

# Iridiumkatalysierte asymmetrische allylische Substitutionen – sehr hohe Regioselektivität und Luftstabilität mit einem Katalysator auf der Basis von Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen und einem Phosphoramidit\*\*

Stephanie Spiess, Carolin Welter, Géraldine Franck, Jean-Philippe Taquet und Günter Helmchen\*

Übergangsmetallkatalysierte asymmetrische allylische Substitutionen haben eine große Anwendungsbreite. Der stereochemische Verlauf und die Regioselektivität dieser Reaktionen variieren erheblich in Abhängigkeit vom Metallion, den Liganden, dem Nucleophil und der Abgangsgruppe. Derzeit werden Pd-Katalysatoren<sup>[1]</sup> hauptsächlich zur Umsetzung 1,3-disubstituierter Allylsubstrate herangezogen, während Ir-Katalysatoren<sup>[2]</sup> Anwendung in der Substitution eines breiten Spektrums monosubstituierter Allylsubstrate finden.

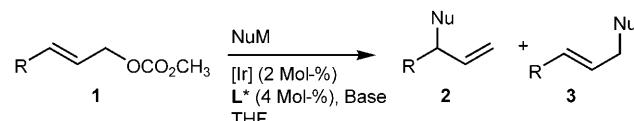
Die zurzeit besten Ir-Katalysatoren werden aus  $[\text{Ir}(\text{codCl})_2]$  ( $\text{cod} = \text{Cycloocta-1,5-dien}$ ) und einem chiralen Phosphoramidit durch baseninduzierte C-H-Aktivierung hergestellt (Schema 1). Obwohl hohe Enantioselektivitäten erreicht werden, weist das Katalysatorsystem mehrere Nachteile auf: 1) Es ist empfindlich gegen Sauerstoff. 2) Seine Langzeitstabilität ist gering. 3) Hohe Selektivitäten werden nur mit wenig polaren Lösungsmitteln, vorzugsweise THF, erzielt. Das Katalysatorsystem ist gegen Wasser und Alkohole stabil, jedoch ist in diesen Lösungsmitteln die Enantioselektivität niedriger als in THF. 4) Die Regioselektivität beträgt für die Substrate **1b–e** nur 3:1 (**2/3**).<sup>[3]</sup>

Wir haben nun ein modifiziertes Katalysatorsystem auf der Basis von Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen (dbcot) und **L2** entwickelt, das erstmals Substitutionen ohne Schutzgas ermöglicht. Zusätzlich konnten die Regioselektivitäten im Vergleich zu den bisherigen Katalysatoren wesentlich verbessert werden. Darüber hinaus beobachteten wir, dass die Katalysatorpräparation durch C-H-Aktivierung für Komplexe von **L2** unter den Standardreaktionsbedingungen reversibel ist.

[\*] S. Spiess, C. Welter, G. Franck, Dr. J.-P. Taquet, Prof. Dr. G. Helmchen  
Organisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6221-544-205  
E-Mail: g.helmchen@oci.uni-heidelberg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 623) und der Landesgraduiertenförderung unterstützt. Wir danken Dr. F. Rominger für die Röntgenkristallstrukturanalyse. Dank der Unterstützung durch ein IJP-Stipendium der Royal Society für Dr. J. M. Brown und G.H. konnten NMR-spektroskopische Untersuchungen von C.W. während mehrerer Besuche in Oxford vorgenommen werden. Wir danken Dr. Brown und seinen Mitarbeitern für ihre großzügige Hilfe und fruchtbare Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802480> zu finden.



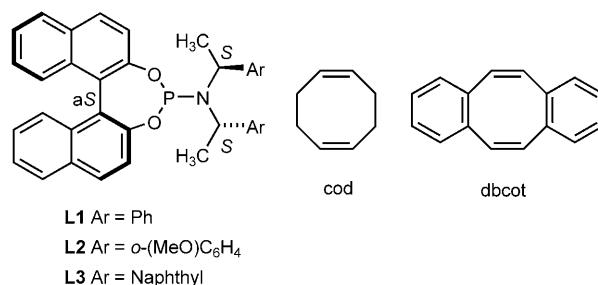
**a** R = Ph, **b** R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ,

**c** R =  $\text{CH}_2\text{OSiPh}_2\text{tBu}$ , **d** R =  $\text{CH}_2\text{OCPH}_3$ ,

**[Ir]** =  $[\{\text{Ir}(\text{codCl})_2\}]$

**e** R =  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCPH}_3$

oder  $[\{\text{Ir}(\text{dbcotCl})_2\}]$

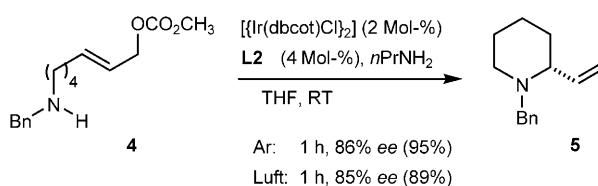


Schema 1. Iridiumkatalysierte allylische Substitutionen.

Der Ligand cod kann durch mehrere Reaktionen vom Iridium entfernt oder modifiziert werden. Zur Verbesserung erschien der Ligand dbcot geeignet, da er stärker an Iridium bindet, seine Iridiumkomplexe keiner intramolekularen C-H-Aktivierung am dbcot-Rest unterliegen und er ein besserer Elektronenakzeptor als cod ist.<sup>[4]</sup>

Die Herstellung von dbcot<sup>[5]</sup> und  $[\{\text{Ir}(\text{dbcotCl})_2\}]^{[4]}$  war unkompliziert. Letzteres wurde unter Argon einer C-H-Aktivierung durch Einwirkung von 1,5,7-Triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-en (TBD)<sup>[6]</sup> oder *n*-Propylamin unterworfen (Schema 3).<sup>[7]</sup> Bei Substitutionsreaktionen mit den Liganden **L1–L3** (Schema 1) erzielte **L2** die besten Ergebnisse.

Bei Verwendung des dbcot-Komplexes unter anaeroben Bedingungen war die Regioselektivität immer erheblich höher als mit dem cod-Komplex (Tabelle 1).<sup>[8]</sup> In einigen Fällen (Nr. 9, 11, 15 und 18), hauptsächlich bei Reaktionen unter salzfreien Bedingungen,<sup>[9]</sup> wurde auf 50 °C erwärmt, um die Reaktionszeiten zu verkürzen. Dies war allgemein ohne signifikanten Verlust an Selektivität möglich. Die Enantio-



Ar: 1 h, 86% ee (95%)

Luft: 1 h, 85% ee (89%)

Schema 2. Intramolekulare allylische Aminierung.

**Tabelle 1:** Allylische Substitutionen unter Argon gemäß Schema 1 mit Katalysatorsystemen basierend auf **L2** und  $\{[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2\}$ <sup>[8]</sup> oder  $\{[\text{Ir}(\text{dbcot})\text{Cl}]_2\}$ .<sup>[a]</sup>

Nr.	Coligand	Base zur C-H-Aktivierung	Carbonat	(Pro)nucleophil	T [°C]	t [h]	Ausbeute	<b>2/3</b> <sup>[c]</sup>	ee [%] <sup>[d]</sup>
							<b>2 + 3</b> [%] <sup>[b]</sup>		
1	cod	<i>n</i> PrNH <sub>2</sub>	<b>1a</b>	BnNH <sub>2</sub>	RT	3	94	96:4	98
2	dbcot	<i>n</i> PrNH <sub>2</sub>	<b>1a</b>	BnNH <sub>2</sub>	RT	3	88	98:2	98
3	dbcot	<i>n</i> PrNH <sub>2</sub>	<b>1a</b>	PhNH <sub>2</sub>	RT	2	95	97:3	98
4 <sup>[e]</sup>	dbcot	<i>n</i> PrNH <sub>2</sub>	<b>1a</b>	NaHC(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	RT	4	87	99:1	97
5	dbcot	<i>n</i> PrNH <sub>2</sub>	<b>1a</b>	H <sub>2</sub> C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	RT	5	77	99:1	98.5
6	cod	<i>n</i> PrNH <sub>2</sub>	<b>1b</b>	BnNH <sub>2</sub>	RT	2	65	85:15	95
7	dbcot	<i>n</i> PrNH <sub>2</sub>	<b>1b</b>	BnNH <sub>2</sub>	RT	3.5	79	96:4	94
8	cod	TBD	<b>1c</b>	H <sub>2</sub> C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	RT	8	85	76:24	98.5
9	dbcot	TBD	<b>1c</b>	H <sub>2</sub> C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	50	4	91	94:6	92
10	cod	TBD	<b>1c</b>	BnNH <sub>2</sub>	RT	2	68	73:27	97
11	dbcot	<i>n</i> PrNH <sub>2</sub>	<b>1c</b>	BnNH <sub>2</sub>	50	2	> 95.5 <sup>[f]</sup>	90	
12	cod	TBD	<b>1d</b>	<i>o</i> -NsNH <sub>2</sub>	RT	6	79	87:13	94
13	dbcot	TBD	<b>1d</b>	<i>o</i> -NsNH <sub>2</sub>	RT	18	85	97:3	93
14	cod	TBD	<b>1d</b>	H <sub>2</sub> C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	RT	18	90	82:18	99
15	dbcot	TBD	<b>1d</b>	H <sub>2</sub> C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	50	2	88	94:6	94

[a] Katalysatorbereitung (Schema 3): Argonatmosphäre,  $\{[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2\}$  oder  $\{[\text{Ir}(\text{dbcot})\text{Cl}]_2\}$  (0.01 mmol), **L2** (0.02 mmol), *n*-Propylamin (0.3 mmol), THF (0.5 mL), 1 h, 50°C oder TBD (0.04 mmol), THF (0.5 mL), 10 min, RT; Substitution: Carbonat **1** (0.5 mmol), Pronucleophil (0.65 mmol), THF (0.5 mL), RT. Abkürzungen: Bn = Benzyl, Ns = *o*-Nitrophenylsulfonyl (Nosyl). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt; Summe aller Regioisomere. [c] Bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Rohprodukte oder durch Isolierung der einzelnen Regioisomere. [d] Bestimmt durch HPLC an chiraler Phase (siehe die Hintergrundinformationen). [e] 2 Äquiv. Pronucleophil. [f] Das isolierte lineare Produkt enthielt ca. 15% eines nicht identifizierten Nebenprodukts.

selektivität, nicht jedoch die Regioselektivität, sank nur im Fall des besonders sperrigen *t*BuPh<sub>2</sub>Si-geschützten Carbonats **1c** leicht (Nr. 8–11).

Allylische Substitutionen mit dem neuen Katalysator waren auch unter aeroben Bedingungen möglich (Tabelle 2). In Kontrollexperimenten mit dem Katalysator aus  $\{[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2\}$  und **L2** fanden die Reaktionen dagegen unter Luft nicht statt (Nr. 1 und 4). Unter Luft waren die Reaktionszeiten länger als unter Argon, allerdings konnten sie durch Erhöhung der Temperatur auf 50°C merklich verkürzt werden (Nr. 3, 6 und 9); die Selektivitäten wurden dabei nur geringfügig vermindert.

Der neue Katalysator wurde auch in der intramolekularen allylischen Aminierung erprobt (Schema 2). Mit  $\{[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2\}$  und **L2** wurde eine selektive Aminierung von 1,2-dihydronaphthalen-1,4-dionen (**2**) realisiert.

**Tabelle 2:** Allylische Substitutionen unter aeroben Bedingungen gemäß Schema 1 mit Katalysatorsystemen basierend auf **L2** und  $\{[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2\}$  oder  $\{[\text{Ir}(\text{dbcot})\text{Cl}]_2\}$ .<sup>[a]</sup>

Nr.	Coligand	Carbonat	(Pro)nucleophil	T [°C]	t [h]	Ausbeute	<b>2/3</b> <sup>[c]</sup>	ee [%] <sup>[d]</sup>
						<b>2 + 3</b> [%] <sup>[b]</sup>		
1	cod	<b>1a</b>	BnNH <sub>2</sub>	RT	— <sup>[e]</sup>	0	—	—
2	dbcot	<b>1a</b>	BnNH <sub>2</sub>	RT	20	89	99:1	98
3	dbcot	<b>1a</b>	BnNH <sub>2</sub>	50	3	88	99:1	96
4	cod	<b>1b</b>	BnNH <sub>2</sub>	RT	— <sup>[e]</sup>	0	—	—
5	dbcot	<b>1b</b>	BnNH <sub>2</sub>	RT	72	46	94:6	94
6	dbcot	<b>1b</b>	BnNH <sub>2</sub>	50	7	75	92:8	93
7	dbcot	<b>1a</b>	PhNH <sub>2</sub>	RT	2	94	98:2	98
8 <sup>[f]</sup>	dbcot	<b>1a</b>	NaHC(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	RT	70	71 <sup>[g]</sup>	98:2	97

[a] Katalysatorbereitung und Bedingungen: siehe Fußnote [a] in Tabelle 1; *n*-Propylamin wurde für die C-H-Aktivierung verwendet; die Argonatmosphäre wurde gegen eine Luftatmosphäre ausgetauscht. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt; Summe aller Regioisomere. [c] Bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Rohprodukte oder durch Isolierung der einzelnen Regioisomere. [d] Bestimmt durch HPLC an chiraler Phase (siehe die Hintergrundinformationen). [e] Nach über 70 h hatte keine Reaktion stattgefunden. [f] 2 Äquiv. Pronucleophil. [g] Korrigierte Ausbeute: 90%.

(dbcot)Cl]<sub>2</sub>/L2 verlief die Reaktion unter Luft vollständig innerhalb einer Stunde. In diesem Fall war die Enantioselektivität etwas niedriger als mit  $\{[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2\}$ /L2.<sup>[10]</sup>

Im Verlauf unserer Arbeiten entdeckten wir auch neue Aspekte bezüglich des Mechanismus der Katalysatorherstellung mit den cod- und dbcot-Komplexen, wobei wir auf den Arbeiten von Hartwig et al. zu Reaktionen mit cod/L1 aufbauten.<sup>[11]</sup>

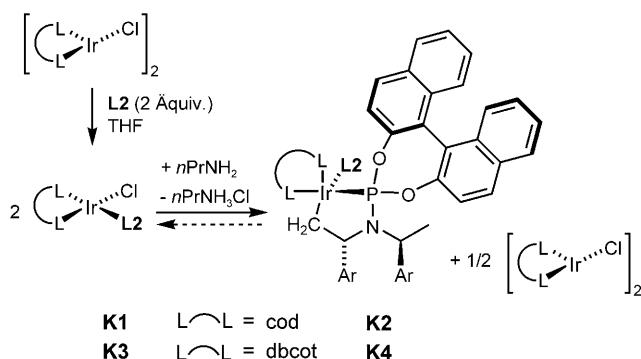
Bisher wird angenommen, dass C-H-aktivierte Spezies wie **K2/K4** notwendige Prækatalysatoren sind (Schema 3). Allerdings zeigen Arbeiten von Alexakis et al.,<sup>[12]</sup> dass gute Resultate mit **L2** ohne explizite baseninduzierte Aktivierung erhalten werden können. Ferner beschrieben Alexakis et al. die Rückgewinnung eines katalytisch vollständig aktiven orangefarbenen Pulvers, das sie nicht charakterisierten. Wir identifizierten diese Substanz als den Startkomplex **K1**.

Diese Beobachtung veranlasste uns, den Aktivierungsprozess, sowohl für cod- als auch dbcot-Komplexe, auf seine Reversibilität zu untersuchen.

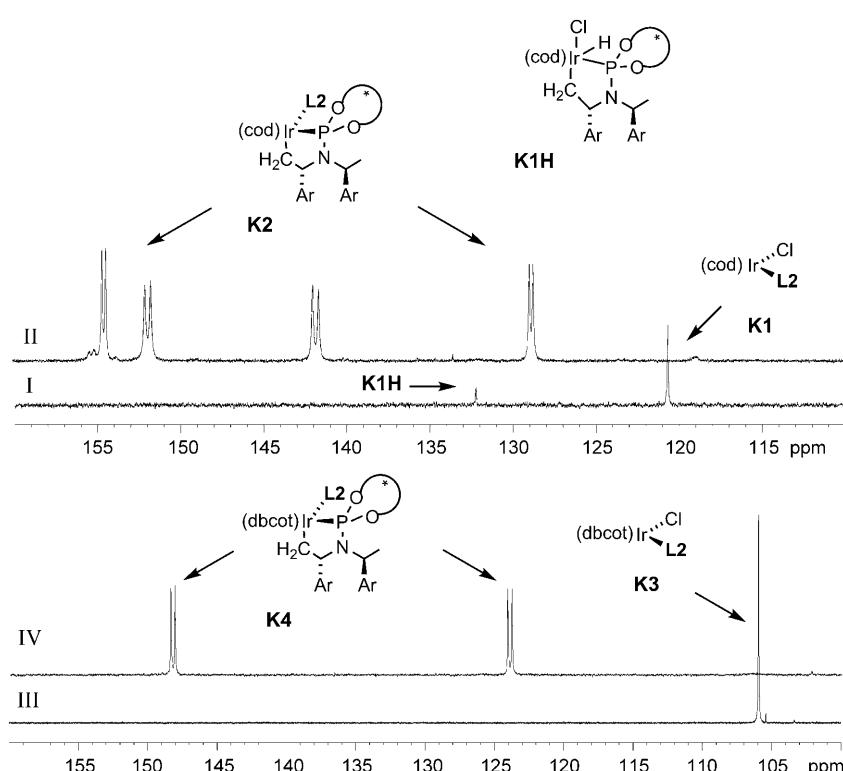
Der orangefarbene Komplex **K1** wurde entsprechend Schema 3 hergestellt und spektroskopisch sowie durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.<sup>[13]</sup> Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung 1, I) zeigte zwei Singulets bei  $\delta = 121$  und 132 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 4:1. Das zweite Singulett korreliert mit einer Ir-H-Resonanz bei  $\delta = -17$  ppm (Dublett,  $J = 6$  Hz) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; deshalb vermuten wir, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen **K1** und dem Hydridokomplex **K1H** existiert.

Die Reaktion von **K1** mit *n*PrNH<sub>2</sub> (15 Äquiv., [D<sub>8</sub>]THF, 50°C) führte nach einer Stunde zu einer gelben Lösung (Lösung A), und das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte Dublette bei  $\delta = 155/129$  ppm,  $J = 47$  Hz, und 152/142 ppm,  $J = 72$  Hz, mit einem Intensitätsverhältnis von 5:4 (Abbildung 1, II).<sup>[14]</sup> Basierend auf den Ergebnissen, die Hartwig und Mitarbeiter mit **L1** erhalten hatten,<sup>[15]</sup> nehmen wir an, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um Komplex **K2** und ein Diastereomer handelt.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass Lösung A auch *n*PrNH<sub>3</sub>Cl und 0.5 Äquiv.  $\{[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2\}$  enthielt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verblieb ein gelbes Pulver, das in



**Schema 3.** Baseninduzierte C-H-Aktivierung. Ar = o-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.



**Abbildung 1.** <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ). I: K1, hergestellt aus  $[\{\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}\}]_2$  (10 µmol), L2 (20 µmol) in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (0.5 mL), RT; II: K2, hergestellt aus  $[\{\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}\}]_2$  (10 µmol), L2 (20 µmol),  $n\text{PrNH}_2$  (300 µmol) in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (0.5 mL),  $-60^\circ\text{C}$ ; III: K3, hergestellt aus  $[\{\text{Ir}(\text{dbcot})\text{Cl}\}]_2$  (10 µmol), L2 (20 µmol) in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (0.5 mL), RT; IV: K4, hergestellt aus  $[\{\text{Ir}(\text{dbcot})\text{Cl}\}]_2$  (30 µmol), L2 (60 µmol),  $n\text{PrNH}_2$  (900 µmol) in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (0.5 mL), RT. Ar = o-(MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

wasserfreiem  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst wurde. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum dieser orangefarbenen Lösung zeigte nur die Signale von **K1**. Offensichtlich hatte eine Umkehrung der C-H-Aktivierung stattgefunden. Als Quelle für HCl kommt nur  $n\text{PrNH}_3\text{Cl}$  in Betracht, das nicht zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt worden war. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass ein Gleichgewicht zwischen **K1** und **K2** existiert. Schwache Basen reichen aus, um dieses Gleichgewicht auf die Seite von **K2** zu verschieben. In der Reaktion von **1a** mit Dimethylmalonat unter salzfreien Bedingungen bildete **K1** den Ruhezustand (NMR). Eine vollständige

Umsetzung von **K2** zu **K1** wird durch Zugabe von Essigsäure bewirkt (siehe die Hintergrundinformationen).

Mit dbcot-Komplexen wurden analoge Experimente durchgeführt. **K3** wurde entsprechend Schema 3 durch Zugabe von **L2** (20 µmol) zu einer Lösung von  $[\{\text{Ir}(\text{dbcot})\text{Cl}\}]_2$  (10 µmol) in THF (0.5 mL) hergestellt. **K3** wurde als orangefarbene Glas erhalten. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (Abbildung 1, III) zeigte ein Singulett bei  $\delta = 106$  ppm. Ein Hydridokomplex analog zu **K1H** wurde nicht beobachtet. **K3** wurde durch <sup>1</sup>H-NMR- (TOCSY, NOESY, ROESY) und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Methoden (HSQC, HMBC) sowie durch FAB<sup>+</sup>-MS charakterisiert.

**K3** wurde unter denselben Bedingungen mit  $n\text{PrNH}_2$  umgesetzt wie zuvor für die Bildung von **K2** in Lösung A beschrieben. Eine <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der resultierenden gelben Lösung (Lösung B) ergab die erwarteten beiden Doublets bei  $\delta = 148/124$  ppm,  $J = 30$  Hz (Abbildung 1, IV), die wir dem Komplex **K4** zuordnen. Das Spektrum zeigte deutlich, dass im Fall des dbcot-Komplexes die C-H-Aktivierung eine einzige Verbindung lieferte. Auch erfolgte hier keine Umkehrung der C-H-Aktivierung durch Entfernen des Überschusses an  $n\text{PrNH}_2$ . Dagegen führte die Zugabe von Essigsäure zu einer glatten Umwandlung von **K4** in **K3** (siehe die Hintergrundinformationen).

Analog zu Lösung A enthält auch Lösung B 0.5 Äquiv.  $[\{\text{Ir}(\text{dbcot})\text{Cl}\}]_2$ . Zur Vermeidung dieser Verunreinigung wurde die C-H-Aktivierung mit  $[\{\text{Ir}(\text{dbcot})\text{Cl}\}]_2/\text{L2}$  im Verhältnis 1:4 durchgeführt. Durch diese Vorgehensweise konnten sehr saubere <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erhalten werden; auch **K4** wurde durch <sup>1</sup>H-NMR- (COSY) und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Methoden (HMQC, DEPT) sowie durch FAB<sup>+</sup>-MS charakterisiert.

Insgesamt demonstrieren die Experimente, dass die Iridiumkomplexe auf der Basis von **L2** und dbcot hoch selektiv gebildet werden und stabiler gegenüber einer Umkehrung der C-H-Aktivierung sind als die entsprechenden cod-Komplexe.

Zusammenfassend haben wir einen neuen Iridium-Phosphoramidit-Katalysator entwickelt, der die allylische Substitution mit einer bisher nicht erreichten Regioselektivität vermittelt. Mit diesem Katalysator ist es außerdem möglich, Reaktionen ohne Ausschluss von Luftsauerstoff durchzuführen. Zusätzlich konnten wir erstmals eine reversible Cyclometallierung für Iridium-Phosphoramidit-Komplexe nachweisen.

Eingegangen am 27. Mai 2008

Online veröffentlicht am 2. September 2008

**Stichwörter:** Allylamine · Allylische Substitutionen · Asymmetrische Katalyse · Cyclisierungen · Iridium

- 
- [1] a) B. M. Trost, C. Lee in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 593–649; b) A. Pfaltz, M. Lautens, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis I–III* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 833–884.
- [2] a) G. Helmchen, A. Dahnz, P. Dübon, M. Schelwies, R. Weihofen, *Chem. Commun.* **2007**, 675–691; b) R. Takeuchi, S. Kezuka, *Synthesis* **2006**, 3349–3366.
- [3] S. Streiff, C. Welter, M. Schelwies, G. Lipowsky, N. Miller, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **2005**, 2957–2959.
- [4] D. R. Anton, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1983**, 2, 621–627.
- [5] Herstellung ausgehend von  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-*o*-xylol: S. Chaffins, M. Brettreich, F. Wudl, *Synthesis* **2002**, 9, 1191–1194. Wir bemerkten, dass Lithiumgranulat ausreichend reaktiv für die anfängliche reduktive Kupplung ist. Die Reaktion unter Verwendung von Lithiumpulver kann dagegen außer Kontrolle geraten.
- [6] C. Welter, O. Koch, G. Lipowsky, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **2004**, 896–897.
- [7] C. Shu, A. Leitner, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4901–4904; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4797–4800.
- [8] Die meisten Substitutionsreaktionen unter Verwendung des Katalysators auf cod-Basis sind literaturbekannt (siehe Lit. [3–5] in den Hintergrundinformationen). Trotzdem wurden diese Reaktionen zeitgleich mit dem Test des neuen Katalysatorsystems auf dbcot-Basis wiederholt, um gleiche Bedingungen zu gewährleisten.
- [9] R. Weihofen, O. Tverskoy, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5673–5676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5546–5549.
- [10] C. Welter, A. Dahnz, B. Brunner, S. Streiff, P. Dübon, G. Helmchen, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1239–1242.
- [11] a) C. A. Kiener, C. Shu, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14272–14273; b) D. Marković, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11680–11681.
- [12] D. Polet, A. Alexakis, K. Tissot-Croset, C. Corminboeuf, K. Dittrich, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3596–3609.
- [13] Kristallographische Daten für **K1**: siehe die Hintergrundinformationen.
- [14] Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurde bei  $-60^\circ\text{C}$  aufgenommen, um für das Minderdiastereomer bei  $\delta = 152/142$  ppm gut aufgelöste Dublette zu erhalten. Bei Raumtemperatur zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein verbreiteretes Signal für das Dublett bei 142 ppm.
- [15] Hartwig et al. fanden Dublette bei  $\delta = 152.6$  und  $127.8$  ppm,  $^3J = 46$  Hz, (94 %) und  $\delta = 149.4$  und  $146.0$  ppm,  $^3J = 78$  Hz, (6 %) für die Diastereomere des Typs **K2** erhalten aus **L1**; siehe Lit. [11].