^3J_{2,3} = ^3J_{2,4} = 8.1$ Hz, $^5J_{2,6} = ^5J_{4,6} = 1.9$ Hz.

6.2.8 Synthese von Bi(SON-*t*-Butylphenyl) **113**



JF-553

70 mg (0.22 mmol, 1.0 Äq.) Bi(SON-H) **69** werden in einen Rundkolben vorgelegt und in 3 mL DCM gelöst. Dann werden 3.1 mg (0.02 mmol, 0.1 Äq.) Kupfer(I)-Bromid, 471 mg (0.87 mmol, 4.0 Äq.) Bis(*p-t*-butylphenyl)iodoniumtriflat **106** und 0.09 mL (0.87 mmol, 4.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin zugegeben. Die hellgrüne Lösung bei RT gerührt.

Nach 24 h wird die Reaktionsmischung mit DCM über Celite gespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:DCM = 1:2) erhält man das Bis(sulfoximin) **113** als farblosen Festkörper (88 mg, 0.15 mmol, 69.1 %).

$R_f = 0.13$ (DCM:PE = 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500.1 MHz): $\delta = 7.900$ (d, 3- H_4), 7.307 (d, 4- H_4), 7.121 (d, 9- H_4), 6.824 (d, 8- H_4), 4.939 (s, 1- H_2), 2.459 (s, 6- H_6), 1.265 (s, 12- H_{18}) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.3$ Hz, $^3J_{8,9} = 8.5$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 145.44$ (10- C_2), 145.02 (5- C_2), 141.19 (7- C_2), 135.11 (2- C_2), 130.03 (3,4- C_8), 126.29 (9- C_4), 123.25 (8- C_4), 69.89 (1- C), 34.45 (11- C_2), 31.77 (12- C_6), 22.02 (6- C_2) ppm.

Schmelzpunkt: 216 °C

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -43.5$ ($c = 1.00$, DCM)

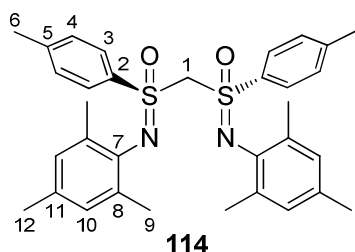
IR (KBr): $\nu = 3444.6$, 2964.4 (s, C-H), 1634.1 (m, C=C), 1511.2 (s, C=C), 1315.9, 1298.2 (s, S=O, C-N), 1103.2 (m, N=S=O), 837.9 (s, C=C) cm^{-1} .

ESI-MS m/z (%): 587.3 (7, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 609.3 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 625.2 (46, $[\text{M}+\text{K}]^+$).

Elementaranalyse: $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (586.86 g/mol)

berechnet [%]	C: 71.63	H: 7.21	N: 4.77
gefunden [%]	C: 71.67	H: 7.214	N: 4.729

6.2.9 Synthese von Bi(SON-Mesityl) 114



JF-537

In einem Rundkolben werden 70 mg (0.22 mmol, 1.0 Äq.) Bi(SON-H) **69** vorgelegt und in 3 mL Chloroform gelöst. Dann werden 0.11 mL (0.98 mmol, 4.5 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin, 3.1 mg (0.02 mmol, 0.1 Äq.) Kupfer(I)-bromid und 447 mg (0.87 mmol, 4.0 Äq.) Bis(mesitylen)iodoniumtriflat **107** zugegeben und die braune Lösung zum Rückfluss erhitzt.

Nach 13 h wird die Reaktionsmischung mit DCM über Celite gespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:DCM = 1:2 und 1:5) erhält man das Bis(sulfoximin) **114** als hellbraunen Festkörper (75 mg, 0.13 mmol, 61.8 %).

$R_F = 0.41$ (DCM:PE = 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500.1 MHz): $\delta = 7.878$ (d, 3- H_4), 7.294 (d, 4- H_4), 6.794 (s, 10- H_4), 4.569 (s, 1- H_2), 2.453 (s, 6- H_6), 2.250 (s, 12- H_6), 2.130 (s, 9- H_{12}) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.3$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 144.79$ (5- C_2), 137.30 (7- C_2), 136.11 (2- C_2), 133.89 (8- C_4), 133.11 (11- C_2), 129.84 (3- C_4), 129.70 (4- C_4), 129.47 (10- C_4), 68.06 (1- C), 21.95 (6- C_2), 21.03 (12- C_2), 20.06 (9- C_4) ppm.

Schmelzpunkt: 72 °C

$[\alpha]_D^{20} = -111.0$ ($c = 1.00$, DCM)

IR (KBr): $\nu = 3446.2$, 2917.9 (m, C-H), 1596.3 (m, C=C), 1477.4 (s, C=C), 1315.1, 1271.3, 1206.3 (s, S=O, C-N), 1162.1, 1101.0 (m, N=S=O), 1030.6, 1010.6, 825.6, 722.3 (s, C=C) cm^{-1} .

EI-MS m/z (%): 558 (8, $[\text{M}]^+$), 425 (28, $[\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}_2]^+$), 147 (100, $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}]^+$), 134 (28, $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}]^+$).

EI-HRMS m/z ($\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$):

berechnet 558.2375

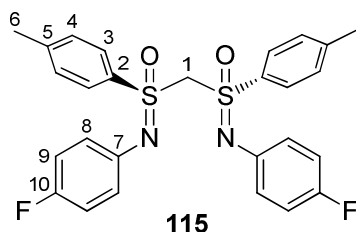
gefunden 558.2367 \pm 0.0008

Elementaranalyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (558.81 g/mol)

berechnet [%] C: 70.93 H: 6.85 N: 5.01

gefunden [%] C: 70.54 H: 6.820 N: 4.644

6.2.10 Synthese von Bi(SON-*p*-Fluorophenyl) 115



JF-545

In einen Kolben werden 70 mg (0.22 mmol, 1.0 Äq.) Bi(SON-H) **69** vorgelegt und in 5 mL Dichlormethan gelöst. Dann werden 3.1 mg (0.02 mmol, 0.1 Äq.) Kupfer(I)-bromid, 405 mg (0.87 mmol, 4.0 Äq.) Bis(*p*-fluorophenyl)iodoniumtriflat **108** und zuletzt 0.09 mL (0.87 mmol, 4.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin zugegeben und bei RT gerührt.

Nach 33 h wird die Reaktionsmischung mit DCM über Celite gespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:DCM = 1:2) erhält man das Bis(sulfoximin) **115** als hellbraunen Festkörper (50 mg, 0.10 mmol, 45.1 %).

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose, kristalline Plättchen werden durch langsames Abdampfen einer Lösung von **115** in Essigsäureethylester erhalten.

$$R_f = 0.16 \text{ (DCM:PE = 2:1)}$$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500.1 MHz): $\delta = 7.837$ (d, 3- H_4), 7.302 (d, 4- H_4), 6.868-6.775 (m, 8,9- H_8), 4.878 (s, 1- H_2), 2.450 (s, 6- H_6) ppm.

$$^3J_{3,4} = 8.3 \text{ Hz.}$$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 159.16$ (10- C_2), 145.47 (5- C_2), 139.84 (7- C_2), 134.44 (2- C_2), 130.16 (4- C_4), 130.01 (3- C_4), 125.02 (8- C_4), 116.07 (9- C_4), 70.10 (1- C), 22.01 (6- C_2) ppm.

$$^1J_{\text{C,F}} = 241.3 \text{ Hz, } ^2J_{\text{C,F}} = 22.3 \text{ Hz, } ^3J_{\text{C,F}} = 7.9 \text{ Hz.}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -29.4 \text{ (c = 1.00, DCM)}$$

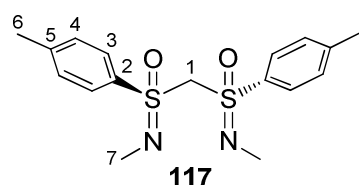
IR (KBr): $\nu = 3445.4, 2899.7$ (w, C-H), 1597.2 (w, C=C), 1500.3 (s, C=C), $1295.9, 1214.2$ (m, s, S=O, C-N, C-F), 1107.5 (m, N=S=O), $1012.0, 841.8, 735.2$ (s, C=C) cm^{-1} .

ESI-MS m/z (%): 533.1 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 549.1 (13, $[\text{M}+\text{K}]^+$).

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{S}_2$ (510.63 g/mol)

berechnet [%]	C: 63.51	H: 4.74	N: 5.49
gefunden [%]	C: 63.51	H: 4.786	N: 5.414

6.2.11 Synthese von Bi(SON-Me) 117



JF-190

In einen ausgeheizten Schlenk Kolben werden unter Argon 80 mg (0.25 mmol, 1.0 Äq.) Bi(SON-H) **69** in 2 mL abs. DCM vorgelegt und 95 mg (0.65 mmol, 2.6 Äq.) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zugegeben. Die farblose Suspension wird über Nacht bei RT gerührt und anschließend werden 0.16 mL (1.49 mmol, 6.0 Äq.) *N,N*-Dimethylethylamin zugegeben.

Nach weiteren 8 h Rühren bei RT wird die klare Lösung mit DCM über Celite gespült und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:EE = 3:2 mit 3 % *N,N*-Dimethylethylamin) erhält man das Bis(sulfoximin) **117** als farbloses Öl (43 mg, 0.12 mmol, 49.5 %).

$R_f = 0.24$ (PE:EE = 1:10 mit einigen Tropfen Ammoniak 25% in Wasser)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500.1 MHz): $\delta = 7.837$ (d, 3- H_4), 7.302 (d, 4- H_4), 4.878 (s, 1- H_2), 2.674 (s, 7- H_6), 2.450 (s, 6- H_6) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.3$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125.8 MHz): $\delta = 145.47$ (5- C_2), 139.84 (7- C_2), 134.44 (2- C_2), 130.16 (4- C_4), 130.01 (3- C_4), 70.10 (1-C), 22.01 (6- C_2) ppm.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -36.5$ ($c = 1.02$, DCM)

IR (KBr): $\nu = 3443.5$ (m, C-H), 2922.0 (s, C-H), 1596.9 (m, C=C), 1347.2, 1259.8 (w, s, S=O, C-N), 1197.6, 1153.0 (m, N=S=O), 1078.6, 857.7, 812.0, 765.7 (m, C=C) cm^{-1} .

ESI-MS m/z (%): 723.3 (89, $[\text{2M}+\text{Na}]^+$), 373.1 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

EI-MS m/z (%): 259 (45, $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2]^+$), 183 (15, $[\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NOS}]^+$), 168 (10, $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NOS}]^+$), 154 (100, $[\text{C}_7\text{H}_8\text{NOS}]^+$).

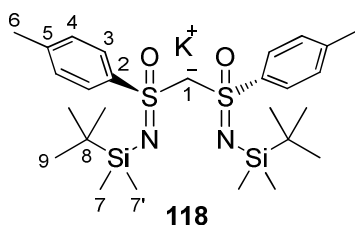
EI-HRMS m/z ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$):

berechnet	259.0576
gefunden	259.0549 ± 0.0027

EI-HRMS m/z ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NOS}$):

berechnet	168.0484
gefunden	168.0514 ± 0.003

6.3 Synthese des Kaliumsalzes 118



JF-369

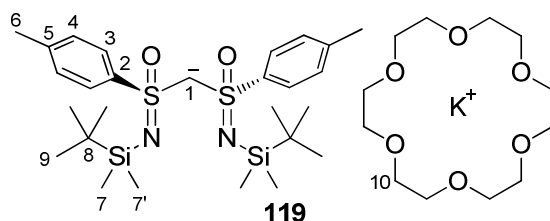
In der Glovebox werden in einen Spitzkolben 60 mg (0.11 mmol, 1.0 Äq.) Bi(SON-TBS) **94** und 4.4 mg (0.11 mmol, 1.0 Äq.) Kaliumhydrid eingewogen. Dann werden 0.8 mL Benzol- D_6 zugegeben, der Rundkolben mit einem Septum verschlossen und 5 h gerührt. Die klare, farblose Lösung wird in ein NMR-Röhrchen umgefüllt.

¹H-NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): δ = 7.873 (s, br, 3-H₄), 6.914 (s, br, 4-H₄), 4.085 (s, br, 1-H), 2.051 (s, br, 6-H₆), 1.033 (s, br, 9-H₁₈), 0.178 (s, br, 7-H₆), 0.076 (s, br, 7'-H₆) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 125.8 MHz): δ = 150.32 (2-C₂), 140.23 (5-C₂), 129.53 (4-C₄), 127.13 (3-C₄), 70.30 (1-C), 27.30 (9-C₆), 21.72 (6-C₂), 19.28 (8-C₂), -0.95 (7'-C₄), -1.52 (7-C₄) ppm.

¹⁵N-NMR (C₆D₆, 50.7 MHz): δ = -283.78 ppm.

6.4 Synthese des Kaliumsalzes **119** mit 18-Krone-6



JF-371

Der hygroskopische Kronether 18-K-6 wird zunächst aus Acetonitril umkristallisiert und die Kristalle im Ölpumpenvakuum bei 150 – 180 °C sublimiert.

In der Glovebox werden in einen Spitzkolben 35 mg (0.13 mmol, 1.2 Äq.) 18-Krone-6 eingewogen und in 0.8 mL Benzol-D₆ gelöst. Dann werden einige Perlen Molekularsieb 3 Å hinzugegeben und 6 Tage bei RT gerührt, bevor 60 mg (0.11 mmol, 1.0 Äq.) Bi(SON-TBS) **94** und 4.4 mg (0.11 mmol, 1.0 Äq.) Kaliumhydrid addiert werden. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und die Suspension 6 h gerührt. Die entstandene klare, farblose Lösung mit einer Spritze in ein NMR-Röhrchen dekantiert. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose, prismenförmige Kristalle werden durch langsames Abdampfen einer Lösung von **119** in Benzol-D₆ erhalten.

¹H-NMR (C₆D₆, 500.1 MHz): δ = 8.528 (d, 3-H₄), 7.020 (d, 4-H₄), 4.073 (s, 1-H), 3.158 (s, br, 10-H₂₄), 2.146 (s, 6-H₆), 1.254 (s, 9-H₁₈), 0.420 (s, 7-H₆), 0.342 (s, 7'-H₆) ppm.

³J_{3,4} = 8.0 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 155.00$ (2- C_2), 137.73 (5- C_2), 128.51 (4- C_4), 127.16 (3- C_4), 70.66 (1- C), 69.08 (10- C_{12}), 27.74 (9- C_6), 21.76 (6- C_2), 19.66 (8- C_2), -0.86 (7'- C_4), -1.01 (7- C_4) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 50.7 MHz): $\delta = -282.60$ ppm.

6.5 Synthese der Seltenerdmetall-Precursor $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

6.5.1 Synthese der wasserfreien Seltenerdmetallchloride

6.5.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Nach einer Literaturvorschrift^[29] wird das Seltenerdmetall(III)-oxid in einer Kristallierschale vorgelegt und wenn nötig unter Erwärmen in konzentrierter Salzsäure (37 % in Wasser) gelöst. Die klare, farblose Lösung wird im Abzug zur Trockene eingedampft. Der farblose Rückstand $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wird vorsichtig unter Rühren in Thionylchlorid suspendiert und die Suspension bis zum Ende der Gasentwicklung zum Sieden erhitzt.

Das überschüssige Thionylchlorid wird mit einer Spritze dekantiert oder im Hochvakuum entfernt. Die Produkte werden ebenfalls im Hochvakuum getrocknet und ohne Reinigung verwendet.

6.5.1.2 Synthese von YCl_3 **120**

JF-203

Die Darstellung von Yttrium(III)-chlorid **120** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.5.1.1 mit 20.03 g (88.69 mmol, 1.0 Äq.) Yttrium(III)-oxid, 300 mL (3.60 mol, 30.3 Äq.) konz. Salzsäure und 225 mL (3.03 mol, 34.1 Äq.) Thionylchlorid.

Nach 4 Tagen Reaktionszeit wird das überschüssige Thionylchlorid im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt **120** wird als farbloser Festkörper erhalten (28.46 g, 145.75 mmol, 82.2 %).

6.5.1.3 Synthese von ScCl_3 **121**

JF-372

Die Darstellung von Scandium(III)-chlorid **121** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.5.1.1 mit 5.00 g (36.26 mmol, 1.0 Äq.) Scandium(III)-oxid, 150 mL (1.81 mol, 50.0 Äq.) konz. Salzsäure und 100 mL (1.34 mol, 37.1 Äq.) Thionylchlorid. Nach 24 h Reaktionszeit wird das überschüssige Thionylchlorid mit einer Spritze dekantiert und die Reste im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt **121** wird nach Gefriertrocknung unter Zusatz von Benzol als hellgrauer Festkörper erhalten (8.59 g, 56.76 mmol, 78.3 %).

6.5.1.4 Synthese von LaCl_3 **122**

JF-207

Die Darstellung von Lanthan(III)-chlorid **122** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.5.1.1 mit 23.59 g (72.41 mmol, 1.0 Äq.) Lanthan(III)-oxid, 100 mL (1.22 mol, 16.8 Äq.) konz. Salzsäure und 180 mL (2.42 mol, 33.4 Äq.) Thionylchlorid. Nach 24 h Reaktionszeit wird das überschüssige Thionylchlorid im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt **122** wird nach Gefriertrocknung unter Zusatz von Benzol als farbloser Festkörper erhalten (Ausbeute nicht bestimmt.).

6.5.1.5 Synthese von LuCl_3 **123**

JF-381

Die Darstellung von Lutetium(III)-chlorid **123** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.5.1.1 mit 5.00 g (12.56 mmol, 1.0 Äq.) Lutetium(III)-oxid, 130 mL (1.57 mol, 125 Äq.) konz. Salzsäure und 50 mL (0.67 mol, 53.5 Äq.) Thionylchlorid. Nach 24 h Reaktionszeit wird das überschüssige Thionylchlorid mit einer Spritze dekantiert, der Rückstand mit abs. *n*-Hexan gewaschen, dieses ebenfalls mit einer Spritze dekantiert und die Reste im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt **123** wird nach Gefriertrocknung unter Zusatz von Benzol als hellgrauer Festkörper erhalten (6.92 g, 24.60 mmol, 97.9 %).

6.5.2 Synthese der Seltenerdmetall-Precursor $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

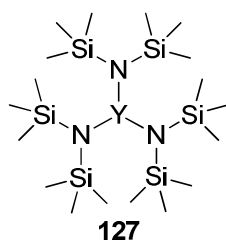
6.5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^[66] werden das Seltenerdmetall(III)-chlorid und LiHMDS **124** oder KHMDS **126** in der Glovebox eingewogen. Dann wird ausgeschleust, unter Argon abs. Toluol hinzugegeben und für die angegebene Zeit auf 90 °C erhitzt.

Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand unter starkem Rühren mit abs. *n*-Hexan extrahiert. Die Suspension wird über eine Schlenkfritte filtriert und das Filtrat ebenfalls im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt.

Das Rohprodukt wird aus abs. *n*-Hexan umkristallisiert und/oder sublimiert.

6.5.2.2 Synthese von $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127**



JF-229

Die Darstellung von $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.5.2.1 mit 3.32 g (17.0 mmol, 1.0 Äq.) Yttrium(III)-chlorid **120** und 9.84 g (49.3 mmol, 2.9 Äq.) KHMDS **126** in 100 mL Toluol.

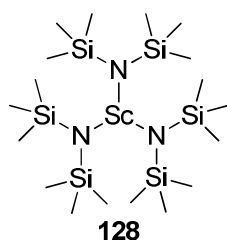
Nach 41 h Reaktionszeit wird das Produkt **127** als hellbrauner Festkörper erhalten (8.69 g, 15.3 mmol, 89.7 %), das vor Verwendung in kleinen Mengen sublimiert wird (< 1 g; 105-130 °C, $1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

¹H-NMR (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 0.288$ ppm.

¹⁵N-NMR (C_6D_6 , 50.7 MHz): $\delta = -240.42$ ppm.

⁸⁹Y-NMR (C_6D_6 , 24.5 MHz): $\delta = 577.25$ ppm.

6.5.2.3 Synthese von Sc[N(SiMe₃)₂]₃ **128**



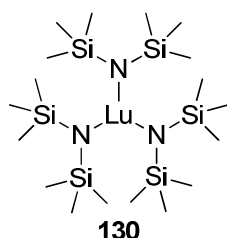
JF-388

Die Darstellung von Sc[N(SiMe₃)₂]₃ **128** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.5.2.1 mit 344 mg (2.27 mmol, 1.0 Äq.) Scandium(III)-chlorid **121** und 1.14 g (6.81 mmol, 3.0 Äq.) LiHMDS **124** in 15 mL Toluol.

Nach 3 d Reaktionszeit wird das Rohprodukt **128** als Gemisch mit LiHMDS **124** und HMDS **131** erhalten. Gemeinsam mit einem vergleichbaren Gemisch (JF-380) wird dieses aus abs. *n*-Hexan umkristallisiert und anschließend sublimiert (100-135 °C, 1·10⁻² mbar). Insgesamt werden 289 mg eines farblosen Festkörpers isoliert (Extrapoliert für JF-388: 32 mg, 0.06 mmol, 2.7 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[95]

6.5.2.4 Synthese von Lu[N(SiMe₃)₂]₃ **130**



JF-433

Die Darstellung von Lu[N(SiMe₃)₂]₃ **130** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.5.2.1 mit 478 mg (1.70 mmol, 1.0 Äq.) Lutetium(III)-chlorid **123** und 983 mg (4.93 mmol, 2.9 Äq.) KHMDS **126** in 15 mL Toluol.

Nach 6 d Reaktionszeit bei RT in der Glovebox und 24 h bei 90 °C außerhalb unter Argon wird das Rohprodukt **130** isoliert und aus abs. *n*-Hexan umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadeln sind lediglich leicht mit HMDS **131** (4 %) und Toluol (3 %) verunreinigt und somit verwendbar (518 mg, 0.79 mmol, 46.4 %).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[29]

6.6 Synthese der Seltenerdmetallkomplexe mit den neuen Bis(sulfoximin)en als Liganden

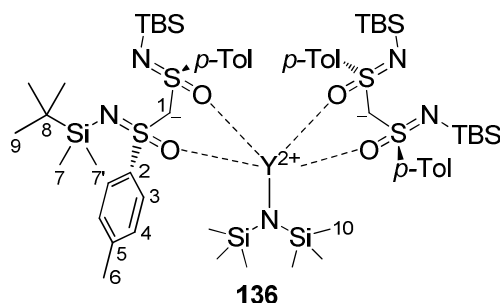
6.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In der Glovebox werden der Precursor $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und 1-3 Äquivalente des Liganden in einen Schlenkkolben eingewogen und in etwa 40 mL/mmol Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei RT gerührt, der Kolben anschließend ausgeschleust, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und wieder eingeschleust. Der Rückstand wird in Benzol- D_6 aufgenommen und charakterisiert oder als Katalysator verwendet.

6.6.2 Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** und $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94**

JF-340

Die Reaktion von 25 mg (44 μmol , 1.0 Äq.) $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** mit 48 mg (88 μmol , 2.0 Äq.) $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94** nach 6.6.1 ergibt den 2:1-Komplex **136** und den 3:1-Komplex **135** im Verhältnis von etwa 1.00:1.11.



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.090$ (d, 3- H_8), 6.989 (d, 4- H_8), 3.997 (s, 1- H_2), 2.012 (s, 6- H_{12}), 0.990 (s, 9- H_{36}), 0.418 (s, 10- H_{18}), 0.073 (s, 7- H_{12}), 0.018 (s, 7'- H_{12}) ppm.

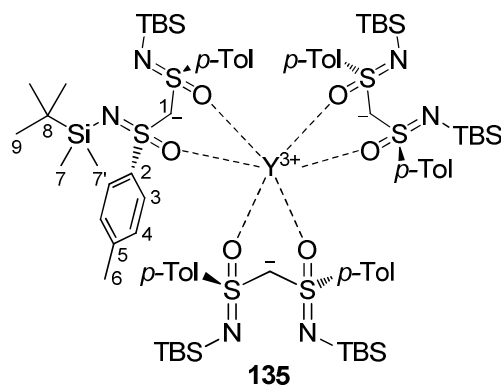
$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 148.98$ (2- C_4), 141.61 (5- C_4), 130.06 (4- C_8), 126.56 (3- C_8), 65.97 (1- C_2), 26.99 (9- C_{12}), 21.68 (6- C_4), 19.04 (8- C_4), 5.18 (10- C_6), -1.70 (7- C_4), -2.03 (7'- C_4) ppm.

$^1J_{1-\text{C,H}} = 172.3$ Hz.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 50.7 MHz): $\delta = -240.74$ ($-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -275.04 ($-\text{N}=\text{S}-$) ppm.

$^{89}\text{Y-NMR}$ (C_6D_6 , 24.5 MHz): $\delta = 289.08$ ppm.



(JF-521: Isoliert durch Reaktion von 29 mg (50 μmol , 1.0 $\text{\AA}\text{q.}$) $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** mit 83 mg (150 μmol , 3.0 $\text{\AA}\text{q.}$) $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94** nach 6.6.1.)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.081$ (d, 3- H_4), 6.838 (d, 4- H_4), 4.201 (s, 1-H), 2.016 (s, 6- H_6), 1.019 (s, 9- H_{18}), 0.188 (s, 7- H_6), 0.040 (s, 7'- H_6) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 148.03$ (2- C_2), 140.88 (5- C_2), 129.61 (4- C_4), 127.02 (3- C_4), 68.17 (1-C), 27.14 (9- C_6), 21.76 (6- C_2), 19.06 (8- C_2), -1.98 (7- C_2), -1.29 (7'- C_2) ppm.

$^1J_{1-\text{C,H}} = 172.5$ Hz.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 50.7 MHz): $\delta = -277.48$ ppm.

$^{89}\text{Y-NMR}$ (C_6D_6 , 24.5 MHz): $\delta = 82.66$ ppm.

6.6.3 Job-Plot

JF-570

In der Glovebox werden in zwei Spitzkolben die folgenden Mengen $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** bzw. $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94** exakt eingewogen und in jeweils 2.60 mL Benzol- D_6 gelöst.

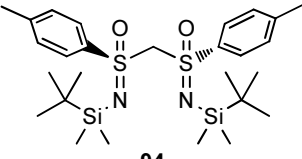
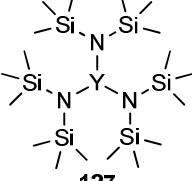
Lösung 1: 82.2 mg (0.149 mmol) $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94**

Lösung 2: 85.0 mg (0.149 mmol) $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127**

Nach Tabelle 6-1 werden die angegebenen Volumina der beiden Lösungen in die NMR-Röhrchen 1 – 8 gefüllt.

Dann werden die Proben ausgeschleust und von jeder ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen.

Tabelle 6-1: Zusammensetzung der Lösungen für den Job-Plot.

Röhrchen-Nr.	Zusammensetzung	
	Lösung 1	Lösung 2
	 94	 127
Röhrchen-Nr.	Lösung 1	Lösung 2
1	0.6	0
2	0.5	0.1
3	0.45	0.15
4	0.4	0.2
5	0.3	0.3
6	0.2	0.4
7	0.1	0.5
8	0	0.6

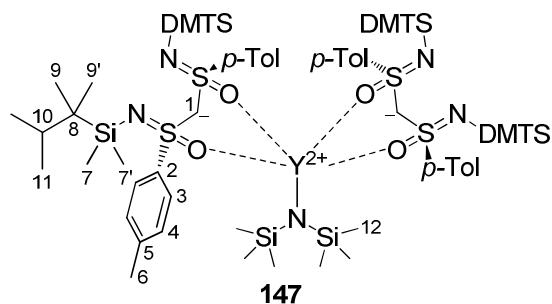
Die Röhrchen 2-7 werden im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit, in die Glovebox eingeschleust und erneut in jeweils 0.6 mL Benzol- D_6 gelöst.

Dann werden die Proben ausgeschleust und wiederum ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Die Bedingungen dieses zweiten Versuchs entsprechen denen der Synthese von Komplexen zur Charakterisierung und Anwendung als Katalysatoren nach 6.6.1 und wurden nach Umrechnung und Auftragung (Kapitel 0) für die Berechnung des Job-Plots verwendet.

6.6.4 Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** und $\text{Bi}(\text{SON-DMTS})$ **95**

JF-490

Die Reaktion von 43 mg (75 μmol , 1.0 Äq.) $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** mit 91 mg (150 μmol , 1.0 Äq.) $\text{Bi}(\text{SON-DMTS})$ **95** nach 6.6.1 ergibt den 2:1-Komplex **147** und den 3:1-Komplex **148** im Verhältnis von etwa 1.00:0.85.



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.068$ (d, 3- H_8), 6.999 (d, 4- H_8), 4.011 (s, 1- H_2), 2.035 (s, 6- H_{12}), 1.821-1.725 (m, 10- H_4), 0.975 (d, 11- H_{24}), 0.942 (s, 9- H_{12}), 0.932 (s, 9'- H_{12}), 0.392 (s, 7- H_{12}), 0.283 (s, 12- H_{18}), 0.152 (s, 7'- H_{12}) ppm.

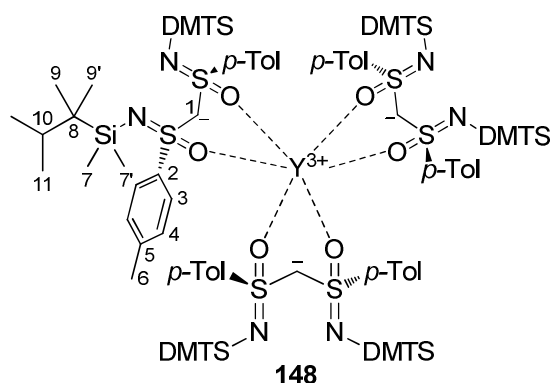
$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz, $^3J_{10,11} = 6.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 149.50$ (2- C_4), 141.36 (5- C_4), 130.05 (4- C_8), 126.25 (3- C_8), 65.31 (1- C_2), 35.09 (10- C_4), 25.57 (8- C_4), 21.65 (9- C_4), 21.68 (9'- C_4), 21.35 (6- C_4), 19.65 (11- C_8), 4.96 (7- C_4), 0.84 (12- C_6), 0.33 (7'- C_4) ppm.

$^1J_{1-\text{C,H}} = 173.4$ Hz.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 30.4 MHz): $\delta = -242.98$ ($-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -277.44, -278.20 ($-\text{N}=\text{S}-$) ppm.

$^{89}\text{Y-NMR}$ (C_6D_6 , 24.5 MHz): $\delta = 286.22$ ppm.



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.068$ (d, 3- H_4), 6.870 (d, 4- H_4), 4.277 (s, 1- H), 2.044 (s, 6- H_6), 1.821-1.725 (m, 10- H_2), 0.975 (d, 11- H_{12}), 0.969 (s, 9- H_6), 0.950 (s, 9'- H_6), 0.283 (s, 7- H_6), 0.065 (s, 7'- H_6) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz, $^3J_{10,11} = 6.8$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 148.34$ (2- C_2), 140.70 (5- C_2), 129.63 (4- C_4), 126.77 (3- C_4), 67.53 (1- C), 34.98 (10- C_2), 25.57 (8- C_2), 21.81 (9- C_2), 21.65 (9'- C_2), 21.40 (6- C_2), 19.79 (11- C_4), 5.13 (7- C_2), 1.54 (7'- C_2) ppm.

$^1J_{1-\text{C,H}} = 173.2$ Hz.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 50.7 MHz): $\delta = -273.13, -274.27$ ppm.

$^{89}\text{Y-NMR}$ (C_6D_6 , 24.5 MHz): $\delta = 80.05$ ppm.

6.6.5 Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** und $\text{Bi}(\text{SON-Ph})$ **101**

Die Reaktion von $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** mit einem oder zwei Äquivalenten $\text{Bi}(\text{SON-Ph})$ **101** nach 6.6.1 ergibt wegen vieler breiter Signale keine auswertbaren NMR-Spektren.

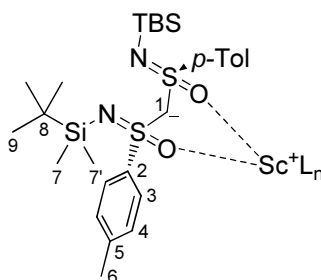
6.6.6 Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** und $\text{Bi}(\text{SON-ValOTBS})$ **150**

Die Reaktion von $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **127** mit einem oder zwei Äquivalenten $\text{Bi}(\text{SON-ValOTBS})$ **150** nach 6.6.1 ergibt wegen vieler breiter Signale keine auswertbaren NMR-Spektren.

6.6.7 Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **128** und $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94**

JF-496

Die Reaktion von 39 mg (75 μmol , 1.0 Äq.) $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **128** mit 41 mg (75 μmol , 1.0 Äq.) $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94** nach 6.6.1 ergibt ein Gemisch aus Ligand **94** und zwei neuen Komplexen im Verhältnis 8.51:1.00:1.10.



Komplex der Intensität 1.10

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.116$ (d, 3- H_4), 7.038 (d, 4- H_4), 3.914 (s, 1-H), 2.031 (s, 6- H_6), 1.010 (s, 9- H_{18}), 0.398 (s, 7- H_6), 0.070 (s, 7'- H_6) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz.

Komplex der Intensität 1.00

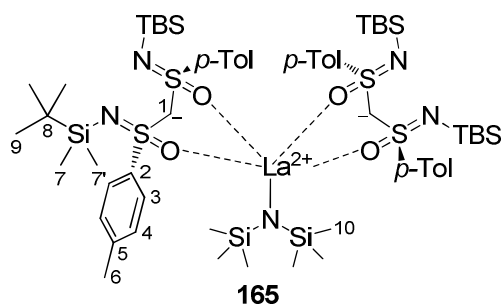
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.116$ (d, 3- H_4), 7.038 (d, 4- H_4), 3.961 (s, 1-H), 1.997 (s, 6- H_6), 1.010 (s, 9- H_{18}), 0.163 (s, 7- H_6), -0.007 (s, 7'- H_6) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz.

6.6.8 Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **129** und $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94**

JF-546

Die Reaktion von 47 mg (75 μmol , 1.0 Äq.) $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **129** mit 83 mg (150 μmol , 2.0 Äq.) $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94** nach 6.6.1 ergibt den 2:1-Komplex **136** und den 3:1-Komplex **135** im Verhältnis von etwa 1.00:0.97.



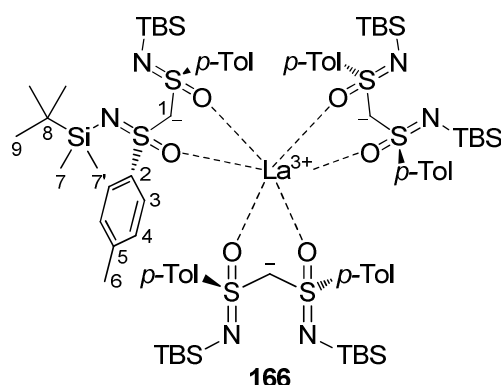
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.054$ (d, 3- H_8), 6.991 (d, 4- H_8), 4.002 (s, 1- H_2), 2.015 (s, 6- H_{12}), 0.983 (s, 9- H_{36}), 0.426 (s, 10- H_{18}), 0.083 (s, 7- H_{12}), 0.050 (s, 7'- H_{12}) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 148.74$ (2- C_4), 141.71 (5- C_4), 130.08 (4- C_8), 126.64 (3- C_8), 66.37 (1- C_2), 27.04 (9- C_{12}), 21.68 (6- C_4), 19.05 (8- C_4), 4.44 (10- C_6), -1.63 (7- C_4), -1.90 (7'- C_4) ppm.

$^1J_{1-\text{C,H}} = 289.3$ Hz.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 30.4 MHz): $\delta = -202.63$ ($-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -279.55 ($-\text{N}=\text{S}-$) ppm.



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.024$ (d, 3- H_4), 6.989 (d, 4- H_4), 3.855 (s, 1-H), 2.050 (s, 6- H_6), 1.022 (s, 9- H_{18}), 0.167 (s, 7- H_6), 0.078 (s, 7'- H_6) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 148.19$ (2- C_2), 141.27 (5- C_2), 129.59 (4- C_4), 127.52 (3- C_4), 66.96 (1-C), 27.24 (9- C_6), 21.80 (6- C_2), 19.12 (8- C_2), -1.35 (7- C_2), -1.85 (7'- C_2) ppm.

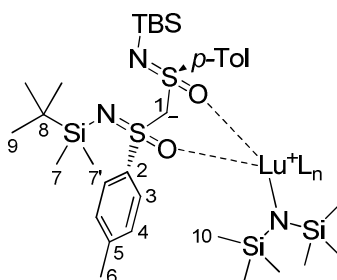
$^1J_{1-\text{C,H}} = 285.9$ Hz.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 50.7 MHz): $\delta = -280.92$ ppm.

6.6.9 Synthese und Charakterisierung von Komplexen bestehend aus $\text{Lu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **130** und $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94**

JF-449

Die Reaktion von 78 mg (118 μmol , 1.05 Äq.) $\text{Lu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ **130** mit 124 mg (225 μmol , 2.0 Äq.) $\text{Bi}(\text{SON-TBS})$ **94** nach 6.6.1 ergibt ein Gemisch aus Ligand **94** und zwei neuen Komplexen im Verhältnis 0.49:1.00:3.83.



Komplex der Intensität 3.83

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.085$ (d, 3- H_4), 6.994 (d, 4- H_4), 3.951 (s, 1-H), 2.023 (s, 6- H_6), 0.976 (s, 9- H_{18}), 0.411 (s, 10- H_{18}), 0.056 (s, 7- H_6), -0.004 (s, 7'- H_6) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.0$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 149.02$ (2- C_2), 141.62 (5- C_2), 130.07 (4- C_4), 126.60 (3- C_4), 65.80 (1-C), 27.00 (9- C_6), 21.69 (6- C_2), 19.05 (8- C_2), 5.52 (10- C_6), -1.71 (7- C_2), -2.05 (7'- C_2) ppm.

$^1J_{1-\text{C,H}} = 173.4$ Hz.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 30.4 MHz): $\delta = -250.93$ (- $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), -276.90 (- $\text{N}=\text{S}$ -) ppm.

Komplex der Intensität 1.00

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 8.081$ (d, 3- H_4), 6.838 (d, 4- H_4), 4.201 (s, 1-H), 2.016 (s, 6- H_6), 1.019 (s, 9- H_{18}), 0.188 (s, 7- H_6), 0.040 (s, 7'- H_6) ppm.

$^3J_{3,4} = 8.2$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 125.8 MHz): $\delta = 148.07$ (2- C_2), 140.86 (5- C_2), 129.58 (4- C_4), 127.03 (3- C_4), 68.03 (1-C), 27.18 (9- C_6), 21.79 (6- C_2), 19.09 (8- C_2), -1.16 (7- C_2), -1.97 (7'- C_2) ppm.

$^1J_{1-\text{C,H}} = 172.7$ Hz.

$^{15}\text{N-NMR}$ (C_6D_6 , 30.4 MHz): $\delta = -279.64$ ppm.

6.7 Synthese der Aminoolefine 89 für die intramolekulare Hydroaminierung

6.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Nitrile

In Anlehnung an Literaturvorschriften^[80] werden 1.2 Äq. Diisoprylamin in 2 mL/mmol abs. THF gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden langsam 1.2 Äq. *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) zugetropft und anschließend 1-1.5 h bei 0 °C gerührt. Dann werden 1.0 Äq. des Nitrils zugegeben. Nach weiteren

1-1.5 h Rühren bei 0 °C werden 1.2 Äq. des Elektrophils in 0.4 mL/mmol abs. THF zugegeben und über Nacht gerührt.

Am nächsten Tag wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

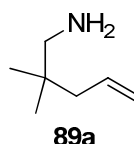
6.7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Aminoolefine aus den Nitrilen

Das aus 6.7.1 erhaltene Nitril wird ohne weitere Reinigung zum Amin reduziert. Dazu werden zunächst 1.3 – 2.0 Äq. Lithiumaluminiumhydrid in 0.9 mL/mmol Diethylether (frisch geöffneter Kanister) suspendiert und das Nitril (1.0 Äq., gelöst in 0.25 mL/mmol Diethylether) unter Eiskühlung zugetropft. Die erhaltene Suspension wird bis zum Ende der Reaktion bei RT oder unter Rückfluss gerührt.

Dann werden unter Eiskühlung pro Gramm eingesetztes LiAlH_4 1 mL Wasser, 1 mL 15 % NaOH in Wasser und weitere 3 mL Wasser über einen Tropftrichter zugegeben. Die Suspension wird 15-30 min bei RT gerührt, dann werden die Hydroxide abfiltriert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Die Rohprodukte werden durch Destillation, Kristallisation, Säulenchromatographie oder Aufarbeitung als HCl-Salze gereinigt.

6.7.3 Synthese von 1-Amino-2,2-dimethylpent-4-en 89a



JF-263

Die Darstellung des Nitrils erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.7.1 mit 20.4 mL (144 mmol, 1.2 Äq.) Diisopropylamin, 57.6 mL (144 mmol, 1.2 Äq.) *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan), 10.8 mL (120 mmol, 1.0 Äq.) Isobutyronitril und 12.5 mL (144 mmol, 1.2 Äq.) Allylbromid.

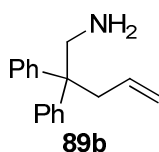
Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird das Isobutyronitril bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Innerhalb von 3 h erwärmt sich die Reaktionslösung auf $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis das Allylbromid bei -12 bis $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben wird.

JF-264

Die Reduktion des Nitrils aus JF-263 erfolgt nach 6.7.2 mit 9.11 g (240 mmol, 2.0 Äq.) LiAlH_4 . Nach 4 h Rückfluss und zusätzlichen 16 h Reaktionszeit bei RT wird das Rohprodukt isoliert: Die etherische Phase wird auf ca. 200 mL eingengt und mit 80 mL halbkonzentrierter Salzsäure in Wasser versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit 100 mL Diethylether versetzt. Dann wird der pH-Wert durch langsame Zugabe von etwa 60 mL Natronlauge (50 % in Wasser) basisch gestellt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit jeweils 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Um die Lösungsmittelreste komplett zu entfernen, wird das Produkt **89a** dreimal von CaH_2 abdestilliert (Siedepunkt $129\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die farblose Flüssigkeit wird in die Glovebox eingeschleust und dort über Molekularsieb 3 \AA (Perlen) gelagert (6.57 g, 58 mmol, 48.3 % über zwei Stufen).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[80b]

6.7.4 Synthese von 1-Amino-2,2-diphenylpent-4-en **89b**



JF-226

Die Darstellung des Nitrils erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.7.1 mit 20.4 mL (144 mmol, 1.2 Äq.) Diisopropylamin, 45.4 g (144 mmol, 1.2 Äq.) *n*-Butyllithium (3.17 mmol/g in *n*-Hexan), 23.2 g (120 mmol, 1.0 Äq.) Diphenylacetonitril und 12.5 mL (144 mmol, 1.2 Äq.) Allylbromid.

JF-228

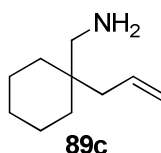
Die Reduktion des Nitrils aus JF-226 erfolgt nach 6.7.2 mit 9.11 g (240 mmol, 2.0 Äq.) LiAlH_4 . Nach 3 h Rückfluss und zusätzlichen 16 h Reaktionszeit bei RT wird das Produkt **89b** isoliert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent PE:EE = 2:1

mit 3 % *N,N*-Dimethylethylamin). Das erhaltene gelbliche Öl ist ausreichend rein und als Substrat für Hydroaminierungen verwendbar (20.0 g, 84 mmol, 70.0 % über zwei Stufen).

Da das Öl innerhalb von 2 Monaten in der Glovebox zu einem weichen Festkörper erstarrt, wird es erneut durch Destillation gereinigt (Siedepunkt 155 °C bei 2.9 mbar). Das farblose Öl wird ebenfalls in der Glovebox über Molekularsieb 3Å (Perlen) gelagert.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[80b]

6.7.5 Synthese von 1-(1-Allylcyclohexyl)methanamin **89c**



JF-243

Die Darstellung des Nitrils erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.7.1 mit 20.4 mL (144 mmol, 1.2 Äq.) Diisopropylamin, 45.4 g (144 mmol, 1.2 Äq.) *n*-Butyllithium (3.17 mmol/g in *n*-Hexan), 14.2 mL (120 mmol, 1.0 Äq.) Cyclohexancarbonitril und 12.5 mL (144 mmol, 1.2 Äq.) Allylbromid.

JF-245

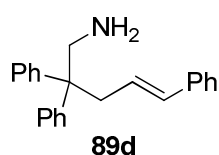
Die Reduktion des Nitrils aus JF-243 erfolgt nach 6.7.2 mit 9.11 g (240 mmol, 2.0 Äq.) LiAlH₄. Nach 3 h Rückfluss und zusätzlichen 16 h Reaktionszeit bei RT wird das Rohprodukt **89c** isoliert und durch Destillation gereinigt (Siedepunkt 60 °C bei 3.1 mbar).

Die erhaltenen 11.3 g einer farblosen Flüssigkeit werden in 100 mL Diethylether aufgenommen und mit 45 mL halbkonzentrierter Salzsäure in Wasser versetzt. Die farblosen Nadeln werden abfiltriert, mit jeweils 100 mL Diethylether und Wasser versetzt und der pH-Wert mit 10 mL Natronlauge (50 % in Wasser) so eingestellt, dass alles in Lösung geht. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird zweimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Da sich die Reinheit nicht verbessert hat, werden die 10.4 g eines gelblichen Öls über eine Kieselgelfritte gereinigt (Eluent PE:Ether = 1:0, 1:1 und 0:1 mit 0 bis 1.5 % *N,N*-Dimethylethylamin). Dabei werden 5.00 g (33 mmol, 27.2 % über zwei Stufen) eines gelblichen Öls erhalten, welches erneut durch Destillation gereinigt wird. Das weiterhin gelbliche Öl wird ebenfalls in der Glovebox über Molekularsieb 3Å (Perlen) gelagert.

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[80b]

6.7.6 Synthese von (*E*)-1-Amino-2,2,5-triphenylpent-4-en **89d**



JF-250

Die Darstellung des Nitrils erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.7.1 mit 10.2 mL (72.0 mmol, 1.2 Äq.) Diisopropylamin, 22.7 g (72.0 mmol, 1.2 Äq.) *n*-Butyllithium (3.17 mmol/g in *n*-Hexan), 11.6 g (60.0 mmol, 1.0 Äq.) Diphenylacetonitril und 14.2 g (72.0 mmol, 1.2 Äq.) (*E*)-Cinnamylbromid.

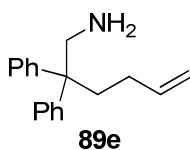
JF-251

Die Reduktion des Nitrils aus JF-250 erfolgt nach 6.7.2 mit 2.96 g (78.0 mmol, 1.3 Äq.) LiAlH₄. Nach 4 h Reaktionszeit bei RT wird das Produkt **89d** isoliert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent PE:EE = 9:1, 4:1 und 1:1 mit 2 % *N,N*-Dimethylethylamin). Das gelbliche Öl wird aus Diethylether und *n*-Hexan umkristallisiert.

11.8 g des Produkts **89d** werden als gelbliche Kristalle erhalten (38 mmol, 62.7 % über zwei Stufen).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[80c]

6.7.7 Synthese von 1-Amino-2,2-dipheynlhex-5-en **89e**



JF-253

Die Darstellung des Nitrils erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.7.1 mit 10.2 mL (72.0 mmol, 1.2 Äq.) Diisopropylamin, 26.7 g (72 mmol, 1.2 Äq.) *n*-Butyllithium (2.70 mmol/g in *n*-Hexan), 11.6 g (60.0 mmol, 1.0 Äq.) Diphenylacetonitril und 7.3 mL (72.0 mmol, 1.2 Äq.) 4-Brom-1-buten.

JF-255

Die Reduktion des Nitrils aus JF-253 erfolgt nach 6.7.2 mit 2.96 g (78.0 mmol, 1.3 Äq.) LiAlH₄. Nach 16 h Reaktionszeit bei RT wird das Rohprodukt **89e** isoliert und säulenchromatographisch gereinigt (Eluent PE:DCM = 2:1 und PE:DCM:MeOH = 12:6:1). Da die Reinheit des erhaltenen gelben Öls im Vergleich zum Rohprodukt durch Chromatographie nicht verbessert werden kann, wird das Amin **89e** zweimal als HCl-Salz gereinigt:

Das Produkt **89e** wird in 100 mL Diethylether aufgenommen und mit 45 mL halbkonzentrierter Salzsäure in Wasser versetzt. Dann wird der pH-Wert durch langsame Zugabe von etwa 40 mL Natronlauge (50 % in Wasser) basisch gestellt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der komplette Vorgang wird einmal wiederholt.

Um das Amin **89e** als HCl-Salz zu fällen, wird es in 150 mL Diethylether aufgenommen. Durch Zugabe von insgesamt 8.2 mL HCl (37 % in Wasser) und 3.5 mL NaOH (50 % in Wasser) wird der pH-Wert schwach sauer gestellt und 30 min bei 0 °C gerührt. Dann wird der voluminöse farblose Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und in 100 mL Diethylether, 50 mL Wasser und 14 mL NaOH (50 % in Wasser) aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase zweimal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

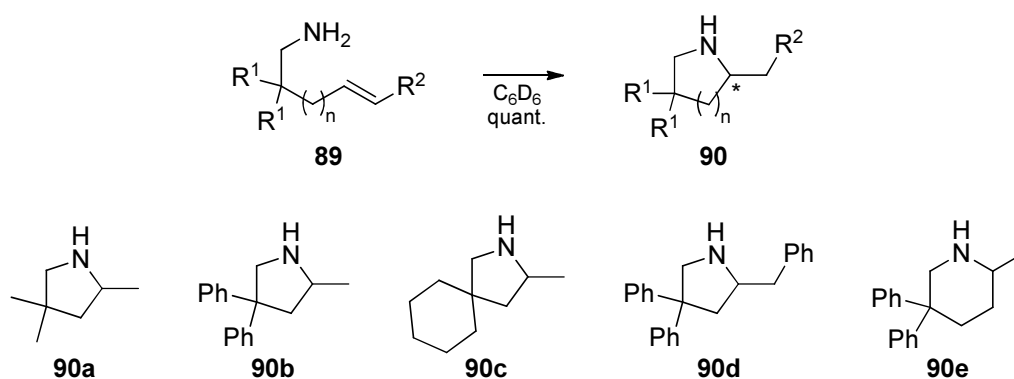
Das gelbe Öl wird mit Calciumhydrid versetzt, über Nacht gerührt und dann das Trockenmittel abfiltriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum destilliert (Siedepunkt 142 °C bei 1.1 mbar).

Das Produkt **89e** wird als viskoses, farbloses Öl erhalten und in der Glovebox über Molekularsieb 3Å (Perlen) gelagert (10.7 g, 43 mmol, 71.2 % über zwei Stufen).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[80b]

6.8 Enantioselektive intramolekulare Hydroaminierungen

6.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktionen im NMR-Maßstab



Die Aminoolefine **89a-c** und **89e** werden in der Glovebox als 1.5 M Lösungen in Benzol- D_6 über Molekularsieb 3Å (Perlen) verwendet und gelagert. Diese Lösungen werden jeweils in 2 mL Messkolben angefertigt. **89d** muss wegen der schlechteren Löslichkeit in Benzol- D_6 als Festkörper gelagert und für die Hydroaminierungen jeweils abgewogen werden.

Die Katalysatoren werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.6.1 hergestellt und in dem entsprechenden Volumen Benzol- D_6 gelöst, so dass eine direkt verwendbare 0.03 M Lösung entsteht.

Um ein Gesamtvolumen von 0.7 mL zu erhalten, wird ein NMR-Röhrchen in der Glovebox mit 0 – 0.5 mL Benzol- D_6 , 0.3 mmol des Amins und 3-15 μ mol des Katalysators gefüllt. Dann wird es mit dem Teflonventil verschlossen, ausgeschleust und die Reaktion mittels 1H -NMR-Spektroskopie beobachtet.

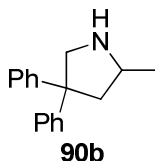
Die Reaktion ist beendet, wenn im Bereich der Olefine keine Signale mehr zu sehen sind. Dann werden die flüchtigen Produkte **90a** und **90c** als Lösung in Benzol- D_6 in einen Spitzkolben umkondensiert und ein Drittel der Lösung für die *ee*-Bestimmung

mit (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure **146** (Kapitel 6.8.4.1) abgenommen. Der Rest wird als HCl-Salz isoliert.^[23] Dazu werden 2 mL Diethylether addiert, auf 0 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur 0.5 mL Salzsäure (0.5 M in Wasser, 1.3 Äq.) hinzugegeben. Nach 30 min Rühren bei 0 °C wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und mit Benzol lyophilisiert.

Die übrigen Produkte **90b**, **90d** und **90e** werden über eine Kieselgelfritte vom Katalysator getrennt (Eluenten: 25 mL PE:Ether = 2:3 und 50 mL Ether mit 2 % *N,N*-Dimethylethylamin). Die erste Fraktion enthält den Liganden in ausreichender Reinheit für weitere Verwendung und die zweite das Produkt **90**, welches durch Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer isoliert wird.

Die analytischen Daten der Produkte **90** stimmen mit denen der Literatur überein.^[80b, 80c]

6.8.2 Präparative Synthese von 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin **90b**



JF-356

Der Katalysator wird aus 17.1 mg (30.0 µmol; 0.01 Äq.) $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ **127** und 33.1 mg (60.0 µmol; 0.02 Äq.) Bi(SON-TBS) **94** nach 6.6.1 frisch hergestellt und in der Glovebox in 5 mL abs. Benzol gelöst.

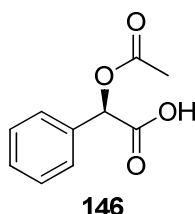
JF-362

In der Glovebox werden in einem Messkolben 712 mg (3.00 mmol, 1.00 Äq.) des Aminoolefins **89b** mit abs. Benzol auf 2 mL aufgefüllt und diese Lösung schnell zu der Katalysatorlösung JF-356 gegeben. Die Reaktionsmischung wird 17 h bei RT gerührt, dann ausgeschleust und der Katalysator über eine Kieselgelfritte abgetrennt (Eluenten: 50 mL PE:Ether = 3:2; 300 mL Ether mit 2-4 % *N,N*-Dimethylethylamin und 100 mL EE mit 4 % *N,N*-Dimethylethylamin).

Nach Entfernen des Lösungsmittels der ersten Fraktion im Vakuum werden 29 mg (88 %) des Liganden reisoliert.

Aus den übrigen Fraktionen erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent PE:EE = 2:1 mit 3 % *N,N*-Dimethylethylamin) 641 mg des Produkts **90b** (2.70 mmol, 90.0 %, 61.3 % *ee* mit (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure **146**).

6.8.3 Synthese von (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure **146**



JF-241

Nach einer Literaturvorschrift^[87] werden 4.69 mL (65.7 mmol, 2.0 Äq.) Acetylchlorid **145** vorgelegt und portionsweise 5.00 g (32.9 mmol, 1.0 Äq.) (*R*)-Mandelsäure **144** zugegeben.

Nach 18 h Rühren bei RT wird das überschüssige Acetylchlorid am Rotationsverdampfer entfernt. Der gelbliche Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 4.84 g (25.0 mmol, 75.9 %) (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure **146** in Form von farblosen Kristallen.

6.8.4 Bestimmung der Enantioselektivitäten

6.8.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die *ee*-Bestimmung mit (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure **146**

A) Flüchtige Produkte **90a** und **90c**:

Nach einer Literaturvorschrift^[86b] werden 17.5 mg (0.09 mmol, 0.9 Äq.) (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure **146** in 0.5 mL Benzol gelöst. Ein Drittel der nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.8.1 umkondensierten Lösung des Amins **90a** oder **90c** in Benzol- D_6 (0.10 mmol, 1.0 Äq.) wird addiert. Nach 2 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in $CDCl_3$ aufgenommen. Der Enantiomerenüberschuss wird mittels 1H -NMR-Spektroskopie bestimmt (Kapitel 3.6.2).

B) Nicht flüchtige Produkte **90b** und **90e**:

Nach einer Literaturvorschrift^[86a] werden etwa 0.08-0.10 mmol (1.0 Äq.) des Amins **90b** oder **90e** exakt eingewogen und in 0.7 mL CDCl₃ gelöst. Dann werden 1.0 Äquivalente (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure **146** hinzugegeben und der Enantiomerenüberschuss mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt (Kapitel 3.6.2).

6.8.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die ee-Bestimmung mit (*S*)-Mosher-Säurechlorid **142**

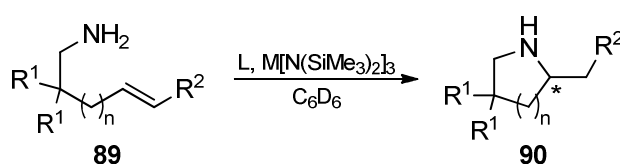
In Anlehnung an Literaturvorschriften^[1818, 23, 85] werden etwa 0.08-0.10 mmol (1.0 Äq.) des Amins **90** exakt eingewogen und in 0.7 mL CDCl₃ gelöst. 1.2 Äq. (*S*)-Mosher-Säurechlorid **142** und 1.5 Äq. *N*-Ethyl-diisopropylamin (2.5 Äq. für die HCl-Salze von **90a** oder **90c**) werden hinzugegeben und der Enantiomerenüberschuss mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bei 300 K oder ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bei 328 K bestimmt (Kapitel 3.6.2).

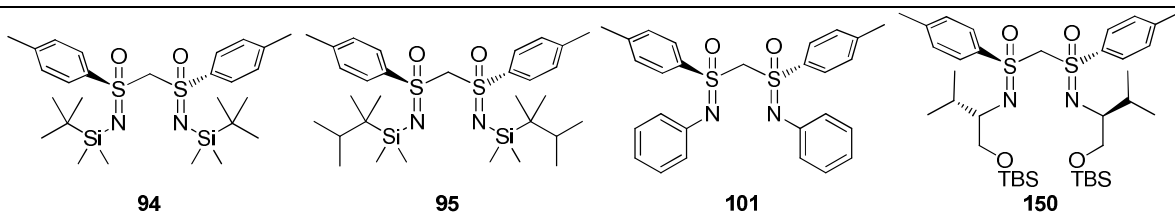
6.8.4.3 Experimentell bestimmte Enantioselektivitäten

Die folgende Tabelle zeigt einen Überblick über alle in dieser Arbeit erwähnten Hydroaminierungen mit den dazugehörigen Laborjournalnummern in der ersten und den Drehwerten in der letzten Spalte. In den meisten Fällen zeigen die ¹H-NMR-Spektren der mit (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure **146** gebildeten Salze die besseren Signalaufspaltungen. Grund für die Abweichungen sind Verunreinigungen oder schlechte Signalaufspaltungen in den Spektren der Mosher-Amide.

Die Drehwerte können auf Grund der Löslichkeit nur mit den freien Aminen und nicht mit den HCl-Salzen gemessen werden. Für eine reproduzierbare Bestimmung der Enantioselektivitäten sind sie nicht geeignet. Sie werden jeweils bei 20 °C in den folgenden Konzentrationen in Chloroform gemessen: 0.52 für **90b**, 1.10 für **90d** und 0.68 für **90e**.

Tabelle 6-2: Überblick über alle beschriebenen asymmetrischen intramolekularen Hydroaminierungen.





JF-	Substrat	Produkt	L	M	L:M	mol% (M)	T [°C]	t ^[a]	ee [%]		[α] _D ²⁰
									MA ^[b]	Mosh er ^[c]	
428			94	Y	1:1	2.5	60	14 h	41.9	40.3	-
427			94	Y	2:1	2.5	60	14 h	52.2	50.1	-
390			94	Y	2:1	2.5	40	4 d	58.0	57.4	-
347			94	Y	2:1	2.5	RT	9 d	60.9	58.6	-
384			94	Y	2:1	1	RT	6 d	1 % Umsatz		-
530			94	Y	3:1	2.5	60	69 d	57.3	-	-
									65 % Umsatz		
484			95	Y	1:1	2.5	60	18 h	29.2	26.6	-
491			95	Y	2:1	2.5	60	16 h	53.7	53.1	-
457	89a	90a	101	Y	1:1	2.5	60	18 h	31.9	31.0	-
463			101	Y	2:1	2.5	60	6 d	kein Umsatz		-
555			150	Y	1:1	2.5	60	29 d	10 % Umsatz		-
562			150	Y	2:1	2.5	60	21 d	8 % Umsatz		-
497			94	Sc	1:1	2.5	60	10 d	20 % Umsatz		-
503			94	Sc	1:1	2.5	60	1 d	3 % Umsatz		-
524			94	La	1:1	2.5	60	14 h	27.7	28.1	-
547			94	La	2:1	2.5	60	18 h	35.2	-	-
438			94	Lu	1:1	2.5	60	3 d ^[d]	38.7	36.9	-
450			94	Lu	2:1	2.5	60	16 h	43.8	42.2	-
322			94	Y	1:1	1	RT	1.2 h	29.8	-	+4.8
348			94	Y	2:1	1	RT	2.6 h	60.1	59.4	+19.8
534			94	Y	3:1	1	60	3 d	46.3	43.0	+8.3
485			95	Y	1:1	1	RT	1.5 h	14.0	11.6	+1.5
492			95	Y	2:1	1	RT	1.6 h	42.7	40.4	+5.2
458	89b	90b	101	Y	1:1	1	RT	21 h	10.9	7.5	+1.2
464			101	Y	2:1	1	60	6 d	6 % Umsatz		-
556			150	Y	1:1	2.5	RT	20 h	3.2	1.7	+0.4
563			150	Y	2:1	2.5	RT	20 h	18.4	16.0	+2.3
498			94	Sc	1:1	1	60	17 h	10.4	-	-
504			94	Sc	1:1	1	60	21 h	9.1	9.7	-1.5
525			94	La	1:1	1	RT	1 h	31.1	29.0	+4.4

548			94	La	2:1	1	RT	1 h	54.8	52.7	+11.4
439			94	Lu	1:1	1	RT	22 h	27.0	24.3	+3.1
451			94	Lu	2:1	1	RT	16 h	57.5	53.8	+7.3
323			94	Y	1:1	2.5	RT	22 h	14.5	-	-
349			94	Y	2:1	2.5	RT	22 h	61.3	57.2	-
385			94	Y	2:1	1	RT	3 d	57.2	-	-
532			94	Y	3:1	2.5	60	8 d	54.5	52.8	-
486			95	Y	1:1	2.5	RT	1.5 h	9.1	6.1	-
493			95	Y	2:1	2.5	RT	19 h	34.6	33.4	-
459			101	Y	1:1	2.5	RT	3 d	26.2	23.9	-
465	89c	90c	101	Y	2:1	2.5	60	6 d	4 % Umsatz		
557			150	Y	1:1	2.5	RT	20 h	10.5	7.7	-
564			150	Y	2:1	2.5	RT	20 h	41.4	40.1	-
499			94	Sc	1:1	2.5	60	17 h	17.2	-	-
505			94	Sc	1:1	2.5	60	21 h	17.5	20.3	-
526			94	La	1:1	2.5	RT	1 h	9.1	6.7	-
549			94	La	2:1	2.5	RT	1 h	24.3	22.5	-
440			94	Lu	1:1	2.5	RT	22 h	10.4	-	-
452			94	Lu	2:1	2.5	RT	2 d	64.7	62.1	-
312			94	Y	1:1	2.5	RT	20 h	-	7.7	-0.9
421			94	Y	2:1	2.5	60	14 h	-	54.6	-6.6
392			94	Y	2:1	2.5	40	4 d	-	53.6	-6.8
350			94	Y	2:1	2.5	RT	6 d	-	40.9	-6.1
386			94	Y	2:1	1	RT	6 d	kein Umsatz		
533			94	Y	3:1	2.5	60	69 d	19 % Umsatz		
487			95	Y	1:1	2.5	RT	20 h	-	4.1	-0.3
494			95	Y	2:1	2.5	RT	25 h	-	24.7	-1.2
460	89d	90d	101	Y	1:1	2.5	60	22 h	-	53.1	-3.3
466			101	Y	2:1	2.5	60	6 d	kein Umsatz		
558			150	Y	1:1	1	RT	3 d	-	6.5	-0.4
565			150	Y	2:1	1	60	21 d	13 % Umsatz		
500			94	Sc	1:1	2.5	60	40 h	-	37.7	-
506			94	Sc	1:1	2.5	60	21 h	-	34.1	-2.5
527			94	La	1:1	2.5	RT	18 h	-	8.3	+0.6
550			94	La	2:1	2.5	RT	21 h	-	26.0	+1.6
441			94	Lu	1:1	2.5	RT	2 d	-	12.8	+1.1
453			94	Lu	2:1	2.5	60	16 h	-	55.8	-3.5
431	89e	90e	94	Y	1:1	2.5	60	14 h	6.5	8.3	-2.9

430	94	Y	2:1	2.5	60	14 h	17.8	21.1	-9.0
395	94	Y	2:1	5	60	3.5 h	15.6	16.5	-7.4
351	94	Y	2:1	5	RT	7 d	46.1	49.9	-20.7
387	94	Y	2:1	1	RT	6 d	kein Umsatz		
536	94	Y	3:1	2.5	60	11 d	kein Umsatz		
488	95	Y	1:1	2.5	60	18 h	1.8	3.0	-1.9
495	95	Y	2:1	2.5	60	16 h	6.2	6.1	-3.4
461	101	Y	1:1	2.5	60	22 h	31.8	33.1	+19.7
467	101	Y	2:1	2.5	60	6 d	kein Umsatz		
559	150	Y	1:1	2.5	60	16 h	9.9	13.2	-7.7
566	150	Y	2:1	2.5	60	17 h	15.6	15.6	-10.6
501	94	Sc	1:1	2.5	60	17 h	14.1	-	
507	94	Sc	1:1	2.5	60	21 h	15.0	16.6	-9.3
528	94	La	1:1	2.5	60	14 h	31.9	35.2	-18.7
551	94	La	2:1	2.5	60	18 h	43.9	45.4	-28.8
442	94	Lu	1:1	2.5	60	3 d ^[d]	0.2	0.4	0
454	94	Lu	2:1	2.5	60	16 h	23.6	22.4	+13.7

[a] Die Reaktionszeiten entsprechen jeweils dem Zeitpunkt des ersten ¹H-NMR-Spektrums, das kein Edukt mehr zeigt. [b] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren der Salze von (*R*)-*O*-Acetylmandelsäure. [c] Bestimmt durch Integration der ¹H-NMR-Spektren (für **90b**, **90d** und **90e**) oder ¹⁹F-NMR-Spektren (für **90a** und **90c**) der mit (*S*)-Mosher-Säurechlorid synthetisierten Amide. [d] Da die NMR-Abteilung am Wochenende geschlossen war, konnte keine frühere Messung erfolgen.

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten

7.1.1 Bi(SON-TBS) 94

7.1.1.1 Strukturdaten

Summenformel	$C_{27}H_{46}N_2O_2S_2Si_2$	
Molekulargewicht	550.96 g/mol	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Raumgruppe	Tetragonal, P 42 21 2	
Gitterkonstanten	a = 17.6906(5) Å	$\alpha = 90$ deg.
	b = 17.6906(5) Å	$\beta = 90$ deg.
	c = 21.569(1) Å	$\gamma = 90$ deg.
	V = 6750.2(4) Å ³	F(000) = 2384
	Z = 8	
Dichte	1.084 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.252 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.48 x 0.10 x 0.06 mm, farblose Prismen	

_diffn_ambient_temperature	293(2)
_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK α
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	
_diffn_measurement_method	
_diffn_detector_area_resol_mean	?
_diffn_standards_number	?
_diffn_standards_interval_count	?
_diffn_standards_interval_time	?
_diffn_standards_decay_%	0
_diffn_reflns_number	18413
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0248
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0361
_diffn_reflns_limit_h_min	-18
_diffn_reflns_limit_h_max	22
_diffn_reflns_limit_k_min	-14
_diffn_reflns_limit_k_max	22
_diffn_reflns_limit_l_min	-13
_diffn_reflns_limit_l_max	26
_diffn_reflns_theta_min	2.57
_diffn_reflns_theta_max	26.37
_reflns_number_total	6863
_reflns_number_gt	4625

_reflns_threshold_expression >2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details 'calc w=1/[\s^2 (Fo^2)+(0.1793P)^2+1.4849P]
where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment constr
_refine_ls_extinction_method none
_refine_ls_extinction_coef ?
_refine_ls_abs_structure_details 'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881, 2924
Friedel pairs'
_refine_ls_abs_structure_Flack -0.01(17)
_refine_ls_number_reflns 6863
_refine_ls_number_parameters 316
_refine_ls_number_restraints 39
_refine_ls_R_factor_all 0.1215
_refine_ls_R_factor_gt 0.0857
_refine_ls_wR_factor_ref 0.2762
_refine_ls_wR_factor_gt 0.2434
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.069
_refine_ls_restrained_S_all 1.093
_refine_ls_shift/su_max 0.008
_refine_ls_shift/su_mean 0.000

7.1.1.2 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
C1	0.3727(3)	0.1159(3)	-0.0284(2)	0.0502(11)
C2	0.4346(3)	0.1185(3)	-0.0673(2)	0.0578(13)
H2	0.4742	0.0845	-0.0622	0.069
C3	0.4371(4)	0.1709(3)	-0.1128(3)	0.0689(15)
H3	0.4787	0.1733	-0.1390	0.083
C4	0.3760(4)	0.2225(3)	-0.1207(2)	0.0703(16)
C5	0.3159(4)	0.2166(3)	-0.0827(2)	0.0641(14)
H5	0.2753	0.2493	-0.0885	0.077
C6	0.3124(3)	0.1644(3)	-0.0358(3)	0.0584(12)
H6	0.2705	0.1618	-0.0098	0.070
C7	0.3799(6)	0.2802(4)	-0.1721(3)	0.096(2)
H7A	0.3850	0.2548	-0.2112	0.116
H7B	0.4227	0.3126	-0.1656	0.116
H7C	0.3345	0.3099	-0.1722	0.116
C8	0.2400(12)	-0.1058(12)	0.0860(11)	0.257(6)
H8A	0.2195	-0.1358	0.1191	0.308

H8B	0.2894	-0.1241	0.0755	0.308
H8C	0.2076	-0.1093	0.0504	0.308
C9	0.3079(11)	-0.0248(11)	0.1791(7)	0.224(7)
H9A	0.3549	-0.0453	0.1644	0.269
H9B	0.2830	-0.0615	0.2048	0.269
H9C	0.3176	0.0201	0.2028	0.269
C10	0.1615(8)	0.0307(8)	0.1296(6)	0.154(4)
C11	0.1175(13)	0.0328(16)	0.0659(10)	0.279(10)
H11A	0.1464	0.0608	0.0361	0.335
H11B	0.0694	0.0568	0.0718	0.335
H11C	0.1100	-0.0178	0.0512	0.335
C12	0.1933(12)	0.1056(11)	0.1721(10)	0.242(8)
H12A	0.1513	0.1367	0.1840	0.290
H12B	0.2279	0.1348	0.1476	0.290
H12C	0.2186	0.0875	0.2085	0.290
C13	0.1158(7)	-0.0268(9)	0.1742(6)	0.174(5)
H13A	0.1091	-0.0743	0.1533	0.208
H13B	0.0673	-0.0057	0.1840	0.208
H13C	0.1439	-0.0346	0.2117	0.208
C14	0.4440(3)	0.0842(3)	0.0847(2)	0.0529(12)
H14B	0.4440	0.0513	0.1207	0.063
H14A	0.4920	0.0764	0.0638	0.063
C15	0.4886(4)	0.2297(3)	0.0530(3)	0.0693(15)
C16	0.5609(4)	0.2096(4)	0.0336(4)	0.087(2)
H16	0.5865	0.1699	0.0526	0.104
C17	0.5944(6)	0.2496(6)	-0.0145(5)	0.125(3)
H17	0.6420	0.2356	-0.0287	0.150
C18	0.5573(7)	0.3102(5)	-0.0414(4)	0.110(3)
C19	0.4865(6)	0.3295(5)	-0.0212(4)	0.100(2)
H19	0.4618	0.3706	-0.0389	0.120
C20	0.4518(4)	0.2895(3)	0.0246(3)	0.0754(16)
H20	0.4030	0.3023	0.0368	0.091
C21	0.6004(7)	0.3492(7)	-0.0928(5)	0.156(5)
H21A	0.6113	0.3134	-0.1251	0.187
H21B	0.6468	0.3692	-0.0767	0.187
H21C	0.5703	0.3897	-0.1094	0.187
C22	0.4950(5)	0.3286(5)	0.2165(4)	0.099(2)
H22A	0.5229	0.3442	0.1805	0.119
H22B	0.5107	0.3581	0.2515	0.119
H22C	0.4420	0.3361	0.2094	0.119
C23	0.6166(5)	0.2113(6)	0.2467(5)	0.123(3)
H23A	0.6325	0.2414	0.2813	0.148
H23C	0.6450	0.2253	0.2106	0.148
H23B	0.6249	0.1588	0.2557	0.148
C24	0.4578(6)	0.1941(6)	0.2983(3)	0.108(3)
C25	0.3724(7)	0.2128(7)	0.2858(5)	0.141(4)
H25A	0.3666	0.2662	0.2796	0.169

H25B	0.3425	0.1972	0.3206	0.169
H25C	0.3558	0.1864	0.2493	0.169
C26	0.4818(7)	0.2371(7)	0.3569(4)	0.146(4)
H26A	0.4508	0.2216	0.3912	0.175
H26B	0.4758	0.2904	0.3503	0.175
H26C	0.5338	0.2262	0.3660	0.175
C27	0.4662(9)	0.1085(6)	0.3080(6)	0.178(6)
H27A	0.4510	0.0825	0.2710	0.214
H27B	0.4348	0.0928	0.3419	0.214
H27C	0.5180	0.0968	0.3171	0.214
N1	0.2952(3)	0.0530(3)	0.0620(3)	0.0767(14)
N2	0.4946(4)	0.1733(3)	0.1687(2)	0.0919(19)
O1	0.4040(2)	-0.02126(19)	0.01092(19)	0.0657(10)
O2	0.3678(3)	0.2067(2)	0.11604(19)	0.0769(12)
S1	0.37074(7)	0.04995(7)	0.03296(6)	0.0548(3)
S2	0.44403(9)	0.17866(8)	0.11283(6)	0.0638(4)
Si1	0.24686(18)	-0.0014(3)	0.11223(19)	0.1641(16)
Si2	0.51331(12)	0.22762(11)	0.23192(8)	0.0762(5)

7.1.1.3 Bindungslängen (Å)

C(1)-C(2)	1.380(7)	C(15)-C(16)	1.392(10)
C(1)-C(6)	1.379(7)	C(15)-S(2)	1.761(7)
C(1)-S(1)	1.765(5)	C(16)-C(17)	1.388(12)
C(2)-C(3)	1.350(7)	C(16)-H(16)	0.9300
C(2)-H(2)	0.9300	C(17)-C(18)	1.385(13)
C(3)-C(4)	1.425(9)	C(17)-H(17)	0.9300
C(3)-H(3)	0.9300	C(18)-C(19)	1.369(14)
C(4)-C(5)	1.345(9)	C(18)-C(21)	1.512(13)
C(4)-C(7)	1.508(9)	C(19)-C(20)	1.362(11)
C(5)-C(6)	1.372(8)	C(19)-H(19)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300	C(20)-H(20)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300	C(21)-H(21A)	0.9600
C(7)-H(7A)	0.9600	C(21)-H(21B)	0.9600
C(7)-H(7B)	0.9600	C(21)-H(21C)	0.9600
C(7)-H(7C)	0.9600	C(22)-Si(2)	1.846(8)
C(8)-Si(1)	1.94(2)	C(22)-H(22A)	0.9600
C(8)-H(8A)	0.9600	C(22)-H(22B)	0.9600
C(8)-H(8B)	0.9600	C(22)-H(22C)	0.9600
C(8)-H(8C)	0.9600	C(23)-Si(2)	1.877(8)
C(9)-Si(1)	1.849(15)	C(23)-H(23A)	0.9600
C(9)-H(9A)	0.9600	C(23)-H(23C)	0.9600
C(9)-H(9B)	0.9600	C(23)-H(23B)	0.9600
C(9)-H(9C)	0.9600	C(24)-C(26)	1.535(12)
C(10)-C(11)	1.58(2)	C(24)-C(27)	1.535(13)
C(10)-C(13)	1.616(17)	C(24)-C(25)	1.570(14)

C(10)-Si(1)	1.657(13)	C(24)-Si(2)	1.835(9)
C(10)-C(12)	1.71(2)	C(25)-H(25A)	0.9600
C(11)-H(11A)	0.9600	C(25)-H(25B)	0.9600
C(11)-H(11B)	0.9600	C(25)-H(25C)	0.9600
C(11)-H(11C)	0.9600	C(26)-H(26A)	0.9600
C(12)-H(12A)	0.9600	C(26)-H(26B)	0.9600
C(12)-H(12B)	0.9600	C(26)-H(26C)	0.9600
C(12)-H(12C)	0.9600	C(27)-H(27A)	0.9600
C(13)-H(13A)	0.9600	C(27)-H(27B)	0.9600
C(13)-H(13B)	0.9600	C(27)-H(27C)	0.9600
C(13)-H(13C)	0.9600	N(1)-S(1)	1.477(5)
C(14)-S(2)	1.778(5)	N(1)-Si(1)	1.683(6)
C(14)-S(1)	1.815(5)	N(2)-S(2)	1.504(5)
C(14)-H(14B)	0.9700	N(2)-Si(2)	1.701(5)
C(14)-H(14A)	0.9700	O(1)-S(1)	1.469(4)
C(15)-C(20)	1.386(9)	O(2)-S(2)	1.438(4)

7.1.1.4 Bindungswinkel (deg)

C(2)-C(1)-C(6)	121.5(5)	C(19)-C(18)-C(21)	125.5(10)
C(2)-C(1)-S(1)	119.6(4)	C(17)-C(18)-C(21)	114.9(11)
C(6)-C(1)-S(1)	118.9(4)	C(20)-C(19)-C(18)	120.9(8)
C(3)-C(2)-C(1)	119.4(5)	C(20)-C(19)-H(19)	119.5
C(3)-C(2)-H(2)	120.3	C(18)-C(19)-H(19)	119.5
C(1)-C(2)-H(2)	120.3	C(19)-C(20)-C(15)	120.4(8)
C(2)-C(3)-C(4)	120.1(6)	C(19)-C(20)-H(20)	119.8
C(2)-C(3)-H(3)	119.9	C(15)-C(20)-H(20)	119.8
C(4)-C(3)-H(3)	119.9	C(18)-C(21)-H(21A)	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	118.5(5)	C(18)-C(21)-H(21B)	109.5
C(5)-C(4)-C(7)	122.4(6)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(3)-C(4)-C(7)	119.1(6)	C(18)-C(21)-H(21C)	109.5
C(4)-C(5)-C(6)	122.5(5)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
C(4)-C(5)-H(5)	118.8	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(6)-C(5)-H(5)	118.8	Si(2)-C(22)-H(22A)	109.5
C(5)-C(6)-C(1)	118.0(5)	Si(2)-C(22)-H(22B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6)	121.0	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(1)-C(6)-H(6)	121.0	Si(2)-C(22)-H(22C)	109.5
C(4)-C(7)-H(7A)	109.5	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
C(4)-C(7)-H(7B)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	Si(2)-C(23)-H(23A)	109.5
C(4)-C(7)-H(7C)	109.5	Si(2)-C(23)-H(23C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	Si(2)-C(23)-H(23B)	109.5
Si(1)-C(8)-H(8A)	109.5	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
Si(1)-C(8)-H(8B)	109.5	H(23C)-C(23)-H(23B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	C(26)-C(24)-C(27)	110.5(8)

Si(1)-C(8)-H(8C)	109.5	C(26)-C(24)-C(25)	107.7(9)
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(27)-C(24)-C(25)	108.9(9)
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(26)-C(24)-Si(2)	109.5(7)
Si(1)-C(9)-H(9A)	109.5	C(27)-C(24)-Si(2)	111.9(9)
Si(1)-C(9)-H(9B)	109.5	C(25)-C(24)-Si(2)	108.2(6)
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
Si(1)-C(9)-H(9C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5
C(11)-C(10)-C(13)	106.6(14)	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(11)-C(10)-Si(1)	105.1(11)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(13)-C(10)-Si(1)	112.0(10)	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5
C(11)-C(10)-C(12)	127.6(16)	C(24)-C(26)-H(26B)	109.5
C(13)-C(10)-C(12)	109.6(11)	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
Si(1)-C(10)-C(12)	95.0(10)	C(24)-C(26)-H(26C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(24)-C(27)-H(27A)	109.5
C(10)-C(11)-H(11C)	109.5	C(24)-C(27)-H(27B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(24)-C(27)-H(27C)	109.5
C(10)-C(12)-H(12A)	109.5	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(10)-C(12)-H(12B)	109.5	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	S(1)-N(1)-Si(1)	135.4(4)
C(10)-C(12)-H(12C)	109.5	S(2)-N(2)-Si(2)	136.2(4)
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	O(1)-S(1)-N(1)	122.1(3)
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	O(1)-S(1)-C(1)	108.5(2)
C(10)-C(13)-H(13A)	109.5	N(1)-S(1)-C(1)	108.2(3)
C(10)-C(13)-H(13B)	109.5	O(1)-S(1)-C(14)	101.5(2)
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	N(1)-S(1)-C(14)	111.9(3)
C(10)-C(13)-H(13C)	109.5	C(1)-S(1)-C(14)	103.1(2)
H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	O(2)-S(2)-N(2)	122.8(3)
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	O(2)-S(2)-C(15)	106.2(3)
S(2)-C(14)-S(1)	121.6(3)	N(2)-S(2)-C(15)	110.6(4)
S(2)-C(14)-H(14B)	106.9	O(2)-S(2)-C(14)	109.9(3)
S(1)-C(14)-H(14B)	106.9	N(2)-S(2)-C(14)	102.3(3)
S(2)-C(14)-H(14A)	106.9	C(15)-S(2)-C(14)	103.4(3)
S(1)-C(14)-H(14A)	106.9	C(10)-Si(1)-N(1)	114.4(5)
H(14B)-C(14)-H(14A)	106.7	C(10)-Si(1)-C(9)	115.7(8)
C(20)-C(15)-C(16)	119.5(7)	N(1)-Si(1)-C(9)	109.4(6)
C(20)-C(15)-S(2)	120.3(6)	C(10)-Si(1)-C(8)	109.6(9)
C(16)-C(15)-S(2)	120.1(5)	N(1)-Si(1)-C(8)	112.9(7)
C(17)-C(16)-C(15)	119.2(8)	C(9)-Si(1)-C(8)	92.9(9)
C(17)-C(16)-H(16)	120.4	N(2)-Si(2)-C(24)	109.8(4)
C(15)-C(16)-H(16)	120.4	N(2)-Si(2)-C(22)	111.6(3)
C(18)-C(17)-C(16)	120.4(9)	C(24)-Si(2)-C(22)	111.1(4)
C(18)-C(17)-H(17)	119.8	N(2)-Si(2)-C(23)	103.8(4)

C(16)-C(17)-H(17)	119.8	C(24)-Si(2)-C(23)	109.8(5)
C(19)-C(18)-C(17)	119.6(9)	C(22)-Si(2)-C(23)	110.5(5)

7.1.1.5 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C1	0.055(3)	0.049(2)	0.046(2)	-0.001(2)	-0.005(2)	0.007(2)
C2	0.064(3)	0.050(3)	0.059(3)	-0.001(2)	0.000(2)	0.016(2)
C3	0.081(4)	0.069(3)	0.056(3)	0.003(3)	0.010(3)	-0.001(3)
C4	0.108(5)	0.056(3)	0.048(3)	-0.005(2)	-0.012(3)	0.010(3)
C5	0.081(4)	0.059(3)	0.052(3)	0.002(2)	-0.012(3)	0.019(3)
C6	0.054(3)	0.060(3)	0.061(3)	-0.004(3)	-0.003(3)	0.009(2)
C7	0.142(7)	0.076(4)	0.071(4)	0.017(3)	-0.003(4)	0.006(5)
C8	0.239(11)	0.234(6)	0.297(11)	0.048(8)	0.033(9)	-0.067(9)
C9	0.215(11)	0.257(11)	0.201(10)	0.060(9)	-0.020(8)	0.009(9)
C10	0.132(5)	0.172(8)	0.159(7)	0.026(6)	0.052(6)	0.006(5)
C11	0.233(13)	0.315(14)	0.288(13)	0.038(10)	-0.035(9)	-0.013(9)
C12	0.246(11)	0.217(11)	0.262(12)	-0.015(9)	0.029(9)	-0.012(9)
C13	0.133(7)	0.200(9)	0.187(8)	0.033(7)	0.033(7)	-0.038(7)
C14	0.057(3)	0.051(3)	0.050(2)	0.001(2)	-0.006(2)	0.018(2)
C15	0.079(4)	0.049(3)	0.080(4)	-0.013(3)	-0.014(3)	0.002(3)
C16	0.071(4)	0.074(4)	0.116(5)	0.005(4)	-0.020(4)	-0.013(3)
C17	0.094(6)	0.134(8)	0.148(9)	0.000(7)	0.010(6)	-0.038(6)
C18	0.135(8)	0.082(5)	0.114(6)	0.018(5)	-0.030(6)	-0.044(6)
C19	0.110(6)	0.083(5)	0.107(6)	0.012(4)	-0.033(5)	-0.015(5)
C20	0.087(4)	0.061(3)	0.077(4)	-0.005(3)	-0.018(4)	0.005(3)
C21	0.171(11)	0.155(10)	0.141(8)	0.042(8)	-0.010(8)	-0.072(9)
C22	0.114(6)	0.082(5)	0.102(5)	0.011(4)	-0.016(5)	-0.006(4)
C23	0.093(6)	0.151(8)	0.126(7)	-0.027(6)	-0.050(5)	0.020(6)
C24	0.137(8)	0.114(6)	0.074(4)	0.013(4)	-0.019(5)	-0.017(6)
C25	0.138(9)	0.164(10)	0.119(7)	0.014(7)	0.028(7)	-0.011(8)
C26	0.186(11)	0.189(11)	0.062(4)	-0.010(6)	-0.010(6)	0.005(9)
C27	0.229(15)	0.106(8)	0.199(12)	0.055(8)	-0.074(11)	-0.038(9)
N1	0.059(3)	0.088(3)	0.083(3)	0.021(3)	-0.001(2)	-0.001(3)
N2	0.110(4)	0.093(4)	0.073(3)	-0.022(3)	-0.034(3)	0.035(4)
O1	0.069(2)	0.0482(19)	0.080(2)	-0.0006(18)	-0.014(2)	0.0024(18)
O2	0.078(3)	0.075(2)	0.077(2)	-0.007(2)	-0.004(2)	0.041(2)
S1	0.0512(7)	0.0555(7)	0.0578(6)	0.0065(6)	-0.0055(6)	0.0054(6)
S2	0.0725(9)	0.0612(8)	0.0577(7)	-0.0108(6)	-0.0170(7)	0.0222(7)
Si1	0.102(2)	0.205(3)	0.186(3)	0.100(3)	0.046(2)	-0.003(2)
Si2	0.0857(12)	0.0775(11)	0.0652(9)	-0.0100(8)	-0.0228(9)	0.0145(9)

7.1.1.6 Torsionswinkel (deg)

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1.6(8)	Si(2)-N(2)-S(2)-C(14)	-164.2(6)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.7(4)	C(20)-C(15)-S(2)-O(2)	6.6(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.5(8)	C(16)-C(15)-S(2)-O(2)	-172.7(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.2(9)	C(20)-C(15)-S(2)-N(2)	-128.7(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-179.7(6)	C(16)-C(15)-S(2)-N(2)	52.0(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.8(9)	C(20)-C(15)-S(2)-C(14)	122.3(5)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.7(6)	C(16)-C(15)-S(2)-C(14)	-56.9(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.7(8)	S(1)-C(14)-S(2)-O(2)	28.6(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.0(8)	S(1)-C(14)-S(2)-N(2)	160.6(4)
S(1)-C(1)-C(6)-C(5)	178.3(4)	S(1)-C(14)-S(2)-C(15)	-84.4(4)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.6(10)	C(11)-C(10)-Si(1)-N(1)	60.7(14)
S(2)-C(15)-C(16)-C(17)	178.7(6)	C(13)-C(10)-Si(1)-N(1)	176.1(8)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	2.0(12)	C(12)-C(10)-Si(1)-N(1)	-70.5(10)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-1.4(13)	C(11)-C(10)-Si(1)-C(9)	-170.7(13)
C(16)-C(17)-C(18)-C(21)	179.5(8)	C(13)-C(10)-Si(1)-C(9)	-55.3(14)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.7(13)	C(12)-C(10)-Si(1)-C(9)	58.1(12)
C(21)-C(18)-C(19)-C(20)	178.3(8)	C(11)-C(10)-Si(1)-C(8)	-67.4(15)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	2.2(11)	C(13)-C(10)-Si(1)-C(8)	48.0(13)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-1.5(10)	C(12)-C(10)-Si(1)-C(8)	161.5(11)
S(2)-C(15)-C(20)-C(19)	179.3(5)	S(1)-N(1)-Si(1)-C(10)	179.7(8)
Si(1)-N(1)-S(1)-O(1)	39.8(7)	S(1)-N(1)-Si(1)-C(9)	48.0(9)
Si(1)-N(1)-S(1)-C(1)	166.6(5)	S(1)-N(1)-Si(1)-C(8)	-54.0(10)
Si(1)-N(1)-S(1)-C(14)	-80.6(6)	S(2)-N(2)-Si(2)-C(24)	97.2(7)
C(2)-C(1)-S(1)-O(1)	-38.9(5)	S(2)-N(2)-Si(2)-C(22)	-26.4(8)
C(6)-C(1)-S(1)-O(1)	141.8(4)	S(2)-N(2)-Si(2)-C(23)	-145.4(7)
C(2)-C(1)-S(1)-N(1)	-173.3(4)	C(26)-C(24)-Si(2)-N(2)	173.3(7)
C(6)-C(1)-S(1)-N(1)	7.4(5)	C(27)-C(24)-Si(2)-N(2)	50.4(8)
C(2)-C(1)-S(1)-C(14)	68.1(4)	C(25)-C(24)-Si(2)-N(2)	-69.6(8)
C(6)-C(1)-S(1)-C(14)	-111.2(4)	C(26)-C(24)-Si(2)-C(22)	-62.7(9)
S(2)-C(14)-S(1)-O(1)	166.5(3)	C(27)-C(24)-Si(2)-C(22)	174.4(7)
S(2)-C(14)-S(1)-N(1)	-61.7(4)	C(25)-C(24)-Si(2)-C(22)	54.4(8)
S(2)-C(14)-S(1)-C(1)	54.3(4)	C(26)-C(24)-Si(2)-C(23)	59.8(9)
Si(2)-N(2)-S(2)-O(2)	-40.5(9)	C(27)-C(24)-Si(2)-C(23)	-63.1(9)
Si(2)-N(2)-S(2)-C(15)	86.1(7)	C(25)-C(24)-Si(2)-C(23)	176.9(7)

7.1.2 Bi(SO₂-*p*-Fluorophenyl) 115

7.1.2.1 Strukturdaten

Summenformel	C ₂₇ H ₂₄ F ₂ N ₂ O ₂ S ₂	
Molekulargewicht	510.60 g/mol	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Raumgruppe	Monoklin, P 21	
Gitterkonstanten	a = 11.051(1) Å	α = 90 deg.
	b = 8.8581(8) Å	β = 108.91(1) deg.
	c = 13.688(2) Å	γ = 90 deg.
	V = 1267.6(2) Å ³	F(000) = 532
	Z = 2	
Dichte	1.338 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.252 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.50 x 0.48 x 0.20 mm, rötliche Prismen	

_diffn_ambient_temperature	293(2)
_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK α
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	
_diffn_detector_area_resol_mean	?
_diffn_standards_number	0
_diffn_standards_interval_count	?
_diffn_standards_interval_time	?
_diffn_standards_decay_%	0
_diffn_reflns_number	4844
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0178
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0283
_diffn_reflns_limit_h_min	-13
_diffn_reflns_limit_h_max	13
_diffn_reflns_limit_k_min	-11
_diffn_reflns_limit_k_max	11
_diffn_reflns_limit_l_min	-17
_diffn_reflns_limit_l_max	11
_diffn_reflns_theta_min	2.79
_diffn_reflns_theta_max	26.37
_reflns_number_total	3850
_reflns_number_gt	3238
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0481P)^2+0.4187P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	constr

<code>_refine_ls_extinction_method</code>	none
<code>_refine_ls_extinction_coef</code>	?
<code>_refine_ls_abs_structure_details</code>	'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881, 1091 Friedel pairs'
<code>_refine_ls_abs_structure_Flack</code>	0.02(9)
<code>_refine_ls_number_reflns</code>	3850
<code>_refine_ls_number_parameters</code>	318
<code>_refine_ls_number_restraints</code>	25
<code>_refine_ls_R_factor_all</code>	0.0550
<code>_refine_ls_R_factor_gt</code>	0.0409
<code>_refine_ls_wR_factor_ref</code>	0.1037
<code>_refine_ls_wR_factor_gt</code>	0.0959
<code>_refine_ls_goodness_of_fit_ref</code>	1.059
<code>_refine_ls_restrained_S_all</code>	1.116
<code>_refine_ls_shift/su_max</code>	0.007
<code>_refine_ls_shift/su_mean</code>	0.000

7.1.2.2 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
S(1)	3294(1)	2326(1)	1344(1)	42(1)
S(2)	891(1)	4458(1)	776(1)	46(1)
F(1)	3201(4)	-991(4)	5541(2)	131(1)
F(2)	857(5)	4068(7)	5412(3)	186(2)
O(1)	3924(2)	3663(3)	1873(2)	54(1)
O(2)	-462(2)	4117(3)	359(2)	61(1)
N(1)	3628(3)	748(4)	1788(2)	50(1)
N(2)	1417(3)	5556(4)	1663(2)	55(1)
C(1)	3518(3)	2210(4)	135(2)	40(1)
C(2)	3059(3)	983(4)	-519(3)	47(1)
C(3)	3305(4)	935(4)	-1437(3)	50(1)
C(4)	3987(3)	2055(5)	-1732(3)	52(1)
C(5)	4439(4)	3256(5)	-1064(3)	53(1)
C(6)	4197(3)	3344(4)	-140(3)	48(1)
C(7)	4262(5)	1956(6)	-2738(3)	79(2)
C(8)	1591(3)	2596(4)	1083(3)	45(1)
C(9)	1399(3)	5143(4)	-230(3)	45(1)
C(10)	2296(4)	6275(4)	-80(3)	54(1)
C(11)	2647(4)	6738(5)	-908(3)	60(1)
C(12)	2144(4)	6104(5)	-1876(3)	63(1)
C(13)	1240(4)	4979(6)	-1999(3)	67(1)
C(14)	857(3)	4490(6)	-1185(3)	58(1)
C(15)	2587(5)	6591(7)	-2754(4)	90(2)
C(16)	3488(3)	367(5)	2755(3)	48(1)
C(17)	4243(4)	1048(6)	3669(3)	68(1)
C(18)	4145(5)	567(7)	4608(3)	86(2)
C(19)	3294(6)	-539(7)	4619(4)	84(1)
C(20)	2559(6)	-1218(6)	3740(4)	87(2)
C(21)	2676(4)	-771(6)	2811(3)	68(1)

C(22)	1255(4)	5150(5)	2626(3)	60(1)
C(23)	2275(5)	4653(7)	3432(3)	91(2)
C(24)	2138(7)	4289(10)	4373(4)	120(2)
C(25)	983(8)	4448(10)	4487(4)	118(2)
C(26)	-40(7)	5085(10)	3731(5)	121(2)
C(27)	123(5)	5409(9)	2793(4)	101(2)

7.1.2.3 Bindungslängen (Å)

S(1)-O(1)	1.444(3)	C(10)-H(10)	0.9300
S(1)-N(1)	1.521(3)	C(11)-C(12)	1.379(6)
S(1)-C(1)	1.754(3)	C(11)-H(11)	0.9300
S(1)-C(8)	1.814(3)	C(12)-C(13)	1.382(6)
S(2)-O(2)	1.449(2)	C(12)-C(15)	1.500(6)
S(2)-N(2)	1.516(3)	C(13)-C(14)	1.383(6)
S(2)-C(9)	1.755(4)	C(13)-H(13)	0.9300
S(2)-C(8)	1.812(4)	C(14)-H(14)	0.9300
F(1)-C(19)	1.360(5)	C(15)-H(15A)	0.9600
F(2)-C(25)	1.361(6)	C(15)-H(15B)	0.9600
N(1)-C(16)	1.422(5)	C(15)-H(15C)	0.9600
N(2)-C(22)	1.433(5)	C(16)-C(21)	1.368(6)
C(1)-C(6)	1.377(5)	C(16)-C(17)	1.396(5)
C(1)-C(2)	1.394(5)	C(17)-C(18)	1.391(6)
C(2)-C(3)	1.370(5)	C(17)-H(17)	0.9300
C(2)-H(2)	0.9300	C(18)-C(19)	1.361(7)
C(3)-C(4)	1.384(5)	C(18)-H(18)	0.9300
C(3)-H(3)	0.9300	C(19)-C(20)	1.355(7)
C(4)-C(5)	1.386(6)	C(20)-C(21)	1.378(6)
C(4)-C(7)	1.505(5)	C(20)-H(20)	0.9300
C(5)-C(6)	1.377(5)	C(21)-H(21)	0.9300
C(5)-H(5)	0.9300	C(22)-C(27)	1.362(6)
C(6)-H(6)	0.9300	C(22)-C(23)	1.370(6)
C(7)-H(7A)	0.9600	C(23)-C(24)	1.383(7)
C(7)-H(7B)	0.9600	C(23)-H(23)	0.9300
C(7)-H(7C)	0.9600	C(24)-C(25)	1.342(9)
C(8)-H(8A)	0.9700	C(24)-H(24)	0.9300
C(8)-H(8B)	0.9700	C(25)-C(26)	1.381(10)
C(9)-C(14)	1.377(5)	C(26)-C(27)	1.384(7)
C(9)-C(10)	1.378(5)	C(26)-H(26)	0.9300
C(10)-C(11)	1.374(6)	C(27)-H(27)	0.9300

7.1.2.4 Bindungswinkel (deg)

O(1)-S(1)-N(1)	122.58(16)	C(12)-C(11)-H(11)	118.8
O(1)-S(1)-C(1)	109.16(17)	C(11)-C(12)-C(13)	117.5(4)
N(1)-S(1)-C(1)	103.49(18)	C(11)-C(12)-C(15)	121.2(4)
O(1)-S(1)-C(8)	106.95(16)	C(13)-C(12)-C(15)	121.3(4)
N(1)-S(1)-C(8)	107.57(18)	C(12)-C(13)-C(14)	121.7(4)
C(1)-S(1)-C(8)	106.03(15)	C(12)-C(13)-H(13)	119.2
O(2)-S(2)-N(2)	121.88(17)	C(14)-C(13)-H(13)	119.2
O(2)-S(2)-C(9)	108.30(16)	C(9)-C(14)-C(13)	118.8(4)
N(2)-S(2)-C(9)	105.58(19)	C(9)-C(14)-H(14)	120.6
O(2)-S(2)-C(8)	102.13(17)	C(13)-C(14)-H(14)	120.6
N(2)-S(2)-C(8)	112.00(17)	C(12)-C(15)-H(15A)	109.5
C(9)-S(2)-C(8)	106.00(17)	C(12)-C(15)-H(15B)	109.5
C(16)-N(1)-S(1)	120.3(3)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
C(22)-N(2)-S(2)	116.4(3)	C(12)-C(15)-H(15C)	109.5
C(6)-C(1)-C(2)	120.7(3)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
C(6)-C(1)-S(1)	118.1(3)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(2)-C(1)-S(1)	121.2(3)	C(21)-C(16)-C(17)	118.7(4)
C(3)-C(2)-C(1)	118.3(3)	C(21)-C(16)-N(1)	119.9(3)
C(3)-C(2)-H(2)	120.8	C(17)-C(16)-N(1)	121.2(4)
C(1)-C(2)-H(2)	120.8	C(18)-C(17)-C(16)	119.5(4)
C(2)-C(3)-C(4)	122.3(4)	C(18)-C(17)-H(17)	120.2
C(2)-C(3)-H(3)	118.9	C(16)-C(17)-H(17)	120.2
C(4)-C(3)-H(3)	118.9	C(19)-C(18)-C(17)	119.5(4)
C(3)-C(4)-C(5)	118.1(3)	C(19)-C(18)-H(18)	120.3
C(3)-C(4)-C(7)	121.0(4)	C(17)-C(18)-H(18)	120.3
C(5)-C(4)-C(7)	120.8(4)	C(20)-C(19)-F(1)	119.3(5)
C(6)-C(5)-C(4)	121.0(4)	C(20)-C(19)-C(18)	121.9(4)
C(6)-C(5)-H(5)	119.5	F(1)-C(19)-C(18)	118.9(5)
C(4)-C(5)-H(5)	119.5	C(19)-C(20)-C(21)	118.9(5)
C(5)-C(6)-C(1)	119.6(3)	C(19)-C(20)-H(20)	120.6
C(5)-C(6)-H(6)	120.2	C(21)-C(20)-H(20)	120.6
C(1)-C(6)-H(6)	120.2	C(16)-C(21)-C(20)	121.5(4)
C(4)-C(7)-H(7A)	109.5	C(16)-C(21)-H(21)	119.2
C(4)-C(7)-H(7B)	109.5	C(20)-C(21)-H(21)	119.2
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(27)-C(22)-C(23)	118.6(5)
C(4)-C(7)-H(7C)	109.5	C(27)-C(22)-N(2)	120.5(4)
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(23)-C(22)-N(2)	120.4(4)
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(22)-C(23)-C(24)	121.0(5)
S(2)-C(8)-S(1)	120.2(2)	C(22)-C(23)-H(23)	119.5
S(2)-C(8)-H(8A)	107.3	C(24)-C(23)-H(23)	119.5
S(1)-C(8)-H(8A)	107.3	C(25)-C(24)-C(23)	118.6(6)
S(2)-C(8)-H(8B)	107.3	C(25)-C(24)-H(24)	120.7
S(1)-C(8)-H(8B)	107.3	C(23)-C(24)-H(24)	120.7
H(8A)-C(8)-H(8B)	106.9	C(24)-C(25)-F(2)	118.0(7)
C(14)-C(9)-C(10)	121.1(4)	C(24)-C(25)-C(26)	122.3(6)

C(14)-C(9)-S(2)	116.7(3)	F(2)-C(25)-C(26)	119.5(7)
C(10)-C(9)-S(2)	122.2(3)	C(25)-C(26)-C(27)	117.2(6)
C(11)-C(10)-C(9)	118.5(4)	C(25)-C(26)-H(26)	121.4
C(11)-C(10)-H(10)	120.8	C(27)-C(26)-H(26)	121.4
C(9)-C(10)-H(10)	120.8	C(22)-C(27)-C(26)	121.6(5)
C(10)-C(11)-C(12)	122.5(4)	C(22)-C(27)-H(27)	119.2
C(10)-C(11)-H(11)	118.8	C(26)-C(27)-H(27)	119.2

7.1.2.5 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0403(4)	0.0429(5)	0.0438(4)	-0.0041(4)	0.0140(3)	0.0012(4)
S2	0.0436(4)	0.0441(5)	0.0505(5)	-0.0027(5)	0.0167(4)	0.0046(4)
F1	0.213(4)	0.119(3)	0.076(2)	0.017(2)	0.070(2)	-0.023(3)
F2	0.264(5)	0.235(6)	0.083(2)	-0.011(3)	0.091(3)	-0.069(4)
O1	0.0483(14)	0.0556(16)	0.0551(16)	-0.0135(13)	0.0127(12)	-0.0061(12)
O2	0.0424(12)	0.069(2)	0.0735(17)	0.0014(15)	0.0210(12)	0.0054(13)
N1	0.0559(18)	0.0512(19)	0.0446(17)	0.0009(15)	0.0190(14)	0.0115(16)
N2	0.067(2)	0.0466(18)	0.0555(19)	-0.0101(16)	0.0242(16)	0.0013(17)
C1	0.0335(14)	0.0409(18)	0.0455(17)	0.0018(18)	0.0124(13)	0.0026(17)
C2	0.0490(19)	0.042(2)	0.052(2)	-0.0012(18)	0.0203(16)	-0.0078(18)
C3	0.060(2)	0.044(2)	0.046(2)	-0.0046(18)	0.0166(17)	-0.0022(19)
C4	0.055(2)	0.054(3)	0.049(2)	0.0081(19)	0.0214(17)	0.008(2)
C5	0.050(2)	0.050(2)	0.066(3)	0.008(2)	0.0274(19)	-0.0060(19)
C6	0.0416(18)	0.045(2)	0.056(2)	-0.0046(18)	0.0160(16)	-0.0032(17)
C7	0.100(3)	0.089(4)	0.060(3)	0.009(3)	0.044(2)	-0.001(3)
C8	0.0432(17)	0.039(2)	0.053(2)	-0.0016(17)	0.0183(15)	-0.0014(16)
C9	0.0431(17)	0.0426(19)	0.048(2)	0.0001(17)	0.0108(15)	0.0057(17)
C10	0.056(2)	0.043(2)	0.059(2)	-0.0014(19)	0.0128(18)	0.0011(19)
C11	0.066(2)	0.044(2)	0.070(3)	0.003(2)	0.024(2)	-0.004(2)
C12	0.070(3)	0.057(3)	0.064(3)	0.008(2)	0.024(2)	0.003(2)
C13	0.070(2)	0.078(3)	0.048(2)	-0.006(2)	0.0123(19)	-0.009(2)
C14	0.0523(19)	0.065(2)	0.052(2)	-0.004(2)	0.0108(16)	-0.013(2)
C15	0.111(4)	0.096(4)	0.075(3)	0.011(3)	0.045(3)	-0.010(4)
C16	0.0485(19)	0.049(2)	0.047(2)	0.0036(18)	0.0145(15)	0.0084(18)
C17	0.073(3)	0.075(3)	0.053(2)	-0.004(2)	0.017(2)	-0.016(3)
C18	0.109(4)	0.098(4)	0.048(3)	-0.003(3)	0.022(2)	-0.019(4)
C19	0.124(4)	0.075(3)	0.059(3)	0.016(3)	0.040(3)	-0.002(4)
C20	0.118(4)	0.069(3)	0.082(4)	0.007(3)	0.045(3)	-0.025(3)
C21	0.078(3)	0.067(3)	0.057(2)	-0.007(2)	0.019(2)	-0.007(3)
C22	0.069(3)	0.059(3)	0.052(2)	-0.016(2)	0.0214(19)	-0.006(2)
C23	0.099(3)	0.118(5)	0.060(3)	-0.006(3)	0.031(2)	0.026(4)
C24	0.148(5)	0.146(6)	0.060(3)	-0.001(4)	0.026(3)	0.036(5)
C25	0.156(5)	0.145(6)	0.066(3)	-0.008(4)	0.057(4)	-0.029(5)
C26	0.110(4)	0.186(7)	0.084(4)	-0.030(4)	0.054(3)	-0.033(5)
C27	0.070(3)	0.172(7)	0.066(3)	-0.012(4)	0.029(2)	-0.006(4)

7.1.2.6 Torsionswinkel (deg)

O(1)-S(1)-N(1)-C(16)	60.1(3)	C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.4(5)
C(1)-S(1)-N(1)-C(16)	-176.3(3)	S(2)-C(9)-C(10)-C(11)	179.5(3)
C(8)-S(1)-N(1)-C(16)	-64.4(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.5(6)
O(2)-S(2)-N(2)-C(22)	63.0(4)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.0(6)
C(9)-S(2)-N(2)-C(22)	-173.1(3)	C(10)-C(11)-C(12)-C(15)	-177.5(4)
C(8)-S(2)-N(2)-C(22)	-58.2(3)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.6(7)
O(1)-S(1)-C(1)-C(6)	-1.1(3)	C(15)-C(12)-C(13)-C(14)	177.9(4)
N(1)-S(1)-C(1)-C(6)	-133.1(3)	C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	0.8(6)
C(8)-S(1)-C(1)-C(6)	113.8(3)	S(2)-C(9)-C(14)-C(13)	-179.1(3)
O(1)-S(1)-C(1)-C(2)	176.9(3)	C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	-0.2(7)
N(1)-S(1)-C(1)-C(2)	44.8(3)	S(1)-N(1)-C(16)-C(21)	119.6(4)
C(8)-S(1)-C(1)-C(2)	-68.2(3)	S(1)-N(1)-C(16)-C(17)	-65.7(5)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.2(5)	C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.5(7)
S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.7(3)	N(1)-C(16)-C(17)-C(18)	-175.3(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.0(5)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-1.4(8)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.5(6)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	1.7(9)
C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	178.9(4)	C(17)-C(18)-C(19)-F(1)	-179.5(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.1(6)	F(1)-C(19)-C(20)-C(21)	-178.9(5)
C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.5(4)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	-0.1(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.3(5)	C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	2.2(7)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.8(5)	N(1)-C(16)-C(21)-C(20)	177.1(4)
S(1)-C(1)-C(6)-C(5)	177.2(3)	C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-1.9(8)
O(2)-S(2)-C(8)-S(1)	165.1(2)	S(2)-N(2)-C(22)-C(27)	-81.1(5)
N(2)-S(2)-C(8)-S(1)	-62.8(3)	S(2)-N(2)-C(22)-C(23)	106.2(5)
C(9)-S(2)-C(8)-S(1)	51.8(3)	C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	5.8(9)
O(1)-S(1)-C(8)-S(2)	35.0(3)	N(2)-C(22)-C(23)-C(24)	178.6(6)
N(1)-S(1)-C(8)-S(2)	168.4(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.8(12)
C(1)-S(1)-C(8)-S(2)	-81.4(3)	C(23)-C(24)-C(25)-F(2)	179.2(7)
O(2)-S(2)-C(9)-C(14)	-36.9(3)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-5.8(14)
N(2)-S(2)-C(9)-C(14)	-168.9(3)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	7.0(13)
C(8)-S(2)-C(9)-C(14)	72.1(3)	F(2)-C(25)-C(26)-C(27)	-178.1(7)
O(2)-S(2)-C(9)-C(10)	143.2(3)	C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	-4.5(9)
N(2)-S(2)-C(9)-C(10)	11.1(3)	N(2)-C(22)-C(27)-C(26)	-177.3(5)
C(8)-S(2)-C(9)-C(10)	-107.8(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	-1.7(11)

7.1.3 Kaliumsalz 119 mit 18-Krone-6

7.1.3.1 Strukturdaten

Summenformel	$C_{39}H_{69}KN_2O_8S_2Si_2$	
Molekulargewicht	853.36 g/mol	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Raumgruppe	Orthorhombisch, P 21 21 21	
Gitterkonstanten	a = 14.2159(6) Å	$\alpha = 90$ deg.
	b = 15.8234(6) Å	$\beta = 90$ deg.
	c = 21.4515(8) Å	$\gamma = 90$ deg.
	V = 4825.4(3) Å ³	F(000) = 1840
	Z = 4	
Dichte	1.175 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.292 mm ⁻¹	
Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.12 mm, farblose Plättchen	

_diffn_ambient_temperature	173(2)
_diffn_radiation_wavelength	0.71073
_diffn_radiation_type	MoK α
_diffn_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator	graphite
_diffn_measurement_device_type	
_diffn_detector_area_resol_mean	?
_diffn_standards_number	?
_diffn_standards_interval_count	?
_diffn_standards_interval_time	?
_diffn_standards_decay_%	0
_diffn_reflns_number	12135
_diffn_reflns_av_R_equivalents	0.0196
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI	0.0406
_diffn_reflns_limit_h_min	-13
_diffn_reflns_limit_h_max	17
_diffn_reflns_limit_k_min	-19
_diffn_reflns_limit_k_max	9
_diffn_reflns_limit_l_min	-15
_diffn_reflns_limit_l_max	25
_diffn_reflns_theta_min	2.57
_diffn_reflns_theta_max	25.35
_reflns_number_total	8104
_reflns_number_gt	6417
_reflns_threshold_expression	>2sigma(I)

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

_refine_ls_structure_factor_coef	Fsqd
_refine_ls_matrix_type	full
_refine_ls_weighting_scheme	calc
_refine_ls_weighting_details	'calc w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0321P)^2+7.5643P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary	direct
_atom_sites_solution_secondary	difmap
_atom_sites_solution_hydrogens	geom
_refine_ls_hydrogen_treatment	mixed

<code>_refine_ls_extinction_method</code>	none
<code>_refine_ls_extinction_coef</code>	?
<code>_refine_ls_abs_structure_details</code>	'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881, 4238 Friedel pairs'
<code>_refine_ls_abs_structure_Flack</code>	-0.10(8)
<code>_refine_ls_number_reflns</code>	8104
<code>_refine_ls_number_parameters</code>	553
<code>_refine_ls_number_restraints</code>	155
<code>_refine_ls_R_factor_all</code>	0.0842
<code>_refine_ls_R_factor_gt</code>	0.0593
<code>_refine_ls_wR_factor_ref</code>	0.1326
<code>_refine_ls_wR_factor_gt</code>	0.1193
<code>_refine_ls_goodness_of_fit_ref</code>	1.059
<code>_refine_ls_restrained_S_all</code>	1.136
<code>_refine_ls_shift/su_max</code>	0.005
<code>_refine_ls_shift/su_mean</code>	0.000

7.1.3.2 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
K1	0.70004(8)	0.47117(7)	0.25041(5)	0.0459(3)
S1	0.83911(8)	0.27206(7)	0.30789(5)	0.0360(3)
S2	0.72248(8)	0.24004(7)	0.19369(5)	0.0356(3)
Si1	0.8169(2)	0.1749(2)	0.42825(13)	0.0473(8)
Si1'	0.8541(3)	0.2260(2)	0.44052(14)	0.0540(8)
Si2	0.79742(12)	0.15737(9)	0.08164(7)	0.0458(4)
O1	0.7787(2)	0.34597(19)	0.31572(14)	0.0400(8)
O2	0.7361(2)	0.32966(19)	0.17890(14)	0.0396(8)
O3	0.8620(3)	0.5485(3)	0.1986(3)	0.0791(14)
O4	0.8282(4)	0.5771(3)	0.3250(3)	0.0947(18)
O5	0.6619(6)	0.5128(3)	0.3774(2)	0.1005(18)
O6	0.5152(5)	0.4835(6)	0.3032(3)	0.149(3)
O7	0.5403(3)	0.4839(3)	0.17632(19)	0.0676(12)
O8	0.7065(3)	0.5308(3)	0.11862(17)	0.0658(12)
N1	0.8642(3)	0.2189(3)	0.36350(19)	0.0466(11)
N2	0.7218(3)	0.1766(3)	0.14137(18)	0.0442(10)
C1	0.9484(3)	0.3166(3)	0.2821(2)	0.0372(11)
C2	0.9555(4)	0.3498(4)	0.2227(2)	0.0493(14)
H2	0.9042	0.3453	0.1945	0.059
C3	1.0372(4)	0.3894(4)	0.2047(3)	0.0585(16)
H3	10.416	0.4114	0.1636	0.070
C4	1.1122(4)	0.3981(3)	0.2439(3)	0.0553(15)
C5	1.1043(4)	0.3638(4)	0.3028(3)	0.0563(15)
H5	11.557	0.3686	0.3309	0.068
C6	1.0243(4)	0.3232(3)	0.3218(2)	0.0455(13)
H6	10.210	0.2996	0.3624	0.055
C7	1.2014(4)	0.4426(4)	0.2237(3)	0.081(2)
H7A	11.862	0.5002	0.2102	0.122
H7B	12.300	0.4116	0.1890	0.122

H7C	12.455	0.4447	0.2587	0.122
C8	0.9139(10)	0.1110(9)	0.4671(9)	0.058(4)
H8A	0.9666	0.1483	0.4774	0.070
H8B	0.9354	0.0666	0.4386	0.070
H8C	0.8895	0.0851	0.5053	0.070
C8'	0.9363(11)	0.1445(9)	0.4752(9)	0.068(5)
H8D	10.008	0.1562	0.4616	0.081
H8E	0.9176	0.0880	0.4611	0.081
H8F	0.9330	0.1471	0.5208	0.081
C9	0.7199(9)	0.1007(8)	0.4115(6)	0.060(4)
H9A	0.6956	0.0776	0.4508	0.072
H9B	0.7432	0.0545	0.3853	0.072
H9C	0.6694	0.1306	0.3896	0.072
C9'	0.8985(13)	0.3282(10)	0.4741(8)	0.087(5)
H9D	0.8905	0.3276	0.5195	0.104
H9E	0.8628	0.3755	0.4564	0.104
H9F	0.9653	0.3349	0.4640	0.104
C10	0.7751(9)	0.2518(7)	0.4854(5)	0.063(3)
C10'	0.7349(10)	0.2072(8)	0.4669(6)	0.075(4)
C11	0.6944(12)	0.3057(10)	0.4595(9)	0.059(5)
H11A	0.6413	0.2690	0.4486	0.071
H11B	0.7159	0.3358	0.4222	0.071
H11C	0.6744	0.3466	0.4911	0.071
C11'	0.6680(13)	0.2803(11)	0.4518(11)	0.073(6)
H11D	0.6665	0.2894	0.4067	0.088
H11E	0.6900	0.3317	0.4726	0.088
H11F	0.6046	0.2664	0.4666	0.088
C12	0.7637(18)	0.2045(17)	0.5488(9)	0.131(11)
H12A	0.8246	0.1811	0.5616	0.157
H12B	0.7181	0.1585	0.5441	0.157
H12C	0.7414	0.2441	0.5806	0.157
C12'	0.7258(11)	0.2021(11)	0.5418(5)	0.053(3)
H12D	0.7477	0.2552	0.5602	0.064
H12E	0.7642	0.1552	0.5574	0.064
H12F	0.6598	0.1927	0.5532	0.064
C13	0.8573(12)	0.3138(10)	0.5042(8)	0.091(5)
H13A	0.8801	0.3433	0.4669	0.109
H13B	0.9089	0.2814	0.5228	0.109
H13C	0.8339	0.3552	0.5344	0.109
C13'	0.6931(12)	0.1251(9)	0.4381(7)	0.079(5)
H13D	0.7320	0.0767	0.4502	0.095
H13E	0.6921	0.1301	0.3926	0.095
H13F	0.6288	0.1169	0.4535	0.095
C14	0.7962(3)	0.2096(3)	0.2504(2)	0.0370(10)
H14	0.815(3)	0.1463(15)	0.249(2)	0.044
C15	0.6032(3)	0.2356(3)	0.2213(2)	0.0345(10)
C16	0.5305(4)	0.2387(5)	0.1798(3)	0.0662(18)

H16	0.5432	0.2439	0.1365	0.079
C17	0.4389(4)	0.2343(4)	0.2003(3)	0.0683(18)
H17	0.3894	0.2366	0.1705	0.082
C18	0.4169(4)	0.2268(3)	0.2623(3)	0.0468(13)
C19	0.4899(4)	0.2269(4)	0.3031(3)	0.0592(15)
H19	0.4769	0.2234	0.3465	0.071
C20	0.5837(4)	0.2318(4)	0.2834(2)	0.0534(14)
H20	0.6333	0.2326	0.3130	0.064
C21	0.3152(4)	0.2187(4)	0.2834(3)	0.0747(19)
H21A	0.2869	0.1685	0.2643	0.112
H21B	0.2800	0.2691	0.2706	0.112
H21C	0.3130	0.2133	0.3289	0.112
C22	0.8380(6)	0.0456(4)	0.0863(4)	0.087(2)
H22A	0.8747	0.0375	0.1245	0.131
H22B	0.8773	0.0326	0.0500	0.131
H22C	0.7833	0.0079	0.0868	0.131
C23	0.9041(4)	0.2271(5)	0.0807(3)	0.080(2)
H23A	0.9404	0.2184	0.1190	0.119
H23B	0.8845	0.2864	0.0781	0.119
H23C	0.9432	0.2131	0.0446	0.119
C24	0.7286(5)	0.1724(4)	0.0070(2)	0.0590(16)
C25	0.6901(6)	0.2631(5)	0.0051(3)	0.094(2)
H25A	0.6559	0.2719	-0.0340	0.141
H25B	0.7425	0.3032	0.0078	0.141
H25C	0.6474	0.2719	0.0404	0.141
C26	0.7933(7)	0.1589(6)	-0.0503(3)	0.108(3)
H26A	0.8460	0.1987	-0.0484	0.162
H26B	0.7572	0.1686	-0.0885	0.162
H26C	0.8174	0.1009	-0.0500	0.162
C27	0.6463(5)	0.1111(5)	0.0037(3)	0.084(2)
H27A	0.6107	0.1211	-0.0347	0.126
H27B	0.6051	0.1198	0.0398	0.126
H27C	0.6700	0.0530	0.0039	0.126
C28	0.9230(5)	0.5981(5)	0.2363(5)	0.103(3)
H28A	0.9028	0.6579	0.2350	0.124
H28B	0.9879	0.5947	0.2198	0.124
C29	0.9212(7)	0.5682(6)	0.2996(5)	0.114(3)
H29A	0.9402	0.5080	0.3008	0.137
H29B	0.9664	0.6009	0.3250	0.137
C30	0.8217(8)	0.5487(6)	0.3862(5)	0.120(3)
H30A	0.8674	0.5793	0.4127	0.144
H30B	0.8365	0.4877	0.3881	0.144
C31	0.7268(9)	0.5634(6)	0.4089(4)	0.117(3)
H31A	0.7241	0.5508	0.4540	0.140
H31B	0.7102	0.6236	0.4029	0.140
C32	0.5721(9)	0.5217(7)	0.3975(5)	0.128(4)
H32A	0.5510	0.5803	0.3894	0.153

H32B	0.5699	0.5121	0.4430	0.153
C33	0.5083(8)	0.4635(7)	0.3671(4)	0.120(3)
H33A	0.5275	0.4043	0.3748	0.144
H33B	0.4432	0.4716	0.3823	0.144
C34	0.4551(7)	0.4757(9)	0.2716(5)	0.142(4)
H34A	0.4028	0.5072	0.2912	0.170
H34B	0.4379	0.4152	0.2743	0.170
C35	0.4504(4)	0.4972(5)	0.2039(4)	0.088(3)
H35A	0.4029	0.4612	0.1831	0.105
H35B	0.4314	0.5570	0.1987	0.105
C36	0.5434(6)	0.5004(4)	0.1122(3)	0.0772(19)
H36A	0.5308	0.5610	0.1043	0.093
H36B	0.4950	0.4666	0.0903	0.093
C37	0.6385(6)	0.4776(4)	0.0889(3)	0.079(2)
H37A	0.6521	0.4176	0.0983	0.095
H37B	0.6414	0.4855	0.0431	0.095
C38	0.7996(6)	0.5132(5)	0.0999(3)	0.097(3)
H38A	0.8067	0.5241	0.0547	0.116
H38B	0.8145	0.4531	0.1079	0.116
C39	0.8652(6)	0.5686(6)	0.1359(4)	0.097(3)
H39A	0.9301	0.5611	0.1202	0.117
H39B	0.8473	0.6285	0.1301	0.117

7.1.3.3 Bindungslängen (Å)

K(1)-O(1)	2.672(3)	C(11')-H(11E)	0.9800
K(1)-O(2)	2.762(3)	C(11')-H(11F)	0.9800
K(1)-O(7)	2.779(4)	C(12)-H(12A)	0.9800
K(1)-O(3)	2.834(4)	C(12)-H(12B)	0.9800
K(1)-O(5)	2.854(5)	C(12)-H(12C)	0.9800
K(1)-O(6)	2.868(7)	C(12')-H(12D)	0.9800
K(1)-O(4)	2.948(5)	C(12')-H(12E)	0.9800
K(1)-O(8)	2.982(4)	C(12')-H(12F)	0.9800
K(1)-C(34)	3.512(10)	C(13)-H(13A)	0.9800
S(1)-O(1)	1.460(3)	C(13)-H(13B)	0.9800
S(1)-N(1)	1.503(4)	C(13)-H(13C)	0.9800
S(1)-C(14)	1.694(5)	C(13')-H(13D)	0.9800
S(1)-C(1)	1.794(5)	C(13')-H(13E)	0.9800
S(2)-O(2)	1.466(3)	C(13')-H(13F)	0.9800
S(2)-N(2)	1.505(4)	C(14)-H(14)	1.04(2)
S(2)-C(14)	1.677(5)	C(15)-C(20)	1.360(6)
S(2)-C(15)	1.799(5)	C(15)-C(16)	1.365(7)
Si(1)-N(1)	1.693(5)	C(16)-C(17)	1.375(8)
Si(1)-C(10)	1.828(11)	C(16)-H(16)	0.9500
Si(1)-C(9)	1.847(11)	C(17)-C(18)	1.372(8)
Si(1)-C(8)	1.901(10)	C(17)-H(17)	0.9500

Si(1')-N(1)	1.662(5)	C(18)-C(19)	1.358(7)
Si(1')-C(10')	1.811(16)	C(18)-C(21)	1.521(7)
Si(1')-C(9')	1.880(13)	C(19)-C(20)	1.402(7)
Si(1')-C(8')	1.893(12)	C(19)-H(19)	0.9500
Si(2)-N(2)	1.700(4)	C(20)-H(20)	0.9500
Si(2)-C(22)	1.863(6)	C(21)-H(21A)	0.9800
Si(2)-C(23)	1.876(6)	C(21)-H(21B)	0.9800
Si(2)-C(24)	1.891(6)	C(21)-H(21C)	0.9800
O(3)-C(39)	1.383(9)	C(22)-H(22A)	0.9800
O(3)-C(28)	1.421(9)	C(22)-H(22B)	0.9800
O(4)-C(30)	1.391(10)	C(22)-H(22C)	0.9800
O(4)-C(29)	1.437(11)	C(23)-H(23A)	0.9800
O(5)-C(32)	1.354(11)	C(23)-H(23B)	0.9800
O(5)-C(31)	1.396(11)	C(23)-H(23C)	0.9800
O(6)-C(34)	1.098(10)	C(24)-C(27)	1.522(9)
O(6)-C(33)	1.410(10)	C(24)-C(25)	1.536(9)
O(7)-C(36)	1.401(7)	C(24)-C(26)	1.549(9)
O(7)-C(35)	1.424(8)	C(25)-H(25A)	0.9800
O(8)-C(38)	1.410(9)	C(25)-H(25B)	0.9800
O(8)-C(37)	1.432(8)	C(25)-H(25C)	0.9800
C(1)-C(6)	1.378(7)	C(26)-H(26A)	0.9800
C(1)-C(2)	1.382(7)	C(26)-H(26B)	0.9800
C(2)-C(3)	1.375(7)	C(26)-H(26C)	0.9800
C(2)-H(2)	0.9500	C(27)-H(27A)	0.9800
C(3)-C(4)	1.365(8)	C(27)-H(27B)	0.9800
C(3)-H(3)	0.9500	C(27)-H(27C)	0.9800
C(4)-C(5)	1.380(9)	C(28)-C(29)	1.439(12)
C(4)-C(7)	1.513(8)	C(28)-H(28A)	0.9900
C(5)-C(6)	1.369(7)	C(28)-H(28B)	0.9900
C(5)-H(5)	0.9500	C(29)-H(29A)	0.9900
C(6)-H(6)	0.9500	C(29)-H(29B)	0.9900
C(7)-H(7A)	0.9800	C(30)-C(31)	1.452(13)
C(7)-H(7B)	0.9800	C(30)-H(30A)	0.9900
C(7)-H(7C)	0.9800	C(30)-H(30B)	0.9900
C(8)-H(8A)	0.9800	C(31)-H(31A)	0.9900
C(8)-H(8B)	0.9800	C(31)-H(31B)	0.9900
C(8)-H(8C)	0.9800	C(32)-C(33)	1.447(14)
C(8')-H(8D)	0.9800	C(32)-H(32A)	0.9900
C(8')-H(8E)	0.9800	C(32)-H(32B)	0.9900
C(8')-H(8F)	0.9800	C(33)-H(33A)	0.9900
C(9)-H(9A)	0.9800	C(33)-H(33B)	0.9900
C(9)-H(9B)	0.9800	C(34)-C(35)	1.492(11)
C(9)-H(9C)	0.9800	C(34)-H(34A)	0.9900
C(9')-H(9D)	0.9800	C(34)-H(34B)	0.9900
C(9')-H(9E)	0.9800	C(35)-H(35A)	0.9900
C(9')-H(9F)	0.9800	C(35)-H(35B)	0.9900
C(10)-C(11)	1.533(12)	C(36)-C(37)	1.485(10)

C(10)-C(12)	1.561(14)	C(36)-H(36A)	0.9900
C(10)-C(13)	1.578(13)	C(36)-H(36B)	0.9900
C(10')-C(11')	1.531(15)	C(37)-H(37A)	0.9900
C(10')-C(13')	1.555(16)	C(37)-H(37B)	0.9900
C(10')-C(12')	1.614(14)	C(38)-C(39)	1.495(11)
C(11)-H(11A)	0.9800	C(38)-H(38A)	0.9900
C(11)-H(11B)	0.9800	C(38)-H(38B)	0.9900
C(11)-H(11C)	0.9800	C(39)-H(39A)	0.9900
C(11')-H(11D)	0.9800	C(39)-H(39B)	0.9900

7.1.3.4 Bindungswinkel (deg)

O(1)-K(1)-O(2)	67.20(9)	C(10)-C(12)-H(12B)	109.5
O(1)-K(1)-O(7)	134.09(12)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
O(2)-K(1)-O(7)	83.84(12)	C(10)-C(12)-H(12C)	109.5
O(1)-K(1)-O(3)	100.69(12)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
O(2)-K(1)-O(3)	88.95(12)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
O(7)-K(1)-O(3)	114.10(15)	C(10')-C(12')-H(12D)	109.5
O(1)-K(1)-O(5)	75.54(13)	C(10')-C(12')-H(12E)	109.5
O(2)-K(1)-O(5)	138.78(12)	H(12D)-C(12')-H(12E)	109.5
O(7)-K(1)-O(5)	111.94(18)	C(10')-C(12')-H(12F)	109.5
O(3)-K(1)-O(5)	115.40(19)	H(12D)-C(12')-H(12F)	109.5
O(1)-K(1)-O(6)	103.12(17)	H(12E)-C(12')-H(12F)	109.5
O(2)-K(1)-O(6)	116.4(2)	C(10)-C(13)-H(13A)	109.5
O(7)-K(1)-O(6)	58.15(17)	C(10)-C(13)-H(13B)	109.5
O(3)-K(1)-O(6)	150.4(2)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
O(5)-K(1)-O(6)	55.5(2)	C(10)-C(13)-H(13C)	109.5
O(1)-K(1)-O(4)	83.01(12)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
O(2)-K(1)-O(4)	130.38(14)	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5
O(7)-K(1)-O(4)	140.73(14)	C(10')-C(13')-H(13D)	109.5
O(3)-K(1)-O(4)	57.65(17)	C(10')-C(13')-H(13E)	109.5
O(5)-K(1)-O(4)	57.9(2)	H(13D)-C(13')-H(13E)	109.5
O(6)-K(1)-O(4)	108.3(2)	C(10')-C(13')-H(13F)	109.5
O(1)-K(1)-O(8)	135.95(11)	H(13D)-C(13')-H(13F)	109.5
O(2)-K(1)-O(8)	73.98(10)	H(13E)-C(13')-H(13F)	109.5
O(7)-K(1)-O(8)	57.33(13)	S(2)-C(14)-S(1)	125.8(3)
O(3)-K(1)-O(8)	57.77(15)	S(2)-C(14)-H(14)	115(3)
O(5)-K(1)-O(8)	146.90(12)	S(1)-C(14)-H(14)	119(3)
O(6)-K(1)-O(8)	112.42(17)	C(20)-C(15)-C(16)	119.1(5)
O(4)-K(1)-O(8)	108.39(15)	C(20)-C(15)-S(2)	121.0(4)
O(1)-K(1)-C(34)	111.3(2)	C(16)-C(15)-S(2)	119.8(4)
O(2)-K(1)-C(34)	105.8(2)	C(15)-C(16)-C(17)	120.5(5)
O(7)-K(1)-C(34)	42.5(2)	C(15)-C(16)-H(16)	119.8
O(3)-K(1)-C(34)	147.9(3)	C(17)-C(16)-H(16)	119.8
O(5)-K(1)-C(34)	71.5(2)	C(18)-C(17)-C(16)	121.9(5)
O(6)-K(1)-C(34)	16.10(19)	C(18)-C(17)-H(17)	119.0

O(4)-K(1)-C(34)	122.1(2)	C(16)-C(17)-H(17)	119.0
O(8)-K(1)-C(34)	98.4(2)	C(19)-C(18)-C(17)	116.9(5)
O(1)-S(1)-N(1)	119.8(2)	C(19)-C(18)-C(21)	122.3(5)
O(1)-S(1)-C(14)	109.8(2)	C(17)-C(18)-C(21)	120.8(5)
N(1)-S(1)-C(14)	109.7(2)	C(18)-C(19)-C(20)	122.1(5)
O(1)-S(1)-C(1)	103.3(2)	C(18)-C(19)-H(19)	118.9
N(1)-S(1)-C(1)	105.0(2)	C(20)-C(19)-H(19)	118.9
C(14)-S(1)-C(1)	108.5(2)	C(15)-C(20)-C(19)	119.4(5)
O(2)-S(2)-N(2)	119.0(2)	C(15)-C(20)-H(20)	120.3
O(2)-S(2)-C(14)	110.7(2)	C(19)-C(20)-H(20)	120.3
N(2)-S(2)-C(14)	110.7(2)	C(18)-C(21)-H(21A)	109.5
O(2)-S(2)-C(15)	103.5(2)	C(18)-C(21)-H(21B)	109.5
N(2)-S(2)-C(15)	102.4(2)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(14)-S(2)-C(15)	109.8(2)	C(18)-C(21)-H(21C)	109.5
N(1)-Si(1)-C(10)	114.0(4)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
N(1)-Si(1)-C(9)	113.5(5)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(10)-Si(1)-C(9)	108.1(6)	Si(2)-C(22)-H(22A)	109.5
N(1)-Si(1)-C(8)	106.9(6)	Si(2)-C(22)-H(22B)	109.5
C(10)-Si(1)-C(8)	107.2(7)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(9)-Si(1)-C(8)	106.8(7)	Si(2)-C(22)-H(22C)	109.5
N(1)-Si(1')-C(10')	112.3(5)	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
N(1)-Si(1')-C(9')	114.2(6)	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(10')-Si(1')-C(9')	109.6(7)	Si(2)-C(23)-H(23A)	109.5
N(1)-Si(1')-C(8')	106.9(7)	Si(2)-C(23)-H(23B)	109.5
C(10')-Si(1')-C(8')	110.1(7)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(9')-Si(1')-C(8')	103.2(8)	Si(2)-C(23)-H(23C)	109.5
N(2)-Si(2)-C(22)	109.0(3)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
N(2)-Si(2)-C(23)	114.4(2)	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
C(22)-Si(2)-C(23)	108.0(4)	C(27)-C(24)-C(25)	108.7(6)
N(2)-Si(2)-C(24)	106.8(3)	C(27)-C(24)-C(26)	109.4(6)
C(22)-Si(2)-C(24)	109.0(3)	C(25)-C(24)-C(26)	108.6(6)
C(23)-Si(2)-C(24)	109.6(3)	C(27)-C(24)-Si(2)	110.9(4)
S(1)-O(1)-K(1)	141.22(18)	C(25)-C(24)-Si(2)	108.9(4)
S(2)-O(2)-K(1)	129.77(18)	C(26)-C(24)-Si(2)	110.3(5)
C(39)-O(3)-C(28)	113.9(7)	C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
C(39)-O(3)-K(1)	120.5(4)	C(24)-C(25)-H(25B)	109.5
C(28)-O(3)-K(1)	120.8(5)	H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(30)-O(4)-C(29)	112.8(7)	C(24)-C(25)-H(25C)	109.5
C(30)-O(4)-K(1)	106.7(5)	H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
C(29)-O(4)-K(1)	107.9(4)	H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5
C(32)-O(5)-C(31)	114.2(8)	C(24)-C(26)-H(26A)	109.5
C(32)-O(5)-K(1)	120.5(6)	C(24)-C(26)-H(26B)	109.5
C(31)-O(5)-K(1)	117.9(6)	H(26A)-C(26)-H(26B)	109.5
C(34)-O(6)-C(33)	121.4(10)	C(24)-C(26)-H(26C)	109.5
C(34)-O(6)-K(1)	117.5(7)	H(26A)-C(26)-H(26C)	109.5
C(33)-O(6)-K(1)	115.6(6)	H(26B)-C(26)-H(26C)	109.5
C(36)-O(7)-C(35)	114.2(5)	C(24)-C(27)-H(27A)	109.5

C(36)-O(7)-K(1)	123.3(4)	C(24)-C(27)-H(27B)	109.5
C(35)-O(7)-K(1)	120.4(4)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(38)-O(8)-C(37)	113.0(6)	C(24)-C(27)-H(27C)	109.5
C(38)-O(8)-K(1)	103.7(4)	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
C(37)-O(8)-K(1)	102.5(3)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
S(1)-N(1)-Si(1')	136.9(3)	O(3)-C(28)-C(29)	110.1(7)
S(1)-N(1)-Si(1)	141.9(3)	O(3)-C(28)-H(28A)	109.6
Si(1')-N(1)-Si(1)	34.72(16)	C(29)-C(28)-H(28A)	109.6
S(2)-N(2)-Si(2)	132.7(3)	O(3)-C(28)-H(28B)	109.6
C(6)-C(1)-C(2)	118.9(5)	C(29)-C(28)-H(28B)	109.6
C(6)-C(1)-S(1)	121.2(4)	H(28A)-C(28)-H(28B)	108.2
C(2)-C(1)-S(1)	119.8(4)	O(4)-C(29)-C(28)	109.9(8)
C(3)-C(2)-C(1)	119.6(5)	O(4)-C(29)-H(29A)	109.7
C(3)-C(2)-H(2)	120.2	C(28)-C(29)-H(29A)	109.7
C(1)-C(2)-H(2)	120.2	O(4)-C(29)-H(29B)	109.7
C(4)-C(3)-C(2)	122.2(6)	C(28)-C(29)-H(29B)	109.7
C(4)-C(3)-H(3)	118.9	H(29A)-C(29)-H(29B)	108.2
C(2)-C(3)-H(3)	118.9	O(4)-C(30)-C(31)	109.1(8)
C(3)-C(4)-C(5)	117.5(5)	O(4)-C(30)-H(30A)	109.9
C(3)-C(4)-C(7)	121.6(6)	C(31)-C(30)-H(30A)	109.9
C(5)-C(4)-C(7)	120.9(6)	O(4)-C(30)-H(30B)	109.9
C(6)-C(5)-C(4)	121.6(5)	C(31)-C(30)-H(30B)	109.9
C(6)-C(5)-H(5)	119.2	H(30A)-C(30)-H(30B)	108.3
C(4)-C(5)-H(5)	119.2	O(5)-C(31)-C(30)	111.1(8)
C(5)-C(6)-C(1)	120.2(5)	O(5)-C(31)-H(31A)	109.4
C(5)-C(6)-H(6)	119.9	C(30)-C(31)-H(31A)	109.4
C(1)-C(6)-H(6)	119.9	O(5)-C(31)-H(31B)	109.4
C(4)-C(7)-H(7A)	109.5	C(30)-C(31)-H(31B)	109.4
C(4)-C(7)-H(7B)	109.5	H(31A)-C(31)-H(31B)	108.0
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	O(5)-C(32)-C(33)	112.4(9)
C(4)-C(7)-H(7C)	109.5	O(5)-C(32)-H(32A)	109.1
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(33)-C(32)-H(32A)	109.1
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	O(5)-C(32)-H(32B)	109.1
Si(1)-C(8)-H(8A)	109.5	C(33)-C(32)-H(32B)	109.1
Si(1)-C(8)-H(8B)	109.5	H(32A)-C(32)-H(32B)	107.9
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	O(6)-C(33)-C(32)	104.6(9)
Si(1)-C(8)-H(8C)	109.5	O(6)-C(33)-H(33A)	110.8
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(32)-C(33)-H(33A)	110.8
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	O(6)-C(33)-H(33B)	110.8
Si(1')-C(8')-H(8D)	109.5	C(32)-C(33)-H(33B)	110.8
Si(1')-C(8')-H(8E)	109.5	H(33A)-C(33)-H(33B)	108.9
H(8D)-C(8')-H(8E)	109.5	O(6)-C(34)-C(35)	127.6(10)
Si(1')-C(8')-H(8F)	109.5	O(6)-C(34)-K(1)	46.4(6)
H(8D)-C(8')-H(8F)	109.5	C(35)-C(34)-K(1)	85.6(5)
H(8E)-C(8')-H(8F)	109.5	O(6)-C(34)-H(34A)	105.4
Si(1)-C(9)-H(9A)	109.5	C(35)-C(34)-H(34A)	105.4
Si(1)-C(9)-H(9B)	109.5	K(1)-C(34)-H(34A)	144.2

H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	O(6)-C(34)-H(34B)	105.4
Si(1)-C(9)-H(9C)	109.5	C(35)-C(34)-H(34B)	105.4
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	K(1)-C(34)-H(34B)	103.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	H(34A)-C(34)-H(34B)	106.0
Si(1')-C(9')-H(9D)	109.5	O(7)-C(35)-C(34)	109.3(6)
Si(1')-C(9')-H(9E)	109.5	O(7)-C(35)-H(35A)	109.8
H(9D)-C(9')-H(9E)	109.5	C(34)-C(35)-H(35A)	109.8
Si(1')-C(9')-H(9F)	109.5	O(7)-C(35)-H(35B)	109.8
H(9D)-C(9')-H(9F)	109.5	C(34)-C(35)-H(35B)	109.8
H(9E)-C(9')-H(9F)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	108.3
C(11)-C(10)-C(12)	120.4(15)	O(7)-C(36)-C(37)	108.4(5)
C(11)-C(10)-C(13)	107.5(12)	O(7)-C(36)-H(36A)	110.0
C(12)-C(10)-C(13)	98.8(13)	C(37)-C(36)-H(36A)	110.0
C(11)-C(10)-Si(1)	111.7(9)	O(7)-C(36)-H(36B)	110.0
C(12)-C(10)-Si(1)	107.4(12)	C(37)-C(36)-H(36B)	110.0
C(13)-C(10)-Si(1)	110.1(9)	H(36A)-C(36)-H(36B)	108.4
C(11')-C(10')-C(13')	108.0(12)	O(8)-C(37)-C(36)	108.8(5)
C(11')-C(10')-C(12')	101.4(14)	O(8)-C(37)-H(37A)	109.9
C(13')-C(10')-C(12')	108.8(12)	C(36)-C(37)-H(37A)	109.9
C(11')-C(10')-Si(1')	113.0(12)	O(8)-C(37)-H(37B)	109.9
C(13')-C(10')-Si(1')	111.8(10)	C(36)-C(37)-H(37B)	109.9
C(12')-C(10')-Si(1')	113.2(9)	H(37A)-C(37)-H(37B)	108.3
C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	O(8)-C(38)-C(39)	108.8(6)
C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	O(8)-C(38)-H(38A)	109.9
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	C(39)-C(38)-H(38A)	109.9
C(10)-C(11)-H(11C)	109.5	O(8)-C(38)-H(38B)	109.9
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	C(39)-C(38)-H(38B)	109.9
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	H(38A)-C(38)-H(38B)	108.3
C(10')-C(11')-H(11D)	109.5	O(3)-C(39)-C(38)	110.3(6)
C(10')-C(11')-H(11E)	109.5	O(3)-C(39)-H(39A)	109.6
H(11D)-C(11')-H(11E)	109.5	C(38)-C(39)-H(39A)	109.6
C(10')-C(11')-H(11F)	109.5	O(3)-C(39)-H(39B)	109.6
H(11D)-C(11')-H(11F)	109.5	C(38)-C(39)-H(39B)	109.6
H(11E)-C(11')-H(11F)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	108.1
C(10)-C(12)-H(12A)	109.5		

7.1.3.5 Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2)

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K1	0.0488(7)	0.0469(6)	0.0419(6)	-0.0029(5)	-0.0031(6)	0.0046(6)
S1	0.0390(6)	0.0380(6)	0.0310(6)	-0.0004(6)	0.0014(5)	-0.0023(5)
S2	0.0390(7)	0.0375(6)	0.0304(5)	-0.0012(5)	0.0014(5)	-0.0082(5)
Si1	0.065(2)	0.0483(18)	0.0285(14)	-0.0016(13)	-0.0036(14)	-0.0196(17)
Si1'	0.068(2)	0.054(2)	0.0396(17)	0.0010(16)	0.0000(16)	0.000(2)
Si2	0.0526(9)	0.0440(8)	0.0408(8)	-0.0070(6)	0.0058(7)	-0.0003(7)
O1	0.0412(19)	0.0401(17)	0.0387(18)	-0.0038(15)	0.0031(16)	0.0011(16)

O2	0.0398(19)	0.0396(18)	0.0393(19)	0.0051(14)	-0.0010(15)	-0.0044(15)
O3	0.044(2)	0.063(3)	0.131(4)	0.015(3)	0.004(3)	-0.006(2)
O4	0.126(5)	0.051(3)	0.107(4)	-0.017(3)	-0.055(4)	0.011(3)
O5	0.168(5)	0.064(3)	0.069(3)	-0.002(2)	0.011(4)	0.020(4)
O6	0.088(4)	0.267(7)	0.091(3)	0.029(5)	0.013(3)	0.041(5)
O7	0.060(3)	0.077(3)	0.066(3)	0.007(2)	-0.021(2)	0.003(2)
O8	0.085(3)	0.064(2)	0.049(2)	-0.001(2)	0.016(2)	0.014(3)
N1	0.051(3)	0.049(3)	0.040(2)	0.006(2)	0.002(2)	-0.001(2)
N2	0.045(3)	0.048(2)	0.040(2)	-0.0088(19)	0.004(2)	-0.009(2)
C1	0.034(3)	0.036(3)	0.042(3)	-0.004(2)	0.001(2)	0.002(2)
C2	0.038(3)	0.064(4)	0.046(3)	0.007(3)	-0.005(3)	-0.008(3)
C3	0.047(4)	0.071(4)	0.057(4)	0.011(3)	0.012(3)	-0.008(3)
C4	0.031(3)	0.056(3)	0.079(4)	-0.012(3)	0.006(3)	-0.006(3)
C5	0.039(3)	0.067(4)	0.062(4)	-0.017(3)	-0.008(3)	-0.002(3)
C6	0.039(3)	0.050(3)	0.048(3)	0.000(2)	-0.005(3)	0.001(2)
C7	0.049(4)	0.095(5)	0.100(5)	-0.010(4)	0.014(4)	-0.027(4)
C8	0.061(8)	0.059(7)	0.055(7)	0.012(6)	-0.001(6)	0.010(7)
C8'	0.066(8)	0.075(9)	0.061(8)	0.011(7)	0.002(6)	-0.001(7)
C9	0.060(7)	0.056(7)	0.063(7)	-0.006(6)	-0.001(6)	-0.012(6)
C9'	0.099(9)	0.079(8)	0.083(8)	-0.024(7)	0.000(7)	-0.024(7)
C10	0.090(8)	0.065(7)	0.034(5)	-0.006(5)	0.006(5)	0.009(6)
C10'	0.079(8)	0.063(7)	0.083(8)	-0.009(6)	-0.040(7)	0.013(6)
C11	0.069(9)	0.050(7)	0.058(7)	-0.001(6)	0.012(7)	0.024(7)
C11'	0.065(8)	0.080(10)	0.075(9)	0.000(8)	0.013(7)	0.010(8)
C12	0.146(15)	0.144(13)	0.102(12)	-0.006(9)	0.006(9)	0.000(10)
C12'	0.048(7)	0.081(7)	0.030(5)	0.012(5)	0.012(5)	0.015(6)
C13	0.102(9)	0.083(8)	0.088(8)	-0.034(7)	0.007(7)	-0.030(7)
C13'	0.079(9)	0.078(8)	0.079(8)	0.018(7)	0.002(7)	-0.003(7)
C14	0.037(3)	0.034(2)	0.040(2)	0.000(2)	-0.001(2)	0.000(2)
C15	0.037(3)	0.030(2)	0.036(2)	-0.002(2)	-0.002(2)	-0.004(2)
C16	0.045(3)	0.108(5)	0.045(3)	-0.007(3)	0.001(3)	-0.007(4)
C17	0.041(3)	0.102(5)	0.062(4)	-0.021(4)	-0.010(3)	-0.002(3)
C18	0.043(3)	0.035(3)	0.062(4)	0.000(3)	0.009(3)	-0.003(2)
C19	0.054(3)	0.081(4)	0.043(3)	0.009(3)	0.007(3)	-0.006(3)
C20	0.039(3)	0.075(4)	0.046(3)	0.016(3)	-0.004(2)	-0.012(3)
C21	0.044(4)	0.075(4)	0.105(5)	0.001(4)	0.022(3)	0.000(3)
C22	0.110(6)	0.069(5)	0.083(5)	-0.004(4)	-0.004(5)	0.031(4)
C23	0.059(4)	0.103(5)	0.077(4)	-0.028(4)	0.023(3)	-0.021(4)
C24	0.076(4)	0.062(4)	0.039(3)	0.000(3)	-0.001(3)	-0.004(3)
C25	0.130(7)	0.086(5)	0.067(4)	0.021(4)	-0.007(5)	0.013(5)
C26	0.142(8)	0.144(7)	0.038(3)	-0.014(4)	0.020(4)	0.012(7)
C27	0.093(6)	0.098(5)	0.062(4)	-0.013(4)	-0.020(4)	-0.017(5)
C28	0.054(4)	0.072(4)	0.183(8)	-0.007(5)	0.001(5)	-0.011(4)
C29	0.098(6)	0.081(5)	0.164(8)	-0.030(6)	-0.050(6)	0.011(5)
C30	0.165(8)	0.093(6)	0.101(6)	-0.015(5)	-0.075(6)	0.013(6)
C31	0.205(9)	0.082(5)	0.063(4)	-0.010(4)	-0.026(6)	0.000(6)
C32	0.186(8)	0.096(6)	0.101(6)	0.023(5)	0.046(6)	0.020(6)

C33	0.126(6)	0.133(6)	0.102(4)	0.032(5)	0.029(5)	0.026(5)
C34	0.088(6)	0.228(9)	0.110(7)	-0.029(7)	0.027(4)	-0.029(7)
C35	0.027(3)	0.083(5)	0.153(8)	0.038(5)	-0.003(4)	0.003(3)
C36	0.099(5)	0.054(4)	0.078(5)	0.005(3)	-0.042(4)	-0.009(4)
C37	0.140(5)	0.054(4)	0.043(3)	-0.005(3)	-0.012(4)	0.013(4)
C38	0.118(7)	0.105(6)	0.068(5)	0.020(4)	0.045(5)	0.034(6)
C39	0.066(5)	0.101(5)	0.126(6)	0.040(5)	0.040(5)	0.015(4)

7.1.3.6 Torsionswinkel (deg)

N(1)-S(1)-O(1)-K(1)	180.0(3)	C(9')-Si(1')-N(1)-Si(1)	-169.1(8)
C(14)-S(1)-O(1)-K(1)	-51.8(4)	C(8')-Si(1')-N(1)-Si(1)	77.4(6)
C(1)-S(1)-O(1)-K(1)	63.8(3)	C(10)-Si(1)-N(1)-S(1)	-65.1(7)
O(2)-K(1)-O(1)-S(1)	25.8(3)	C(9)-Si(1)-N(1)-S(1)	59.2(8)
O(7)-K(1)-O(1)-S(1)	81.1(3)	C(8)-Si(1)-N(1)-S(1)	176.6(7)
O(3)-K(1)-O(1)-S(1)	-58.5(3)	C(10)-Si(1)-N(1)-Si(1')	38.6(5)
O(5)-K(1)-O(1)-S(1)	-172.2(3)	C(9)-Si(1)-N(1)-Si(1')	162.9(6)
O(6)-K(1)-O(1)-S(1)	139.2(3)	C(8)-Si(1)-N(1)-Si(1')	-79.7(6)
O(4)-K(1)-O(1)-S(1)	-113.7(3)	O(2)-S(2)-N(2)-Si(2)	51.5(5)
O(8)-K(1)-O(1)-S(1)	-4.4(4)	C(14)-S(2)-N(2)-Si(2)	-78.3(4)
C(34)-K(1)-O(1)-S(1)	124.6(3)	C(15)-S(2)-N(2)-Si(2)	164.7(4)
N(2)-S(2)-O(2)-K(1)	163.1(2)	C(22)-Si(2)-N(2)-S(2)	122.2(4)
C(14)-S(2)-O(2)-K(1)	-67.1(3)	C(23)-Si(2)-N(2)-S(2)	1.2(5)
C(15)-S(2)-O(2)-K(1)	50.5(3)	C(24)-Si(2)-N(2)-S(2)	-120.3(4)
O(1)-K(1)-O(2)-S(2)	41.9(2)	O(1)-S(1)-C(1)-C(6)	104.5(4)
O(7)-K(1)-O(2)-S(2)	-101.7(2)	N(1)-S(1)-C(1)-C(6)	-21.8(5)
O(3)-K(1)-O(2)-S(2)	143.9(3)	C(14)-S(1)-C(1)-C(6)	-139.0(4)
O(5)-K(1)-O(2)-S(2)	14.9(4)	O(1)-S(1)-C(1)-C(2)	-71.3(4)
O(6)-K(1)-O(2)-S(2)	-51.9(3)	N(1)-S(1)-C(1)-C(2)	162.4(4)
O(4)-K(1)-O(2)-S(2)	99.8(3)	C(14)-S(1)-C(1)-C(2)	45.2(5)
O(8)-K(1)-O(2)-S(2)	-159.4(3)	C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.6(8)
C(34)-K(1)-O(2)-S(2)	-65.0(3)	S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	175.3(4)
O(1)-K(1)-O(3)-C(39)	132.5(5)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.8(9)
O(2)-K(1)-O(3)-C(39)	66.0(5)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.3(9)
O(7)-K(1)-O(3)-C(39)	-16.8(5)	C(2)-C(3)-C(4)-C(7)	-179.3(6)
O(5)-K(1)-O(3)-C(39)	-148.5(5)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.5(9)
O(6)-K(1)-O(3)-C(39)	-84.3(6)	C(7)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.8(5)
O(4)-K(1)-O(3)-C(39)	-152.9(5)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.8(8)
O(8)-K(1)-O(3)-C(39)	-5.7(5)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1.4(8)
C(34)-K(1)-O(3)-C(39)	-52.9(7)	S(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-174.4(4)
O(1)-K(1)-O(3)-C(28)	-73.6(5)	N(1)-Si(1)-C(10)-C(11)	63.5(11)
O(2)-K(1)-O(3)-C(28)	-140.1(5)	C(9)-Si(1)-C(10)-C(11)	-63.7(12)
O(7)-K(1)-O(3)-C(28)	137.1(5)	C(8)-Si(1)-C(10)-C(11)	-178.5(11)
O(5)-K(1)-O(3)-C(28)	5.4(5)	N(1)-Si(1)-C(10)-C(12)	-162.5(11)
O(6)-K(1)-O(3)-C(28)	69.6(6)	C(9)-Si(1)-C(10)-C(12)	70.3(13)
O(4)-K(1)-O(3)-C(28)	1.0(5)	C(8)-Si(1)-C(10)-C(12)	-44.4(13)

O(8)-K(1)-O(3)-C(28)	148.2(5)	N(1)-Si(1)-C(10)-C(13)	-55.9(10)
C(34)-K(1)-O(3)-C(28)	101.0(6)	C(9)-Si(1)-C(10)-C(13)	176.9(10)
O(1)-K(1)-O(4)-C(30)	-45.1(6)	C(8)-Si(1)-C(10)-C(13)	62.1(11)
O(2)-K(1)-O(4)-C(30)	-97.0(6)	N(1)-Si(1')-C(10')-C(11')	-72.7(13)
O(7)-K(1)-O(4)-C(30)	118.2(6)	C(9')-Si(1')-C(10')-C(11')	55.4(14)
O(3)-K(1)-O(4)-C(30)	-152.5(6)	C(8')-Si(1')-C(10')-C(11')	168.3(12)
O(5)-K(1)-O(4)-C(30)	32.2(5)	N(1)-Si(1')-C(10')-C(13')	49.4(10)
O(6)-K(1)-O(4)-C(30)	56.5(6)	C(9')-Si(1')-C(10')-C(13')	177.6(10)
O(8)-K(1)-O(4)-C(30)	178.7(5)	C(8')-Si(1')-C(10')-C(13')	-69.6(11)
C(34)-K(1)-O(4)-C(30)	65.7(6)	N(1)-Si(1')-C(10')-C(12')	172.7(8)
O(1)-K(1)-O(4)-C(29)	76.4(5)	C(9')-Si(1')-C(10')-C(12')	-59.1(12)
O(2)-K(1)-O(4)-C(29)	24.4(6)	C(8')-Si(1')-C(10')-C(12')	53.7(12)
O(7)-K(1)-O(4)-C(29)	-120.4(5)	O(2)-S(2)-C(14)-S(1)	29.4(4)
O(3)-K(1)-O(4)-C(29)	-31.0(5)	N(2)-S(2)-C(14)-S(1)	163.4(3)
O(5)-K(1)-O(4)-C(29)	153.6(6)	C(15)-S(2)-C(14)-S(1)	-84.3(4)
O(6)-K(1)-O(4)-C(29)	177.9(5)	O(1)-S(1)-C(14)-S(2)	20.8(4)
O(8)-K(1)-O(4)-C(29)	-59.9(5)	N(1)-S(1)-C(14)-S(2)	154.4(3)
C(34)-K(1)-O(4)-C(29)	-172.9(5)	C(1)-S(1)-C(14)-S(2)	-91.5(4)
O(1)-K(1)-O(5)-C(32)	-121.1(6)	O(2)-S(2)-C(15)-C(20)	-101.1(5)
O(2)-K(1)-O(5)-C(32)	-95.5(6)	N(2)-S(2)-C(15)-C(20)	134.7(5)
O(7)-K(1)-O(5)-C(32)	11.0(7)	C(14)-S(2)-C(15)-C(20)	17.1(5)
O(3)-K(1)-O(5)-C(32)	143.7(6)	O(2)-S(2)-C(15)-C(16)	76.8(5)
O(6)-K(1)-O(5)-C(32)	-3.6(6)	N(2)-S(2)-C(15)-C(16)	-47.4(5)
O(4)-K(1)-O(5)-C(32)	148.1(7)	C(14)-S(2)-C(15)-C(16)	-165.0(5)
O(8)-K(1)-O(5)-C(32)	74.4(7)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-2.8(10)
C(34)-K(1)-O(5)-C(32)	-2.4(6)	S(2)-C(15)-C(16)-C(17)	179.2(5)
O(1)-K(1)-O(5)-C(31)	90.8(6)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.0(11)
O(2)-K(1)-O(5)-C(31)	116.4(5)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	2.3(10)
O(7)-K(1)-O(5)-C(31)	-137.1(6)	C(16)-C(17)-C(18)-C(21)	-177.6(6)
O(3)-K(1)-O(5)-C(31)	-4.4(6)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.9(9)
O(6)-K(1)-O(5)-C(31)	-151.7(6)	C(21)-C(18)-C(19)-C(20)	178.1(6)
O(4)-K(1)-O(5)-C(31)	0.0(5)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	3.3(9)
O(8)-K(1)-O(5)-C(31)	-73.7(7)	S(2)-C(15)-C(20)-C(19)	-178.8(4)
C(34)-K(1)-O(5)-C(31)	-150.5(6)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-0.9(10)
O(1)-K(1)-O(6)-C(34)	-122.3(12)	N(2)-Si(2)-C(24)-C(27)	-60.5(5)
O(2)-K(1)-O(6)-C(34)	-51.5(12)	C(22)-Si(2)-C(24)-C(27)	57.0(6)
O(7)-K(1)-O(6)-C(34)	11.8(11)	C(23)-Si(2)-C(24)-C(27)	175.0(5)
O(3)-K(1)-O(6)-C(34)	94.9(13)	N(2)-Si(2)-C(24)-C(25)	59.0(5)
O(5)-K(1)-O(6)-C(34)	175.8(13)	C(22)-Si(2)-C(24)-C(25)	176.6(5)
O(4)-K(1)-O(6)-C(34)	150.8(12)	C(23)-Si(2)-C(24)-C(25)	-65.4(6)
O(8)-K(1)-O(6)-C(34)	31.1(12)	N(2)-Si(2)-C(24)-C(26)	178.1(5)
O(1)-K(1)-O(6)-C(33)	32.0(8)	C(22)-Si(2)-C(24)-C(26)	-64.3(6)
O(2)-K(1)-O(6)-C(33)	102.8(8)	C(23)-Si(2)-C(24)-C(26)	53.7(6)
O(7)-K(1)-O(6)-C(33)	166.1(9)	C(39)-O(3)-C(28)-C(29)	-175.0(7)
O(3)-K(1)-O(6)-C(33)	-110.8(8)	K(1)-O(3)-C(28)-C(29)	29.5(9)
O(5)-K(1)-O(6)-C(33)	-29.9(7)	C(30)-O(4)-C(29)-C(28)	179.6(7)
O(4)-K(1)-O(6)-C(33)	-54.9(8)	K(1)-O(4)-C(29)-C(28)	62.1(7)

O(8)-K(1)-O(6)-C(33)	-174.6(7)	O(3)-C(28)-C(29)-O(4)	-62.4(8)
C(34)-K(1)-O(6)-C(33)	154.3(17)	C(29)-O(4)-C(30)-C(31)	177.6(7)
O(1)-K(1)-O(7)-C(36)	-115.4(4)	K(1)-O(4)-C(30)-C(31)	-64.1(8)
O(2)-K(1)-O(7)-C(36)	-65.7(4)	C(32)-O(5)-C(31)-C(30)	178.3(8)
O(3)-K(1)-O(7)-C(36)	20.3(5)	K(1)-O(5)-C(31)-C(30)	-31.6(9)
O(5)-K(1)-O(7)-C(36)	153.7(4)	O(4)-C(30)-C(31)-O(5)	67.0(10)
O(6)-K(1)-O(7)-C(36)	167.9(5)	C(31)-O(5)-C(32)-C(33)	-175.5(7)
O(4)-K(1)-O(7)-C(36)	88.1(5)	K(1)-O(5)-C(32)-C(33)	35.4(10)
O(8)-K(1)-O(7)-C(36)	9.2(4)	C(34)-O(6)-C(33)-C(32)	-148.7(14)
C(34)-K(1)-O(7)-C(36)	172.7(6)	K(1)-O(6)-C(33)-C(32)	58.1(10)
O(1)-K(1)-O(7)-C(35)	82.1(5)	O(5)-C(32)-C(33)-O(6)	-60.1(11)
O(2)-K(1)-O(7)-C(35)	131.8(4)	C(33)-O(6)-C(34)-C(35)	177.4(11)
O(3)-K(1)-O(7)-C(35)	-142.1(4)	K(1)-O(6)-C(34)-C(35)	-30(2)
O(5)-K(1)-O(7)-C(35)	-8.8(5)	C(33)-O(6)-C(34)-K(1)	-152.7(17)
O(6)-K(1)-O(7)-C(35)	5.4(4)	O(1)-K(1)-C(34)-O(6)	62.0(12)
O(4)-K(1)-O(7)-C(35)	-74.4(5)	O(2)-K(1)-C(34)-O(6)	133.2(11)
O(8)-K(1)-O(7)-C(35)	-153.3(5)	O(7)-K(1)-C(34)-O(6)	-165.1(14)
C(34)-K(1)-O(7)-C(35)	10.2(5)	O(3)-K(1)-C(34)-O(6)	-112.2(11)
O(1)-K(1)-O(8)-C(38)	-34.1(5)	O(5)-K(1)-C(34)-O(6)	-3.6(11)
O(2)-K(1)-O(8)-C(38)	-62.8(4)	O(4)-K(1)-C(34)-O(6)	-33.1(13)
O(7)-K(1)-O(8)-C(38)	-155.8(5)	O(8)-K(1)-C(34)-O(6)	-151.1(12)
O(3)-K(1)-O(8)-C(38)	36.3(4)	O(1)-K(1)-C(34)-C(35)	-141.3(6)
O(5)-K(1)-O(8)-C(38)	124.1(5)	O(2)-K(1)-C(34)-C(35)	-70.1(7)
O(6)-K(1)-O(8)-C(38)	-175.3(5)	O(7)-K(1)-C(34)-C(35)	-8.4(5)
O(4)-K(1)-O(8)-C(38)	65.1(5)	O(3)-K(1)-C(34)-C(35)	44.5(9)
C(34)-K(1)-O(8)-C(38)	-166.9(5)	O(5)-K(1)-C(34)-C(35)	153.0(7)
O(1)-K(1)-O(8)-C(37)	83.7(4)	O(6)-K(1)-C(34)-C(35)	156.7(17)
O(2)-K(1)-O(8)-C(37)	55.0(4)	O(4)-K(1)-C(34)-C(35)	123.5(6)
O(7)-K(1)-O(8)-C(37)	-38.0(4)	O(8)-K(1)-C(34)-C(35)	5.6(7)
O(3)-K(1)-O(8)-C(37)	154.1(4)	C(36)-O(7)-C(35)-C(34)	178.6(7)
O(5)-K(1)-O(8)-C(37)	-118.1(5)	K(1)-O(7)-C(35)-C(34)	-17.4(9)
O(6)-K(1)-O(8)-C(37)	-57.5(4)	O(6)-C(34)-C(35)-O(7)	33(2)
O(4)-K(1)-O(8)-C(37)	-177.1(4)	K(1)-C(34)-C(35)-O(7)	11.8(6)
C(34)-K(1)-O(8)-C(37)	-49.2(4)	C(35)-O(7)-C(36)-C(37)	-175.6(6)
O(1)-S(1)-N(1)-Si(1')	-10.8(6)	K(1)-O(7)-C(36)-C(37)	20.9(7)
C(14)-S(1)-N(1)-Si(1')	-139.1(4)	C(38)-O(8)-C(37)-C(36)	179.3(5)
C(1)-S(1)-N(1)-Si(1')	104.6(5)	K(1)-O(8)-C(37)-C(36)	68.4(5)
O(1)-S(1)-N(1)-Si(1)	43.3(6)	O(7)-C(36)-C(37)-O(8)	-63.0(6)
C(14)-S(1)-N(1)-Si(1)	-85.0(5)	C(37)-O(8)-C(38)-C(39)	-177.0(6)
C(1)-S(1)-N(1)-Si(1)	158.7(5)	K(1)-O(8)-C(38)-C(39)	-66.8(6)
C(10')-Si(1')-N(1)-S(1)	75.3(7)	C(28)-O(3)-C(39)-C(38)	179.7(6)
C(9')-Si(1')-N(1)-S(1)	-50.4(8)	K(1)-O(3)-C(39)-C(38)	-24.8(8)
C(8')-Si(1')-N(1)-S(1)	-163.9(6)	O(8)-C(38)-C(39)-O(3)	65.0(8)
C(10')-Si(1')-N(1)-Si(1)	-43.4(5)		

7.2 Literatur

- [1] T. C. Nugent, M. El-Shazly, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 753-819.
- [2] P. Imming, *Pharmazie in unserer Zeit* **1989**, *18*, 20-24.
- [3] a) J.-S. Liu, Y.-L. Zhu, C.-M. Yu, Y.-Z. Zhou, Y.-Y. Han, F.-W. Wu, B.-F. Qi, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 837-839; b) X. C. Tang, P. De Sarno, K. Sugaya, E. Giacobini, *J. Neurosci. Res.* **1989**, *24*, 276-285.
- [4] B. Wang, H. Wang, Z. Wei, Y. Song, L. Zhang, H. Chen, *J Neural Transm* **2009**, *116*, 457-465.
- [5] a) N. Chida, in *Chemistry of Opioids*, Vol. 299 (Ed.: H. Nagase), Springer Berlin Heidelberg, **2011**, pp. 1-28; b) L. M. Mascavage, M. L. Wilson, D. R. Dalton, *Curr. Org. Synth.* **2006**, *3*, 99-120.
- [6] C.-y. Chen, R. A. Reamer, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 293-294.
- [7] I. D. Gridnev, M. Yasutake, N. Higashi, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5268-5276.
- [8] G. H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [9] a) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-704; b) E. Haak, S. Doye, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 296-303; c) R. Taube, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds (2nd Edition)*, Vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**, pp. 513-524; d) T. E. Müller, K. C. Hultzs, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795-3892.
- [10] a) M. Nobis, B. Driessen-Hölscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983-3985; b) K. C. Hultzs, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 367-391; c) K. K. Hii, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 341-349; d) R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 4555-4563; e) K. D. Hesp, M. Stradiotto, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1192-1207; f) N. Nishina, Y. Yamamoto, in *Hydrofunctionalization*, Vol. 43 (Eds.: V. P. Ananikov, M. Tanaka), **2013**, pp. 115-143; g) P. W. Roesky, T. E. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2708-2710; h) I. Aillaud, J. Collin, J. Hannedouche, E. Schulz, *Dalton Trans.* **2007**, 5105-5118; i) A. L. Reznichenko, K. C. Hultzs, in *Chiral Amine Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, pp. 341-375; j) J. Hannedouche, E. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4972-4985.
- [11] A. M. Johns, M. Utsunomiya, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1828-1839.
- [12] K. Komeyama, T. Morimoto, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2938-2941.
- [13] J. Michaux, V. Terrasson, S. Marque, J. Wehbe, D. Prim, J.-M. Campagne, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 2601-2603.
- [14] X. Shen, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 564-567.
- [15] T. M. Nguyen, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9588-9591.
- [16] a) J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795-813; b) I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935-946; c) S. Doye, *Synlett* **2004**, 1653-1672; d) G. Zi, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 68-75; e) A. L. Reznichenko, K. C. Hultzs, in *Hydrofunctionalization*, Vol. 43 (Eds.: V. P. Ananikov, M. Tanaka), **2013**, pp. 51-114; f) F. Zhang, H. Song, G. Zi, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1547-1566; g) A. L. Reznichenko, T. J. Emge, S. Audörsch, E. G. Klauber, K. C. Hultzs, B. Schmidt, *Organometallics* **2011**, *30*,

- 921-924; h) F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 104-114; i) K. C. Hultzs, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1819-1824; j) R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1407-1420.
- [17] a) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 673-686; b) K. C. Hultzs, D. V. Gribkov, F. Hampel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4441-4452; c) G. Zi, *Dalton Trans.* **2009**, 9101-9109.
- [18] K. Manna, S. Xu, A. D. Sadow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1865-1868.
- [19] K. Manna, M. L. Kruse, A. D. Sadow, *Acs Catalysis* **2011**, 1, 1637-1642.
- [20] F. Buch, S. Harder, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2008**, 63, 169-177.
- [21] P. Horrillo-Martínez, K. C. Hultzs, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2054-2056.
- [22] X. Zhang, T. J. Emge, K. C. Hultzs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 394-398.
- [23] P. H. Martinez, K. C. Hultzs, F. Hampel, *Chem. Commun.* **2006**, 2221-2223.
- [24] Tabellen für das Labor, Merck, Darmstadt.
- [25] S. Tobisch, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9182-9191.
- [26] M. R. Gagne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4108-4109.
- [27] M. R. Gagne, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, 11, 2003-2005.
- [28] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagne, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10241-10254.
- [29] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021-1023.
- [30] Y. K. Kim, T. Livinghouse, J. E. Bercaw, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2933-2935.
- [31] D. V. Gribkov, K. C. Hultzs, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3748-3759.
- [32] A. L. Reznichenko, H. N. Nguyen, K. C. Hultzs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8984-8987.
- [33] Y. Chapurina, H. Ibrahim, R. Guillot, E. Kolodziej, J. Collin, A. Trifonov, E. Schulz, J. Hannedouche, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 10163-10172.
- [34] a) F. Lauterwasser, P. G. Hayes, S. Bräse, W. E. Piers, L. L. Schafer, *Organometallics* **2004**, 23, 2234-2237; b) Y. K. Kim, T. Livinghouse, Y. Horino, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9560-9561; c) Y. K. Kim, T. Livinghouse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3645-3647; d) M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3606-3616.
- [35] Y. Zhang, W. Yao, H. Li, Y. Mu, *Organometallics* **2012**, 31, 4670-4679.
- [36] R. Heck, E. Schulz, J. Collin, J.-F. Carpentier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 268, 163-168.
- [37] N. Meyer, A. Zulys, P. W. Roesky, *Organometallics* **2006**, 25, 4179-4182.
- [38] D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultzs, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 321-330.
- [39] P. Benndorf, J. Jenter, L. Zielke, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2574-2576.
- [40] S. Hong, S. Tian, M. V. Metz, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14768-14783.
- [41] M. Reggelin, C. Zur, *Synthesis* **2000**, 1-64.
- [42] C. Bolm, F. Bienewald, K. Harms, *Synlett* **1996**, 1996, 775-776.
- [43] a) C. Bolm, M. Verrucci, O. Simic, C. P. R. Hackenberger, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 1696-1700; b) C. Bolm, M. Martin, O. Simic, M. Verrucci, *Org. Lett.*

- 2003, 5, 427-429; c) C. Bolm, O. Simic, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3830-3831.
- [44] C. Bolm, O. Simić, M. Martin, *Synlett* **2001**, 2001, 1878-1880.
- [45] V. Cadierno, J. Díez, S. E. García-Garrido, J. Gimeno, A. Pizzano, *Polyhedron* **2010**, 29, 3380-3386.
- [46] M. Harmata, S. K. Ghosh, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3321-3323.
- [47] a) M. Reggelin, C. Mehler, J. P. Kaiser, *Synlett* **2012**, 23, 1095-1098; b) M. Reggelin, H. Weinberger, V. Spohr, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1295-1306.
- [48] a) M. Reggelin, B. Junker, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1232-1239; b) M. Reggelin, H. Weinberger, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6959-6962; c) M. Reggelin, R. Welcker, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5885-5886.
- [49] V. Spohr, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt* **2009**.
- [50] a) C. R. Johnson, C. J. Stark, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 4713-4716; b) C. Bolm, M. Felder, *Synlett* **1994**, 1994, 655-656.
- [51] J. Fuchs, *Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt* **2009**.
- [52] C. Mehler, *Dissertation, Technische Universität Darmstadt* **2013**.
- [53] M. J. McGrath, C. Bolm, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, 3.
- [54] K. J. Hwang, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 99-101.
- [55] a) C. Bolm, J. P. Hildebrand, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5731-5734; b) C. Bolm, J. P. Hildebrand, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 169-175; c) C. Bolm, J. P. Hildebrand, J. Rudolph, *Synthesis* **2000**, 911-913; d) M. Harmata, X. Hong, S. K. Ghosh, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 5233-5236; e) N. Yongpruksa, N. L. Calkins, M. Harmata, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, 47, 7665-7667.
- [56] a) G. Y. Cho, P. Remy, J. Jansson, C. Moessner, C. Bolm, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3293-3296; b) C. Moessner, C. Bolm, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2667-2669; c) J. Sedelmeier, C. Bolm, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6904-6906; d) A. Correa, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2673-2676; e) P.-F. Larsson, A. Correa, M. Carril, P.-O. Norrby, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5691-5693; f) Z.-J. Liu, J.-P. Vors, E. R. F. Gesing, C. Bolm, *Green Chem.* **2011**, 13, 42-45.
- [57] A. Correa, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 391-394.
- [58] B. Vaddula, J. Leazer, R. S. Varma, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 986-990.
- [59] E. A. Merritt, B. Olofsson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9052-9070.
- [60] M. Bielawski, B. Olofsson, *Org. Synth.* **2009**, 86, 308-314.
- [61] M. Bielawski, M. Zhu, B. Olofsson, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 2610-2618.
- [62] L. Kraszkiewicz, L. Skulski, *Synthesis* **2008**, 2008, 2373-2380.
- [63] W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3295-3299.
- [64] a) G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, I. L. Fedushkin, G. K. Fukin, G. A. Domrachev, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich, G. Pavia, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2097-2103; b) H. Peng, J. Ling, Z. Shen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 1076-1085; c) J. Ling, H. Peng, Z. Shen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 3743-3749.
- [65] E. H. Barash, P. S. Coan, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 497-501.
- [66] Y. Mu, W. E. Piers, M. A. MacDonald, M. J. Zaworotko, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 2233-2238.
- [67] R. C. Holz, W. D. W. Horrocks Jr, *J. Magn. Reson.* **1990**, 89, 627-631.

- [68] a) P. Job, *Ann. Chim. Appl.* **1928**, 9, 113-203; b) J. S. Renny, L. L. Tomasevich, E. H. Tallmadge, D. B. Collum, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11998-12013.
- [69] S. Immel, *Unveröffentlichte Ergebnisse, Technische Universität Darmstadt* **2013**.
- [70] a) G. A. Morris, *Encyclop. Nucl. Magn. Resonan.* **2002**, 9, 35-44; b) T. D. W. Claridge, *High-resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier, **2009**.
- [71] M. Nilsson, *J. Magn. Reson.* **2009**, 200, 296-302.
- [72] An dieser Stelle möchte ich Prof. Dr. Michael Reggelin für die Aufnahme und Prozessierung des DOSY danken.
- [73] M. Westerhausen, M. Hartmann, A. Pfitzner, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 837-850.
- [74] R. E. White, T. P. Hanusa, *Organometallics* **2006**, 25, 5621-5630.
- [75] a) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244-13249; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- [76] N. C. Handy, A. J. Cohen, *Mol. Phys.* **2001**, 99, 403-412.
- [77] R. Ahlrichs, K. May, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 943-945.
- [78] P. W. Roesky, *Heteroat. Chem.* **2002**, 13, 514-520.
- [79] R. D. Rogers, L. K. Kurihara, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 129, 277-282.
- [80] a) G. Zhang, L. Cui, Y. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1474-1475; b) M. R. Crimmin, M. Arrowsmith, A. G. M. Barrett, I. J. Casely, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9670-9685; c) Y. Chapurina, J. Hannedouche, J. Collin, R. Guillot, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6918-6920.
- [81] a) R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **1915**, 107, 1080-1106; b) M. E. Jung, G. Piizzi, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1735-1766.
- [82] T. C. Bruice, U. K. Pandit, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5858-5865.
- [83] N. L. Allinger, V. Zalkow, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 701-704.
- [84] J. Hannedouche, I. Aillaud, J. Collin, E. Schulz, A. Trifonov, *Chem. Commun.* **2008**, 3552-3554.
- [85] A. L. Reznichenko, K. C. Hultsch, *Organometallics* **2010**, 29, 24-27.
- [86] a) D. Parker, R. J. Taylor, *Tetrahedron* **1987**, 43, 5451-5456; b) J. Y. Kim, T. Livinghouse, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1737-1739.
- [87] P. Saravanan, A. Bisai, S. Baktharaman, M. Chandrasekhar, V. K. Singh, *Tetrahedron* **2002**, 58, 4693-4706.
- [88] D. Riegert, J. Collin, A. Meddour, E. Schulz, A. Trifonov, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2514-2517.
- [89] a) Y. Tamura, J. Minamikawa, M. Ikeda, *Synthesis* **1977**, 1-17; b) T. C. Kinahan, H. Tye, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 1255-1257; c) C. R. Johnson, M. Haake, C. W. Schroeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6594-6598.
- [90] J. Brandt, H.-J. Gais, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 909-912.
- [91] D. Seebach, U. Grošelj, D. M. Badine, W. B. Schweizer, A. K. Beck, *Helv. Chim. Acta* **2008**, 91, 1999-2034.
- [92] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 4. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2000**.
- [93] 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.
- [94] W. Donghui, A. Chen, C. S. Johnson, Jr., *J. Magn. Reson.* **1995**, 115, 260-264.
- [95] E. C. Alyea, D. C. Bradley, R. G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1580-1584.

Abriss des Lebens- und Bildungsganges

Persönliche Angaben

Name Julia Fuchs
Geburtsdatum 05. April 1985
Geburtsort Aschaffenburg
Anschrift Teichhausstraße 40
64287 Darmstadt
Staatsangehörigkeit deutsch

Ausbildung

seit 12/2009 Promotion in Organischer Chemie
Technische Universität Darmstadt
Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Reggelin
*„Geminal Bis(sulfoximine) als Liganden für die Seltenerdmetall-
katalysierte Enantioselektive Intramolekulare Hydroaminierung von
Aminoolefinen“*

03/2009 – 09/2009 Diplomarbeit in Organischer Chemie
Technische Universität Darmstadt
Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Arbeitskreis Prof. Dr. M. Reggelin
*„Geminal Bis(sulfoximine) als asymmetrische Liganden für die
Katalyse mit Vanadium“*
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie)

10/2004 – 09/2009 Studium Chemie
Technische Universität Darmstadt

09/2006 Vordiplom Chemie
Technische Universität Darmstadt

06/2004 Abitur
Friedrich-Dessauer-Gymnasium Aschaffenburg

Darmstadt, den 30.01.2014

Julia Fuchs
Teichhausstraße 40
64287 Darmstadt

Darmstadt, den 30. Januar 2014

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Julia Fuchs

Julia Fuchs
Teichhausstraße 40
64287 Darmstadt

Darmstadt, den 30. Januar 2014

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Julia Fuchs