

# **Metathese- und Nicht-Metatheseaktivitäten von Ruthenium-Carben-Komplexen**

**Dissertation**

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

Vorgelegt von

**Michael Pohler**

aus Nachrodt-Wiblingwerde

Dortmund 2004

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn PD Dr. Bernd Schmidt in der Zeit von August 2001 bis Juli 2004 am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt PD Dr. B. Schmidt für die Vergabe der interessanten und herausfordernden Aufgabenstellung, für seine Unterstützung bei der Durchführung der Arbeiten, sowie für zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Prof. Dr. A. Fürstner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei Frau M. Terbeck bedanke ich mich für ihre Unterstützung bei der Durchführung experimenteller Arbeiten.

Für die experimentelle Unterstützung im Rahmen seines Forschungspraktikums bedanke ich mich bei Herrn M. Boretti.

Für die Durchführung analytischer und spektroskopischer Arbeiten danke ich den MitarbeiterInnen des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund, insbesondere Frau A. Bokelmann, Frau A. Danzmann, Frau S. Eichhorn, Frau C. Nettelbeck, Frau C. Vornweg, Frau K. Weber, Herrn PD Dr. B. Costisella, Herrn M. Hüffner und Herrn K. Vogt.

Ich danke Herrn S. Nave für die gute Zusammenarbeit und seine stetige Diskussionsbereitschaft.

Nicht zuletzt danke ich Herrn Prof. Dr. P. Eilbracht und den MitarbeiterInnen des Arbeitskreises OC 1 für die menschlich wie fachlich angenehme Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt natürlich meiner Mutter, meiner Schwester, meinen Freunden und nicht zuletzt Anne-Kathrin für ihre stetige Unterstützung und die dabei bewiesene Geduld.

# Abkürzungsverzeichnis

AAV	<u>A</u> llgemeine <u>A</u> rbeits <u>v</u> orschrift
Abb.	Abbildung
Ac	acetyl
acac	acetylacetonat
AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
Alk	alkyl
All	allyl
APT	<u>A</u> ttached <u>P</u> roton <u>T</u> est
Ar	aryl
ATRA	radikalische Atomtransfer-Addition ( <u>A</u> tom <u>T</u> ransfer <u>R</u> adical <u>A</u> ddition)
ATRC	radikalische Atomtransfer-Cyclisierung ( <u>A</u> tom <u>T</u> ransfer <u>R</u> adical <u>C</u> yclization)
Bn	benzyl
br	breites Signal (NMR, IR)
Bu	n-butyl
CHX	Cyclohexan
CM	Kreuzmetathese ( <u>C</u> ross <u>M</u> etathesis)
cp	cyclopentadienyl
cy	cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
DC	<u>D</u> ünnschicht- <u>C</u> hromatographie
DCM	Dichlormethan
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	ethyl
eq	Äquivalent
G1	Grubbs-Katalysator, 1. Generation
G2	Grubbs-Katalysator, 2. Generation
GC	<u>G</u> as- <u>C</u> hromatographie
Hal	Halogen

Hex	n-hexyl
HR	hochauflösend ( <u>h</u> igh <u>r</u> esolution)
<sup>i</sup> Pr	2-propyl ( <i>iso</i> -propyl)
IR	Infrarot (-Spektroskopie)
i.y.	isolierte Ausbeute ( <u>i</u> solated <u>y</u> ield)
kat.	Katalytisch
LR	niedrigauflösend ( <u>l</u> ow <u>r</u> esolution)
m	mittlere Intensität (IR)
[M]	Metallkatalysator
M <sup>+</sup>	Molpeak
mCPBA	3-Chlorperbenzoesäure ( <u>m</u> eta- <u>C</u> hloro <u>p</u> er <u>b</u> enzoic <u>a</u> cid)
Me	methyl
Mes	2,4,6-trimethyl-phenyl
mp.	Schmelzpunkt ( <u>m</u> elting <u>p</u> oint)
MS	<u>M</u> assens <u>s</u> pektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butyl-ether
NMR	Kernmagnetische Resonanz ( <u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance)
NOE	Kern Overhauser Effekt ( <u>N</u> uclear <u>O</u> verhauser <u>E</u> ffect)
Ph	phenyl
Piv	2,2-dimethyl-propionyl ( <u>p</u> ivaloyl)
py	Pyridin
q	Quartett
R	Substituent
RCM	Ringschlussmetathese ( <u>R</u> ing <u>C</u> losing <u>M</u> etathesis)
refl.	refluxierend
rt	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), starke Intensität (IR)
SC	<u>S</u> äulen <u>c</u> hromatographie
t	Triplett (NMR)
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
<sup>t</sup> Bu	2-methyl-propyl ( <i>tert</i> - <u>B</u> utyl)
THF	Tetrahydrofuran

tol

Toluol

w

schwaches Signal (IR)

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Problemstellung</b> .....	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>Theoretischer Teil</b> .....	<b>14</b>
3.1	Ringschlussmetathese von Diallylcarbinolen .....	14
3.1.1	Synthese des Grubbs-Katalysators der 2. Generation.....	15
3.1.2	Synthese von Diallylcarbinolen .....	17
3.1.3	Ringschlussmetathese von Diallylcarbinolen unter Verwendung des Grubbs-Katalysators der 2. Generation .....	18
3.1.4	Ringschlussmetathese geschützter Diallylcarbinole unter Verwendung des Grubbs-Katalysators der 1. Generation .....	20
3.1.5	Ringschlussmetathese intermediär-geschützter Diallylcarbinole unter Verwendung des Grubbs-Katalysators der 1. Generation .....	23
3.1.6	Funktionalisierung der Metatheseprodukte .....	29
3.2	Ringschlussmetathese-Hydrierungssequenz .....	33
3.2.1	Ringschlussmetathese-Hydrierungssequenz zu Cyclopentanolen .....	33
3.2.2	Ringschlussmetathese-Hydrierungssequenz mit in situ erzeugtem Wasserstoff.....	39
3.2.3	Ringschlussmetathese-Hydrierungssequenz zu Cyclohexanen .....	43
3.2.4	RCM-Hydrierungssequenz zu Sauerstoff-Heterocyclen .....	46
3.3	Ru-Carben-katalysierte Radikalreaktionen .....	50
3.3.1	Radikalische Cyclisierungen von Diallylcarbinolen .....	50
3.3.2	Radikalische Addition von Tetrachlormethan an Diallylsilane.....	59
3.3.3	Radikalreaktionen mit verschiedenen Polyhalogenalkanen.....	62
3.3.4	Sequenz aus Metathese und Radikalreaktion .....	68
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>82</b>
4.1	Allgemeine Bemerkungen .....	82
4.2	Spektroskopische und analytische Methoden .....	82
4.2.1	NMR-Spektroskopie.....	82
4.2.2	IR-Spektroskopie .....	83

4.2.3	Massenspektrometrie .....	83
4.2.4	Elementaranalyse .....	84
4.2.5	Chromatographische Methoden.....	84
4.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) .....	84
4.4	Synthese des Grubbs-Katalysators der 2. Generation .....	89
4.5	Synthese von Diallylcarbinolen .....	91
4.6	Synthese von Cyclopentenolen durch RCM mit dem G2 .....	100
4.7	Synthese von geschützten Diallylcarbinolen .....	103
4.8	RCM geschützter Diallylcarbinole mit dem G1 .....	105
4.9	Synthese von Cyclopentenolen via RCM mit dem G1 in HSiCl <sub>3</sub> .....	106
4.10	Epoxidierung der Cyclopentenole.....	110
4.11	RCM zu Heterocyclen .....	113
4.12	RCM-Hydrierungssequenz zu Cyclopentanolen.....	115
4.13	RCM-Hydrierungssequenz mit in situ erzeugtem Wasserstoff .....	121
4.14	RCM-Hydrierungssequenz zu Cyclohexanen.....	122
4.15	RCM-Hydrierungssequenz zu Heterocyclen .....	123
4.16	Radikalische Cyclisierung von Diallylcarbinolen mit CCl <sub>4</sub> .....	126
4.17	Radikalische Addition von CCl <sub>4</sub> an Diallylsilane .....	131
4.18	RCM unter den Bedingungen der Radikalreaktion .....	132
4.19	Verwendung weiterer Polyhylogenverbindungen zur ATRC.....	134
4.20	Radikalreaktionen mit Trichloressigsäureestern.....	137

# 1 Einleitung

Die Olefinmetathese nimmt heute eine zentrale Position innerhalb der organischen Synthesechemie ein. Metallkatalysiert wird durch sie ein breites Spektrum ungesättigter cyclischer und acyclischer Verbindungen zugänglich. Grundlegend werden zwei Varianten der Olefinmetathese unterschieden. Die intermolekulare Reaktion zweier Alkene wird als Kreuzmetathese (Cross-Metathesis, CM) bezeichnet, die intramolekulare Reaktion als Ringschlussmetathese (Ring Closing Metathesis, RCM).

Der wechselseitige Austausch der Alkyldeneinheiten zweier Alkene (Abb.1) wurde zuerst vermittelt durch Katalysatoren des Ziegler-Typs gefunden<sup>[1-3]</sup>.

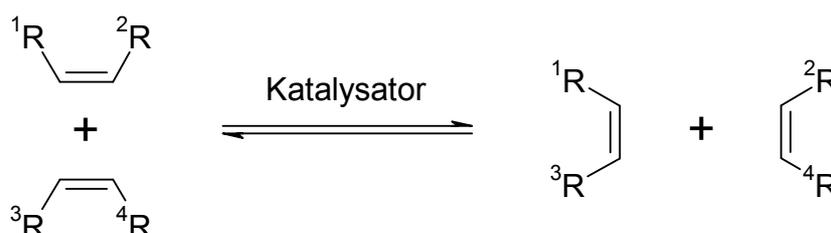


Abb. 1: Das Prinzip der Olefinmetathese.

Die für die Additionspolymerisation von Olefinen konzipierten Ziegler-Katalysatoren wiesen jedoch eine so geringe Verträglichkeit funktioneller Gruppen auf, dass eine Etablierung dieser Reaktion als Instrument der organischen Synthesechemie vorerst ausblieb. Erst die Entdeckung der Metallalkyliden-Komplexe durch Schrock im Jahr 1979<sup>[4]</sup> und deren später gefundene katalytische Aktivität<sup>[5]</sup>, erweiterten das Anwendungsgebiet der Metathese und machte sie zu einem eigenständigen Forschungsgebiet. Zugleich bewies die Erkenntnis, dass Metallalkyliden-Komplexe Zwischenstufen der Metathesereaktion darstellen, den schon 1971 von Hérisson und Chauvin postulierten Mechanismus<sup>[6]</sup>.

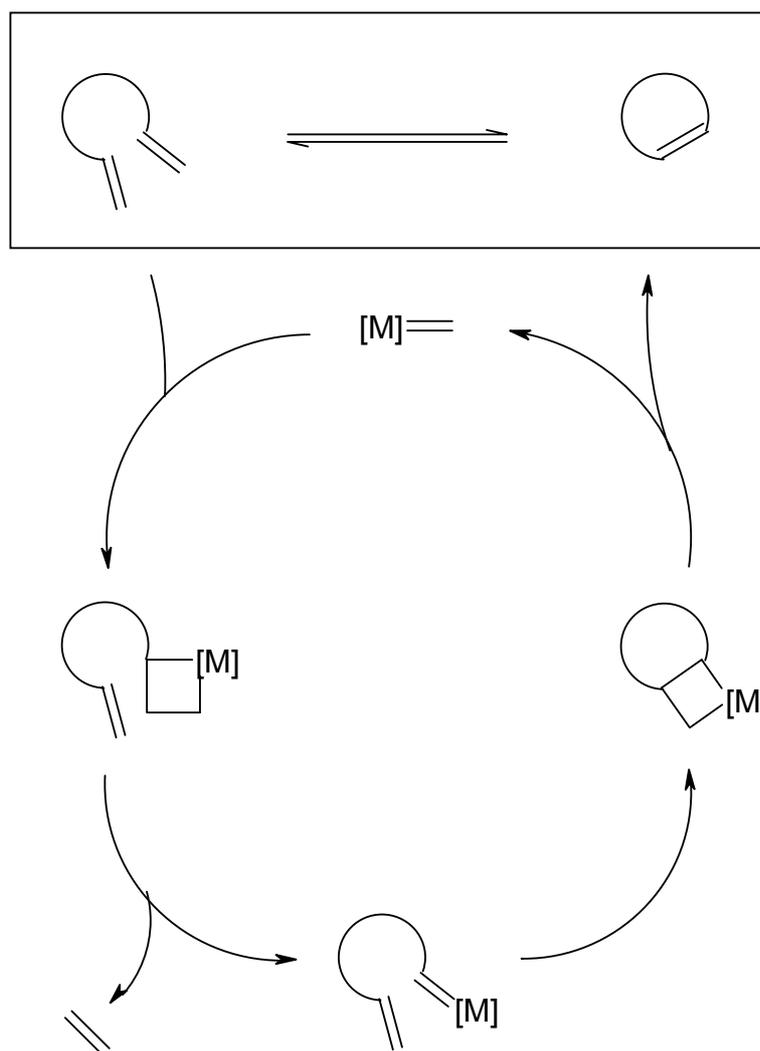


Abb. 2: Katalysekreislauf der Ringschlussmetathese.

Die Metathesereaktion ist gekennzeichnet durch eine Abfolge von [2+2]-Cycloadditions- und Cycloreversionsschritten. Jeder einzelne dieser Reaktionsschritte ist reversibel, somit wird eine Anreicherung des Wunschproduktes nur erhalten, indem das leichtflüchtige Koppelprodukt aus dem Kreislauf entfernt wird.

Ihren eigentlichen Durchbruch erlangte die Metathese durch die Einführung des Ruthenium-Benzyliden-Komplexes **B** durch Grubbs *et al.*<sup>[7]</sup>. Durch diesen Katalysator, im Folgenden auch als G1 bezeichnet, wurde das Synthespektrum erneut aufgeweitet. Seine Toleranz gegenüber weiteren funktionellen Gruppen und seine höhere Stabilität im Vergleich zu den von Schrock *et al.*<sup>[5]</sup> vorgestellten

Wolfram- und Molybdänalkyliden-Komplexen des Typs **A** lieferten nun eine große Bandbreite synthetischer Möglichkeiten<sup>[8-12]</sup>.

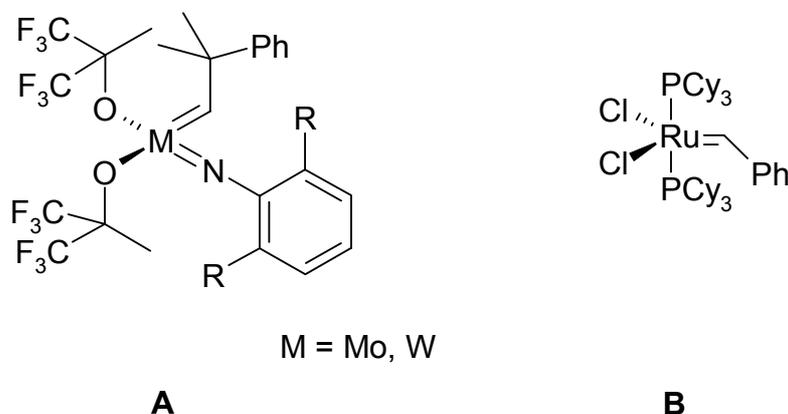


Abb. 3: Erste Metallalkyliden-Katalysatoren für die Metathese.

Im Vergleich der Katalyseaktivität steht der G1-Katalysator jedoch hinter den Schrock-Komplexen zurück. So sind mehrfach substituierte Doppelbindungen mit dem G1 kaum zur Reaktion zu bringen, und auch Reaktionen elektronenarmer (z. B. Acrylate, Acrylnitril) und elektronenreicher (z. B. Enolether) Doppelbindungen liegen zumeist außerhalb seiner präparativen Reichweite<sup>[13-15]</sup>. Es sind nur wenig Gegenbeispiele bekannt, in denen der G1 systematisch mit Erfolg eingesetzt wurde<sup>[16a]</sup>. Zur RCM von Acrylaten dagegen wird vielfach  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  als Lewis-Säure zugesetzt<sup>[16b,c]</sup>, um die Aktivität des Katalysators zu erhalten. Auf diesen Anwendungsgebieten sind die Schrock-Katalysatoren dem G1 ebenso überlegen wie in der Toleranz weicher Zentren (z. B. Amine, Sulfide)<sup>[17,18]</sup>.

Ausgiebig publiziert ist ebenfalls die mangelnde Aktivität des G1 gegenüber freien Allylalkoholen<sup>[19]</sup>.

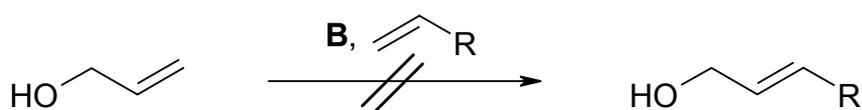


Abb. 4: Kreuzmetathese mit Allylalkohol.

Hierbei wird eine Desaktivierung des Katalysators durch das Substrat angenommen. Es wurde gefunden, dass der Ru-Carben-Komplex unter diesen Bedingungen zu Carbonylkomplexen und Methoxycarbenen umlagern kann. In der Kreuzmetathese finden praktisch ausschließlich geschützte Allylalkohole Anwendung.

Auch die Umsetzung von Diallylcarbinolen in einer Ringschlussmetathese ist als äußerst problematisch bekannt. Hierbei findet bei Raumtemperatur selbst mit vergleichsweise hohen Katalysatorbeladungen keine Reaktion statt, der Katalysator wird jedoch nicht desaktiviert, denn bei thermischer Belastung ist eine unselektive Umsetzung zu verzeichnen. Neben den erwünschten Produkten in häufig niedrigen Ausbeuten werden zahlreiche Nebenprodukte, vermutlich resultierend aus konkurrierenden Kreuzmetathesen oder Isomerisierungsreaktionen, beobachtet<sup>[20,21]</sup>.

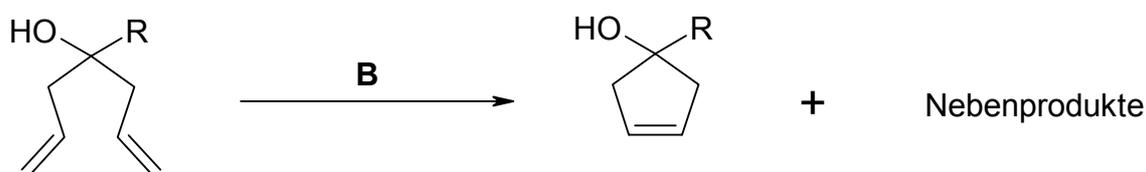


Abb. 5: Ringschlussmetathese von Diallylcarbinolen.

In den vergangenen Jahren wurden vermehrt modifizierte Ruthenium-Katalysatoren entwickelt. Diese Modifikationen sollten die bekannten Schwächen des G1-Katalysators ausgleichen und so die Einsatzmöglichkeiten von Ru-Komplexen in Metathese-Reaktionen erweitern. Zu den bekanntesten und gebräuchlichsten zählen der Fürstner-Hill-Katalysator **D**<sup>[22]</sup>, der von Hoveyda *et al.* entwickelte **E**<sup>[23]</sup> und die Grubbs' Katalysatoren der 2. Generation **C**<sup>[24,25]</sup>. Diese Ruthenium-Carben-Komplexe werden durch Ligandenaustausch aus dem G1 erzeugt und finden sich in verschiedenst substituierten Varianten. Modifikationen werden zumeist am Imidazolyliden-Liganden vorgenommen, der sowohl in seiner 3,4-gesättigten wie auch ungesättigten Form eingesetzt wird. Darüber hinaus sind diverse Substituenten an den N-Atomen bekannt, in der Praxis gebräuchlich ist jedoch nur der Mesityl-Rest. Die vorerst letzte Neuerung auf diesem Gebiet stellten Grela *et al.* vor. Sie entwickelten Phospinligand-freie Ru-Komplexe, die mit einer elektronenziehenden Nitro-Gruppe versehen sind. Auf diesem Weg wird sowohl die Stabilität als auch die Aktivität von **F** gegenüber den herkömmlichen Katalysatoren gesteigert<sup>[26]</sup>.

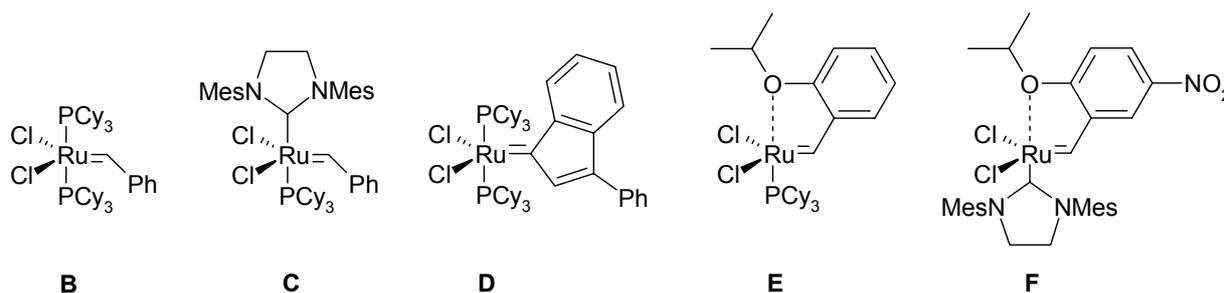
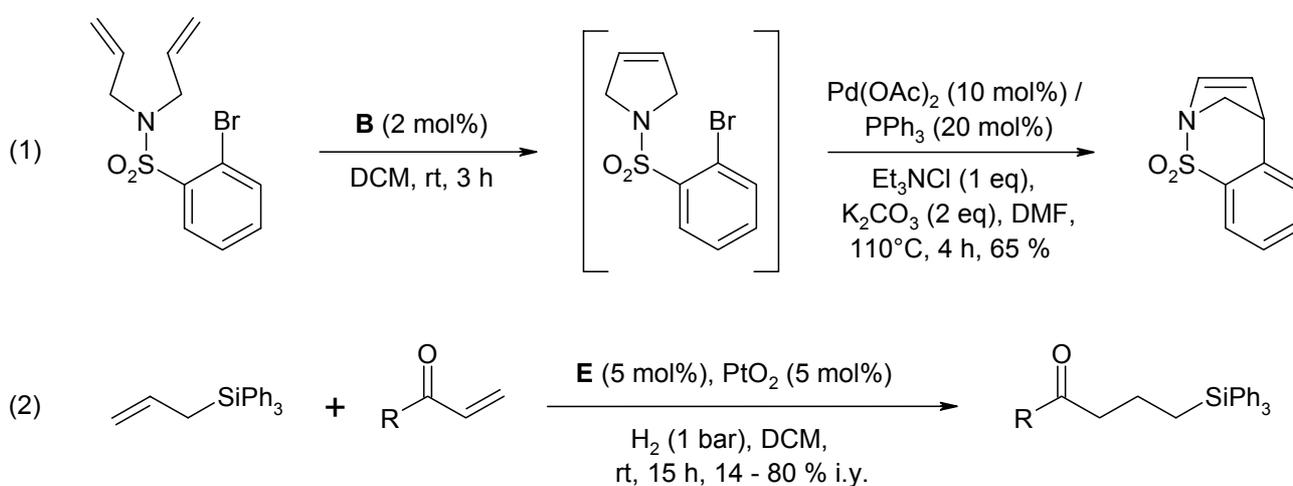


Abb. 6: Ausgewählte Ruthenium-Metathese-Katalysatoren.

Der in Abb. 6 dargestellte **C** entspricht dem im Folgenden als G2 verwendeten Katalysator.

Die zum Teil mit den Schrock-Komplexen vergleichbare, erhöhte Aktivität verbesserte Beständigkeit und Toleranz gegenüber Funktionalitäten und Reaktionsbedingungen dieser neuen Katalysatorsysteme verbreiterten das Anwendungsspektrum von Ru-Komplexen in der Metathese beachtlich.

Neben dieser Aufweitung des Substratspektrums stand die Entwicklung von Tandemreaktionssequenzen im Mittelpunkt vieler Forschungsarbeiten. Die Erzeugung einer Doppelbindung mit anschließender Funktionalisierung stellt ein sehr effizientes Synthesewerkzeug dar.


 Abb. 7: Tandemreaktionen von Grigg *et al.* (1) und Cossy *et al.* (2).

Die Toleranz der Ru-Komplexe gegenüber anderen Katalysatorsystemen wurde zuerst von Grigg *et al.*<sup>[27]</sup> in einer Metathese / Heck-Reaktions-Sequenz ausgenutzt. Eine Metathese / PtO<sub>2</sub>-katalysierte Hydrierung wurde von Cossy *et al.*<sup>[28]</sup> vorgestellt. Voraussetzung für diese Prozesse ist die Kompatibilität der Katalysatoren; auch die unterschiedlichen Anforderungen an Solvens und Temperatur sind nicht zu vernachlässigen. Grigg *et al.* mußten erkennen, dass die Übertragung der zweistufigen Synthese in eine one-pot-Sequenz und der zwangsläufige Wechsel des Lösungsmittels zu einer deutlichen Reduzierung der Ausbeute führt. Cossy *et al.* hingegen isolierten Nebenprodukte, die durch eine Hydrierung des Allylsilans oder durch Reduktion der Carbonylfunktion erzeugt wurden.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die katalytische Aktivität dieser Ru-Komplexe bezüglich Nicht-Metathesereaktionen.

Ru-Verbindungen wie Carbonyl- oder Cyclopentadienyl-Komplexe finden als Katalysatoren in diversen Reaktionstypen Anwendung<sup>[29,30]</sup>. So ist es nicht verwunderlich, dass auch die Aktivität der Grubbs' Katalysatoren nicht auf die Metathese beschränkt ist<sup>[31]</sup>.

Snapper *et al.*<sup>[32]</sup> und Demonceau *et al.*<sup>[33]</sup> nutzten **B**, um radikalische Additionen (ATRA, Atom Transfer Radikal Addition) von CCl<sub>4</sub> und HCCl<sub>3</sub> an terminale Doppelbindungen durchzuführen (Abb. 8). Die zu erwartende Kreuzmetathese wird in diesem Fall zugunsten der Addition unterdrückt.

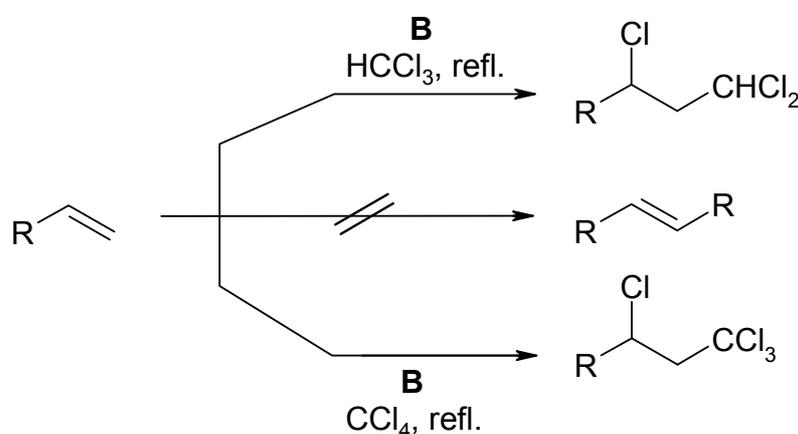


Abb. 8: Radikalische Addition von Chlormethanen an terminale Olefine.

Die radikalische Addition von Polyhalogenalkanen an Olefine geht auf Kharash *et al.*<sup>[34]</sup> zurück und wird allgemein als Kharash-Addition bezeichnet. Ursprünglich mit Initiatoren wie AIBN oder Peroxiden durchgeführt, wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche Übergangsmetallkatalysatoren entwickelt, um Kharash-Produkte regioselektiver und unter mildereren Bedingungen zugänglich zu machen.

Darüber hinaus wurde von Grigg *et al.*<sup>[35]</sup> gefunden, dass  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$  die radikalische 5-*exo-trig*-Cyclisierung von Diallylsystemen wie Diallylether, -acetamid oder -malonaten katalysiert. Reaktionen dieses Typs werden allgemein als radikalische Atomtransfer-Cyclisierung (Atom Transfer Radical Cyclization, ATRC) bezeichnet.

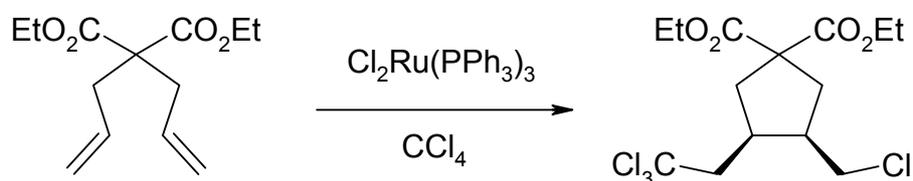


Abb. 9: ATRC von Diallylverbindungen nach Grigg *et al.*.

Diese besondere Variante der Kharash-Reaktion wurde von Brace<sup>[36]</sup> unter Verwendung klassischer Radikalstarter entdeckt und ausgearbeitet.

Kürzlich wurde von Quayle *et al.*<sup>[37]</sup> eine intramolekulare ATRC präsentiert<sup>[38]</sup>. Hierbei wird der G1-Katalysator zur Synthese von Halolactonen und -lactamen verwendet.



Abb. 10: Intramolekulare ATRC nach Quayle *et al.*.

Die Aktivierung von Silanen mit dem G1-Katalysator nahmen Lee *et al.* vor<sup>[39]</sup> und entwickelten daraus eine solvens- und basenfreie Synthese von Silylethern via Kondensation oder Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen.

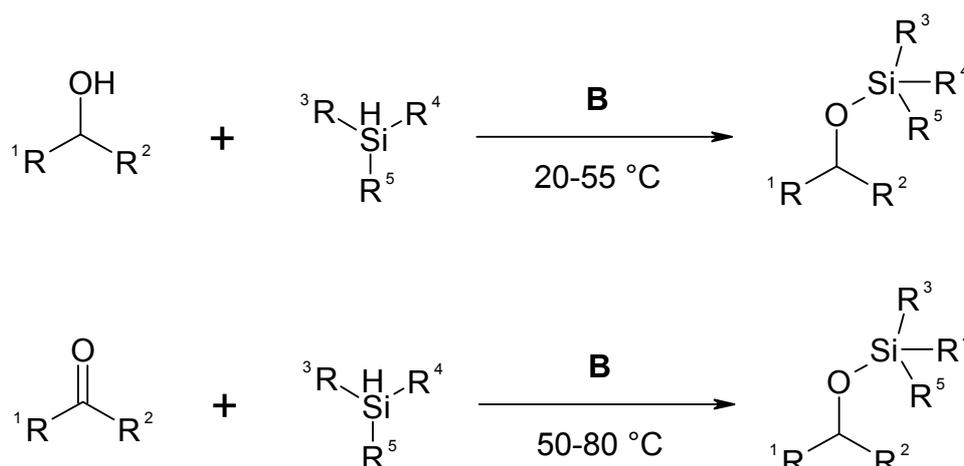


Abb. 11: Aktivierung von Silanen mit dem Grubbs' Katalysator der 1. Generation.

Ein Gebiet, welches die Tandemreaktion mit der Nicht-Metathesereaktion verbindet, stellt die Kombination einer Metathesereaktion mit einer Folgereaktion dar, bei der letztere ebenfalls durch den Ru-Komplex katalysiert wird. Hierbei muss der Ru-Komplex nach Beendigung der Metathese hinsichtlich der Folgereaktion aktiviert werden.

Grubbs *et al.*<sup>[40]</sup> überführten die G1- und G2-Katalysatoren bei Temperaturen von 70°C und in Wasserstoff-Atmosphäre nach Beendigung der Metathese in effektive Hydrierkatalysatoren. Analog zu den Arbeiten von Cossy *et al.* wurde so die resultierende Doppelbindung in einer one-pot-Sequenz hydriert. Allerdings sind zur Durchführung dieser Reaktionen Temperaturen von mindestens 70 °C und chlorierte Lösungsmittel notwendig. Verantwortlich für diese Reaktion ist jedoch nicht der ursprüngliche Katalysator sondern das in der H<sub>2</sub>-Atmosphäre gebildete Hydrid RuHCl(H<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[41]</sup> wie bereits Fogg *et al.*<sup>[42]</sup> zeigen konnten. Grubbs *et al.* entwickelten ebenfalls die Aktivierung des G2-Komplexes zur Oxidation von Alkoholen zu Ketonen und zur Reduktion von Ketonen zu Alkoholen. Beide Reaktionen verlaufen nach einem Wasserstoff-Transfer-Mechanismus, so dass neben einer Base auch ein orthogonales Reagenz zugesetzt werden muss. Die Reaktionsfolge aus Metathese, Hydrierung und Reduktion bzw. Oxidation wurde in einer one-pot-Sequenz vorgestellt und unter anderem zur Synthese des Geruchsstoffes (-)-Muscon genutzt<sup>[40]</sup>.

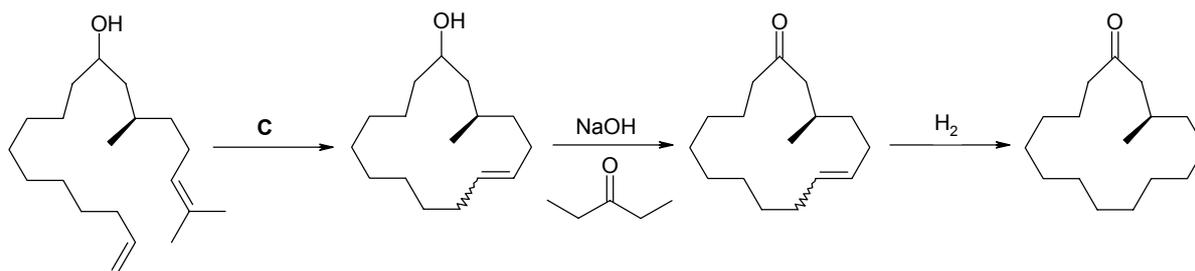


Abb. 12: Dreistufige, Ru-katalysierte Synthese von (-)-Muscon nach Grubbs *et al.*.

Snapper *et al.*<sup>[43]</sup> und Schmidt<sup>[44]</sup> entwickelten zeitgleich eine RCM-Isomerisierungs-Sequenz zur Synthese cyclischer Enoether. Auch in diesem Fall wird eine Aktivierung des Katalysators zu einem Ru-Hydrid nach Beendigung der Metathese vorgenommen. Während Snapper *et al.* die Aktivierung von **C** durch eine mit Wasserstoff verdünnte Stickstoffatmosphäre vornahmen, aktivierte Schmidt den Komplex **B** mit  $\text{NaBH}_4$ .

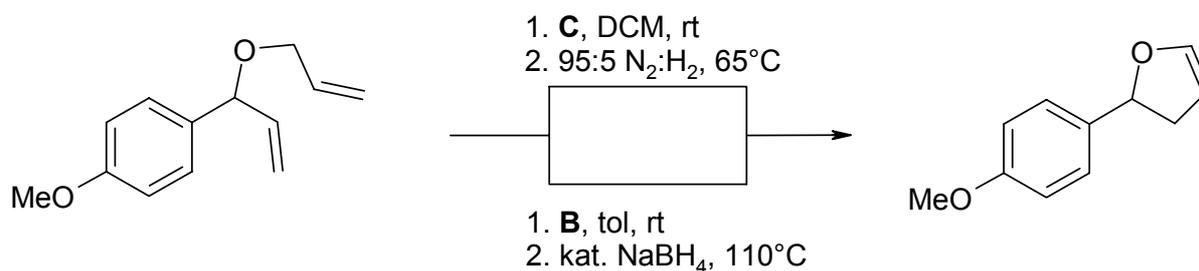


Abb. 13: RCM-Isomerisierungs-Sequenz nach Snapper *et al.* und Schmidt.

Snappers Methode birgt den Nachteil, dass hohe Katalysatorkonzentrationen von bis zu 15 mol% notwendig sind und die Reaktion unter strengstem Luftausschluss in einem Druckbehälter durchgeführt werden muss. Später ergänzte Schmidt seine Methode, indem er nach Beendigung der Metathese substöchiometrisch  $\text{NaOH}$  in Isopropanol als Additiv verwendete<sup>[45]</sup>.

## 2 Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die synthetische Ausnutzung von Nicht-Metathese-Reaktivitäten der Ruthenium-Carben-Komplexe **B** und **C** in zwei Richtungen zu untersuchen:

- a) Nicht-Metathese-Reaktivitäten als eigenständige Synthesemethoden zu etablieren und ihr Konkurrenzverhalten zur Metathese zu prüfen.
- b) Olefin-Metathese und Nicht-Metathese-Reaktionen miteinander zu einer one-pot-Reaktionssequenz zu verbinden.

Der Ruthenium-Katalysator der 2. Generation **C** wurde 1999 von Grubbs *et al.* vorgestellt<sup>[24a-c]</sup>, um die Reaktivitätsprobleme des Katalysators der 1. Generation zu minimieren. Die höhere Aktivität dieser Weiterentwicklung wurde durch Vergleichsreaktionen unterstrichen, in denen **B** und **C** unter identischen Bedingungen in der Metathese eingesetzt wurden. Höhere Ausbeuten, mildere Bedingungen und kürzere Reaktionszeiten zeichneten hierbei den G2 gegenüber dem G1 aus. Somit stehen dem Synthese-Chemiker zwei einander ähnliche Katalysatoren mit unterschiedlicher Aktivität zur Verfügung.

Die Nicht-Metathese-Aktivitäten dieser Katalysatoren sind im Rahmen der ursprünglichen Anwendung als unerwünschte Neben- oder Konkurrenzreaktionen zu bezeichnen. Sie sind nur zu beobachten, wenn die erwünschte Reaktion, die Metathese, für spezielle Substrate sehr langsam oder überhaupt nicht durchgeführt wird<sup>[31]</sup>. Sie entspringen also einer nicht ausreichenden Aktivität des Katalysators. Dies würde man normalerweise als Limitierung der synthetischen Nutzbarkeit dieser Katalysatoren empfinden, jedoch wurden in den vergangenen Jahren einige Synthesemethoden basierend auf diesen Nicht-Metathese-Reaktivitäten entwickelt.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, Konkurrenzen aus Metathese und Nicht-Metathese-Reaktionen zu finden, in deren Fall die Wahl des Katalysators oder der Reaktionsbedingungen ausschlaggebend für die Art der durchgeführten Reaktion ist. Besteht eine solche Konkurrenz, sollte es möglich sein, Bedingungen zu finden, ein Substrat durch Reaktion unter G1-Katalyse zu einem anderen Produkt reagieren zu lassen als unter G2-Katalyse. Während zahlreiche Untersuchungen zu quantitativen

Reaktionsunterschieden zwischen G1 und G2 veröffentlicht wurden<sup>[24a-c]</sup>, gibt es nur wenige Beispiele bei denen die Katalysatoren qualitativ unterschiedliche Ergebnisse liefern.

Ausgangspunkt hierzu sollen die von Snapper *et al.*<sup>[32]</sup> und Demonceau *et al.*<sup>[33]</sup> vorgestellten Radikalreaktionen sein. Beide Arbeitsgruppen nutzten aus, dass die Kreuzmetathese terminaler Olefine bei den verwendeten Temperaturen von maximal 65 °C ein sehr langsamer oder noch nicht einsetzender Prozess ist. Somit wurde die Metatheseaktivität des Katalysators **B** ausgeschaltet, und stattdessen wurde die Kharash-Addition des chlorierten Lösungsmittels an die Doppelbindung katalysiert.

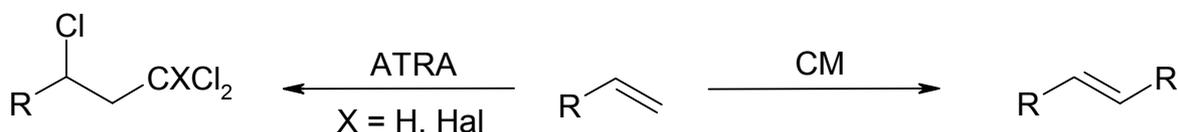


Abb. 14: Konkurrenz zwischen Kreuzmetathese und Radikalischer Addition.

Fraglich ist, ob der vermeintlich aktivere Katalysator **C** ein identisches Reaktionsverhalten zulässt, die CM also ebenfalls zugunsten der Radikalreaktion unterdrückt würde. Darüberhinaus stellt sich die Frage, ob es möglich ist, ein ähnliches Konkurrenzverhalten zwischen RCM und Radikalreaktion zu erzeugen. Hierbei wäre es notwendig, Diolefine als Vorläufer zu wählen, deren Reaktivität zur RCM sehr gering ist. In diesen Fällen könnte ebenfalls statt der Metathese eine Radikalreaktion stattfinden. Neben der in Abbildung 14 dargestellten Addition, die bei Diolefinen zweimal geschehen könnte, wäre hier auch eine radikalische Cyclisierung denkbar, wie sie von Grigg *et al.*<sup>[36]</sup> für  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$  gefunden wurde (Abb. 9).

Desweiteren sollen Wege gefunden werden, die beiden unterschiedlichen Aktivitäten miteinander zu verbinden. Da auch die Nicht-Metathese-Reaktionen fast ausschließlich an den Doppelbindungen stattfinden, ist hier eine Form der Steuerung notwendig, diese Konkurrenz in präparativ nutzbare Bahnen zu lenken. Die Metathese soll nun nicht mehr, wie im vorangegangenen Fall, unterdrückt werden, sondern im Gegenteil möglichst schnell und selektiv ablaufen. Im Anschluss müsste dann eine zusätzliche Aktivierung des Reaktionssystems stattfinden, welche die

Nicht-Metathese-Reaktion startet. Diese Aktivierung kann im einfachsten Falle thermische Belastung sein. Während viele Metathesen schon bei Raumtemperatur synthetisch nutzbar vonstatten gehen, benötigen die meisten Nicht-Metathese-Reaktionen erhöhte Temperaturen.

Die effektivste Form der Differenzierung zwischen den miteinander konkurrierenden Reaktivitäten sollte gegeben sein, wenn der Katalysator chemisch aktiviert werden muss. Nach beendeter Metathese wird dem Reaktionssystem eine weitere Komponente zugefügt, und erst zu diesem Zeitpunkt wird der Katalysator für die Nicht-Metathese-Reaktion aktiviert. Wird für die zweite Reaktion dieser Sequenz ein Reagenz benötigt, würde dessen Zugabe erst nach der Metathese den identischen Effekt haben. Es bestände keine Konkurrenz zwischen den einzelnen Reaktionen, weil die Bedingungen sich gegenseitig ausschließen. Methoden dieser Art wurden bereits von Grubbs *et al.* <sup>[40]</sup>, Snapper *et al.* <sup>[43]</sup>, Schmidt<sup>[44,45]</sup> und anderen vorgestellt.

Während Schmidts und Snappers Methoden zur Isomerisierung dienen, nutzt Grubbs den aktivierten Katalysator zur Hydrierung, wiewohl auch er unter bestimmten Bedingungen Isomerisierungen beobachtet. Allen drei Methoden gemein ist, dass ein Ru-Hydrid als katalytisch aktive Spezies postuliert wird. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hierbei um sehr ähnliche wenn nicht gar identische Verbindungen handelt. Ausgehend von dieser Annahme soll versucht werden, ein Metathese-Hydrierungs-Protokoll, analog zu dem von Grubbs *et al.* <sup>[40]</sup> publizierten, zu entwickeln. Dieses soll auf die von Schmidt<sup>[44]</sup> zur Isomerisierung verwendete Aktivierung mittels anorganischer Hydride zurückgreifen.

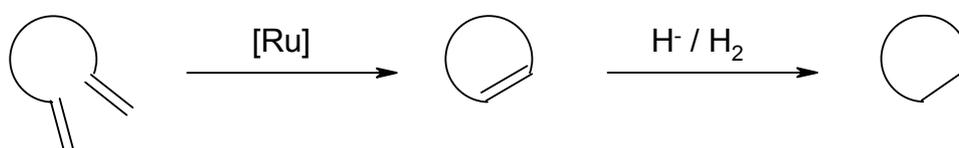


Abb. 15: Schematische Darstellung einer RCM-Hydrierungssequenz nach Aktivierung mit Hydriden.

Auch die bereits erwähnten Radikalreaktionen könnten Bestandteil einer Reaktionssequenz aus Metathese und Nicht-Metathese werden. In diesem Fall würde die Steuerung dieser Reaktionssequenz entweder durch die Zugabe des

Polyhalogenen erst nach der Metathese oder durch die Reaktionstemperatur erfolgen. Die bislang unter Ru-Carben-Katalyse vorgenommenen Radikalreaktionen<sup>[32,33,38]</sup> benötigten allesamt erhöhte Temperaturen. Ist eine Metathese bei Raumtemperatur möglich, sollte somit eine ausreichende Differenzierung der Reaktionsschritte gegeben sein. Diese wäre zwingend notwendig, sollte es sich im zweiten Schritt der Sequenz um ATRC's handeln, wie sie von Quayle *et al.*<sup>[38]</sup> vorgestellt wurden.

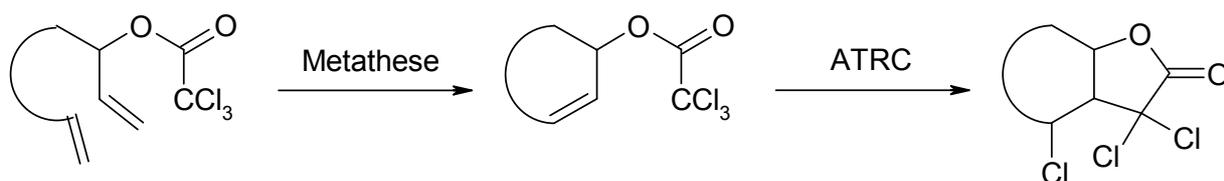


Abb. 16: Schematische Darstellung einer RCM-ATRC-Sequenz.

Es ist sowohl eine Kombination aus RCM und ATRC als auch CM-ATRC denkbar. Im Falle der Ringschlussmetathese würde in einer one-pot-Sequenz aus einer acyclischen Verbindung mittels zweier unterschiedlicher Cyclisierungsvarianten ein anelliertes System synthetisiert.

### 3 Theoretischer Teil

#### 3.1 Ringschlussmetathese von Diallylcarbinolen

Die Einführung des Grubbs-Katalysators der 2. Generation lieferte den Lösungsansatz zu einem scheinbar unkomplizierten, synthetischen Problem. Die RCM von Diallylcarbinolen zu den entsprechenden Cyclopentenolen war bis dato eine wenig nutzbare Reaktion, die lange Reaktionszeiten, hohe Katalysatorbeladungen und Temperaturen benötigte<sup>[20,21]</sup>. Ein Vergleich mit strukturell verwandten Beispielen beweist dies deutlich.

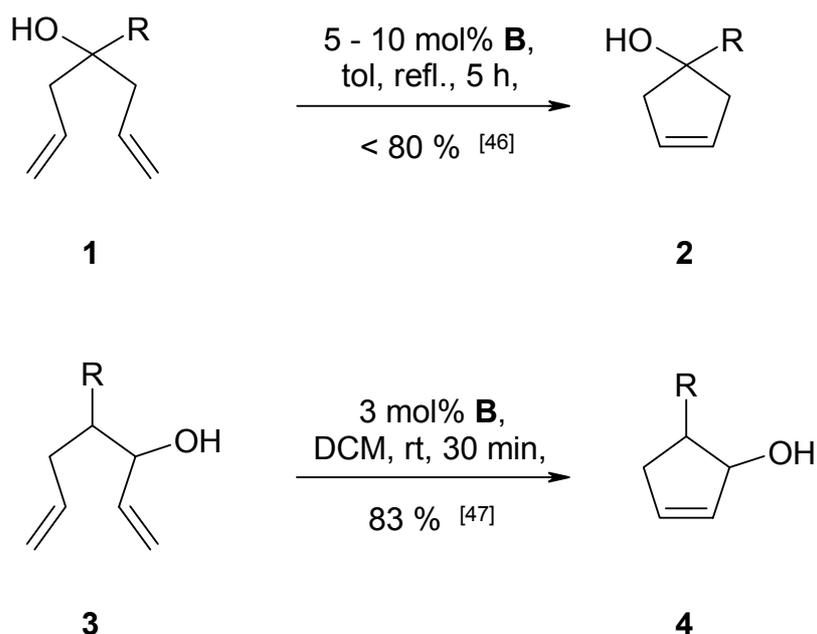


Abb. 17: RCM von Cyclopentenolen.

Mit dem G2 gelang Grubbs *et al.* erstmals eine effektive RCM von Diallylcarbinolen<sup>[24b,40]</sup>.

Die Struktureinheit des Cyclopent-3-enols und dessen Derivate finden sich in einigen biologisch und pharmakologisch interessanten Verbindungen, so dass ein einfacher Syntheseweg hierzu durchaus reizvoll zu nennen ist. In Abb. 16 sind verwandte

Naturstoffe gezeigt, wie sie unter anderem aus vielen Arten der Passifloraceae und Flacourtiaceae isoliert wurden. Während **5**<sup>[48]</sup> ein Cyclopent-3-enol ist, wären die Verbindungen **6**<sup>[49,50]</sup> und **7**<sup>[51]</sup> durch Isomerisierungen des Cyclopentenols beziehungsweise des Epoxids zugänglich.

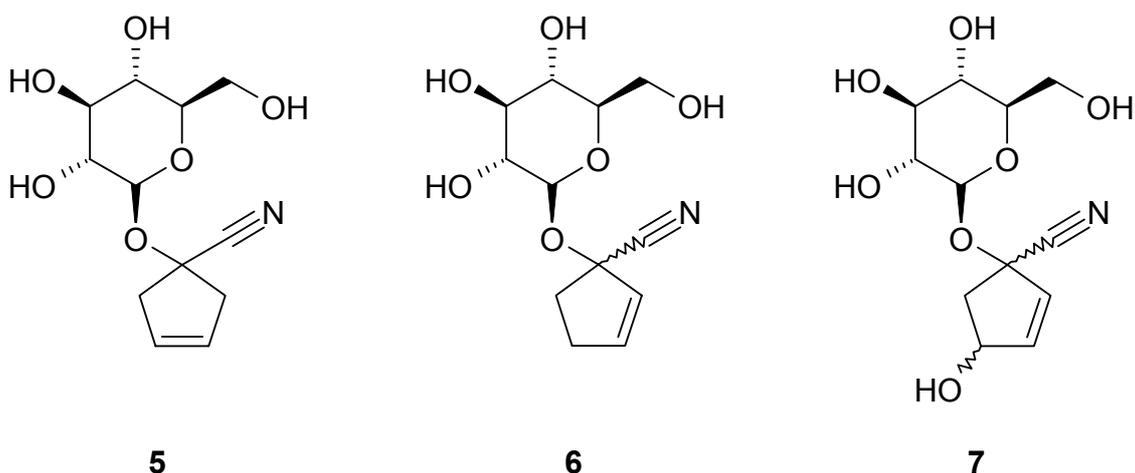


Abb. 18: Ausgewählte Naturstoffe mit Cyclopentenol-Struktureinheit.

Naturvölker nutzen die Extrakte einiger oben genannter Pflanzen als Pfeilgifte. Die Verbindungen des Typs **7** stellen hierbei den toxischen Bestandteil dar.

### 3.1.1 Synthese des Grubbs-Katalysators der 2. Generation

Um den Katalysator der 2. Generation in der RCM von Diallylcarbinolen zu erproben, ist es notwendig ihn zu synthetisieren. Zwar sind sowohl **B** als auch **C** kommerziell erhältliche Verbindungen, sie unterscheiden sich preislich jedoch um den Faktor 13<sup>[52]</sup>. Der G2 wird durch Ligandenaustausch aus dem Katalysator der 1. Generation dargestellt, wobei die Synthese des Liganden<sup>[24b,53]</sup> selbst fast keinen finanziellen Aufwand bedeutet.

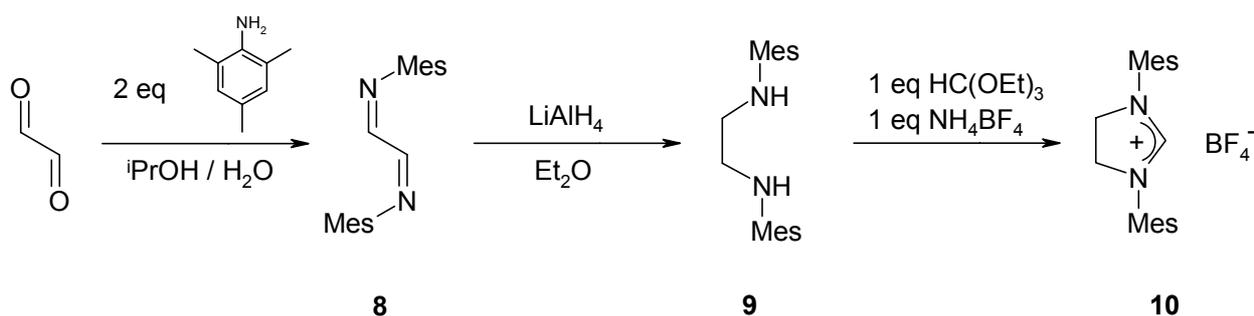
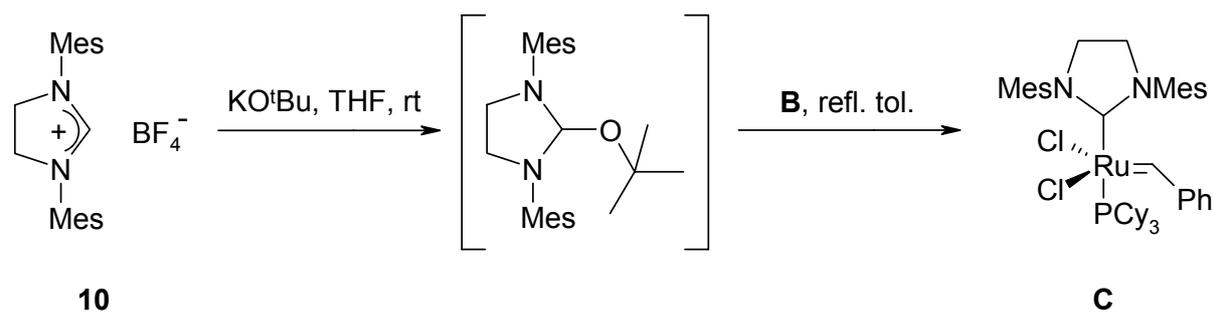


Abb. 19: Synthese des Imidazol-Liganden.

Die Darstellung des Imidazolium-Salzes gelang mit einer Gesamtausbeute von 39 %. Hierbei wurde nicht auf die von Grubbs *et al.*<sup>[24b]</sup> empfohlenen Reduktionsmethoden  $\text{NaCNBH}_3$  oder  $\text{Pd/C}$ <sup>[53]</sup> zurückgegriffen sondern auf  $\text{LiAlH}_4$ , welches sich als schneller und effizienter erwies.

Der Ligandenaustausch wird anschließend mit Alkalialkoxydaten vorgenommen. Hierbei bildet sich intermediär das entsprechende Alkoxyimidazol, welches bei erhöhter Temperatur mit dem G1 reagiert.

Abb. 20: Ligandenaustausch zur Synthese des G2 nach Grubbs *et al.*<sup>[24b]</sup>.

Während die in Abb. 24 gezeigte Methode eine Überführung des gelösten Alkoxyimidazols und damit eine Abtrennung des Tetrafluoroborats vorsieht, kann bei der Verwendung eines Systems aus Kaliumamylat / n-Hexan<sup>[54]</sup> darauf verzichtet werden. Abweichend von den vorgenannten Literaturprozeduren wird der G2 nach

Entfernung des Lösungsmittels aus Methanol ausgefällt. Beide Varianten ergeben **C** in Ausbeuten größer 95 %.

### 3.1.2 Synthese von Diallylcarbinolen

Die Diallylcarbinole werden durch doppelte Grignard-Addition von  $\text{AlIMgBr}$  an die entsprechenden Ester erhalten<sup>[55,56]</sup>.

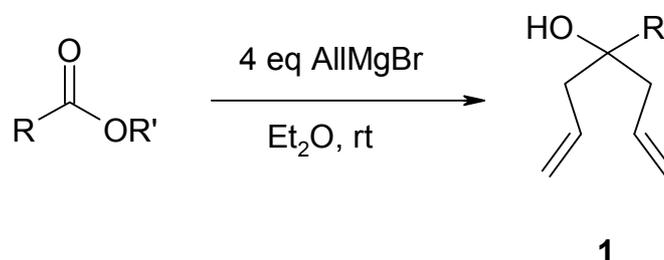


Abb. 21: Synthese von Diallylcarbinolen.

Die Synthese gelang im Allgemeinen mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten, wie in Tab. 1 dargestellt.

Tab. 1: Synthese der Diallylcarbinole durch Grignard-Reaktion.

	R'	R	Produkt	Ausbeute [%]
1	Et	<sup>t</sup> Bu	<b>1a</b>	82
2	Bu	CH <sub>2</sub> OH	<b>1b</b>	52
3	Me	<i>rac</i> -CH(OH)Ph	<b>1c</b>	89
4	Me	S-CH(OH)Ph	<b>1d</b>	77
5	<sup>i</sup> Pr	<i>R</i> -CH(OH)Ph	<b>1e</b>	89
6	Et	S-CH(OH)CH <sub>3</sub>	<b>1f</b>	86
7	Et	Ph	<b>1g</b>	75
8	Me	<i>rac</i> -CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<b>1h</b>	70
9	Et	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	<b>1i</b>	64

Für einige der nachfolgend aufgeführten Reaktionen ist es notwendig, primäre oder sekundäre Alkoholfunktionen in den Diallylcarbinolen zu schützen.

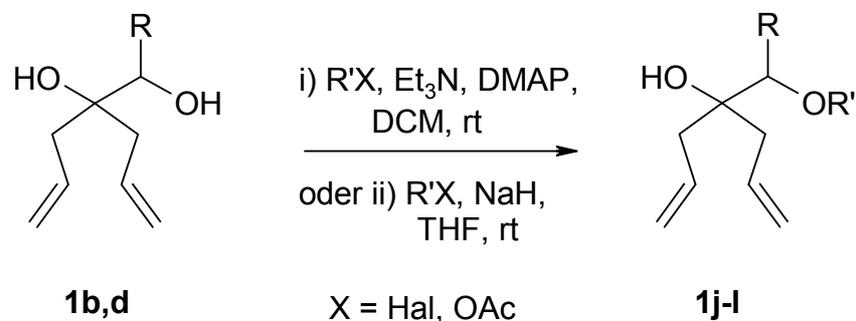


Abb. 22: Synthese geschützter Diallylcarbinole.

Des Weiteren dienen eingeführte Funktionalitäten zur Verdeutlichung der Einsatzfähigkeit der durchgeführten Reaktionen.

Tab. 2: Synthese weiterer Diallylcarbinole.

	R	R'	Bedingungen	Produkt	Ausbeute [%]
1	H	Bn	ii	<b>1j</b>	50
2	S-Ph	Bn	ii	<b>1k</b>	69
3	H	Piv	i	<b>1l</b>	88

### 3.1.3 Ringschlussmetathese von Diallylcarbinolen unter Verwendung des Grubbs-Katalysators der 2. Generation

Bislang publizierte Ringschlussmetathesen verwenden entweder hohe Konzentrationen an G1 verbunden mit verlängerter Reaktionszeit und erhöhten Temperaturen<sup>[20,21,46]</sup>, oder es werden modifizierte Katalysatorsysteme eingesetzt<sup>[57]</sup>. Der Grubbs-Katalysator der 2. Generation dagegen wurde bislang nur exemplarisch in der RCM von Diallylcarbinolen erprobt<sup>[24b,40]</sup>.

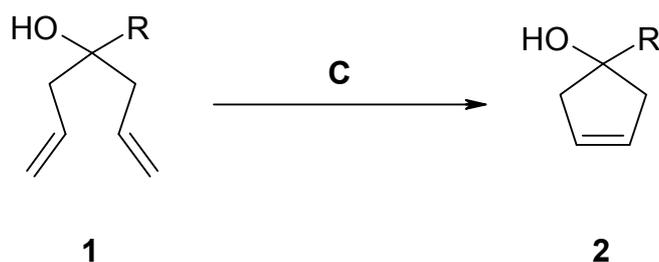


Abb. 23: RCM von Diallylcarbinolen zu Cyclopent-3-enolen.

Die Ergebnisse (Tab. 3) bestätigen eindrucksvoll die Vorhersage der höheren Katalyseaktivität des G2. Im Gegensatz zur Verwendung des G1 reagieren die Diallylcarbinole nun schnell und in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Cyclopentenolen.

Tab. 3: RCM von Diallylcarbinolen zu Cyclopent-3-enolen.

	R	Edukt	C [mol%]	Ausbeute [%]	Produkt
1	<sup>t</sup> Bu	<b>1a</b>	1.1	92	<b>2a</b>
2	CH <sub>2</sub> OH	<b>1b</b>	2.0	68	<b>2b</b>
3	<i>rac</i> -CH(OH)Ph	<b>1c</b>	2.9	74	<b>2c</b>
4	S-CH(OH)CH <sub>3</sub>	<b>1f</b>	1.9	78	<b>2f</b>
5	CH <sub>2</sub> OBn	<b>1j</b>	2.7	89	<b>2j</b>
6	CH <sub>2</sub> OPiv	<b>1l</b>	2.0	88	<b>2l</b>

Sämtliche dieser Metathesen wurden in DCM bei Raumtemperatur durchgeführt; in keinem dieser Fälle werden mehr als drei Stunden Reaktionszeit benötigt. Besonders bemerkenswert ist die RCM zu **2a**. Mit sehr geringer Katalysatorbeladung und sehr hoher Konzentration des Substrats im Lösemittel (0.6 mol / l) wird in zwei Stunden Reaktionszeit eine hervorragende Ausbeute von 92 % erzielt. Für eine vergleichbare Metathese mit dem G1 wurden 5 bis 10 mol% Katalysator und 5 h Reaktionszeit in refluxierendem Toluol benötigt.

### 3.1.4 Ringschlussmetathese geschützter Diallylcarbinole unter Verwendung des Grubbs-Katalysators der 1. Generation

Es wurde bereits in der Literatur beschrieben, dass der Katalysator der 1. Generation geschützte Diallylcarbinole im Gegensatz zu freien problemlos einer RCM unterwirft<sup>[58-61]</sup>.

Zur Verifizierung dieser Angaben wurden geschützte Diallylcarbinole synthetisiert und anschließend in Gegenwart von **B** umgesetzt.

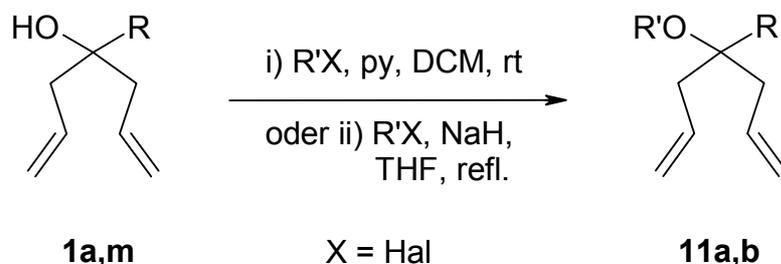


Abb. 24: Synthese geschützter Diallylcarbinole.

Sowohl die Veretherung als auch die Veresterung am tertiären Alkohol sind in guten Ausbeuten durchzuführen.

Tab. 4: Synthese geschützter Diallylcarbinole.

	R	R'		Produkt	Ausbeute [%]
1	<sup>t</sup> Bu	Me	ii	<b>11a</b>	68
2	CH <sub>2</sub> Cl	C(O)CCl <sub>3</sub>	i	<b>11b</b>	75

Die im Anschluss durchgeführten Ringschlussmetathesen bestätigen die bereits publizierten Resultate.

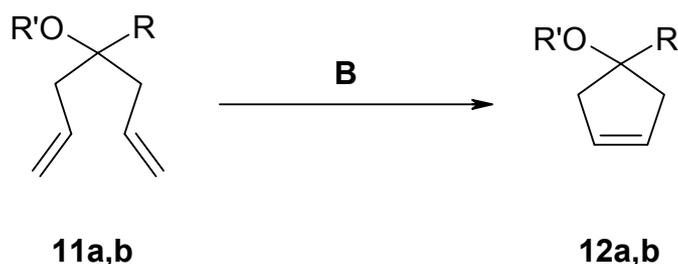


Abb. 25: RCM geschützter Diallylcarbinole.

Die erhaltenen Ausbeuten der bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktionen entsprechen absolut auch jenen, die in Kapitel 3.1.3 für die ungeschützten Diallylcarbinole unter Verwendung von **C** beschrieben wurden.

Tab. 5: Ringschlussmetathese geschützter Diallylcarbinole.

	R	R'	Produkt	Ausbeute [%]
1	<sup>t</sup> Bu	Me	<b>12a</b>	81
2	CH <sub>2</sub> Cl	C(O)CCl <sub>3</sub>	<b>12b</b>	83

Einen besonderen Beweis seiner höheren Katalyseaktivität soll der G2 nun an einem ausgewählten Beispiel geben. Die Synthese von Silacyclopenten via Ringschlussmetathese ist bekannt schwierig durchzuführen. Die Aktivität der bekannten Metathesekatalysatoren reichte kaum aus die Cyclisierung zu gespannten, ungesättigten Fünfringen, die zudem das größere Heteroatom Silicium enthalten, zu bewerkstelligen.

In der Literatur sind nur wenige Beispiele bekannt<sup>[62]</sup> in denen der G1 erfolgreich zur Cyclisierung solcher Systeme eingesetzt wurde. Es bedarf in diesen Fällen hoher Katalysatorbeladungen (> 6 mol%), Temperaturen von 80 °C und Reaktionszeiten von bis zu 10 Stunden. Gemein ist allen Beispielen, dass ein erhöhter sterischer Anspruch der beiden übrigen Substituenten des Siliciums die Reaktivität des Silans in der RCM vermindert. Lediglich Landais *et al.* konnten bislang eine effiziente RCM von substituierten Diallylsilanen vorstellen<sup>[63]</sup>.

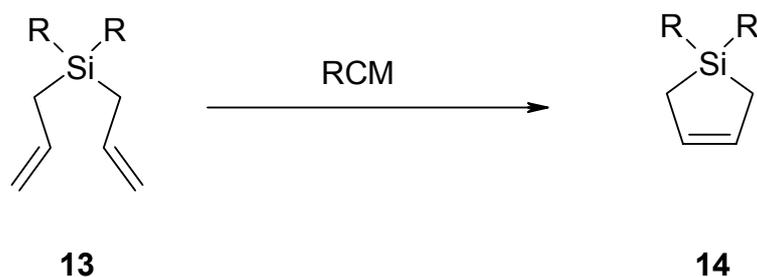


Abb. 26: Ringschlussmetathese von Diallylsilanen.

Ein demzufolge denkbar unreaktives Substrat stellt somit das Diallyl-diphenylsilan (**13a**) dar. Die bislang einzig publizierte RCM zum Diphenylsilacyclopenten wurde mit einem Wolfram-Katalysator durchgeführt<sup>[64]</sup>.

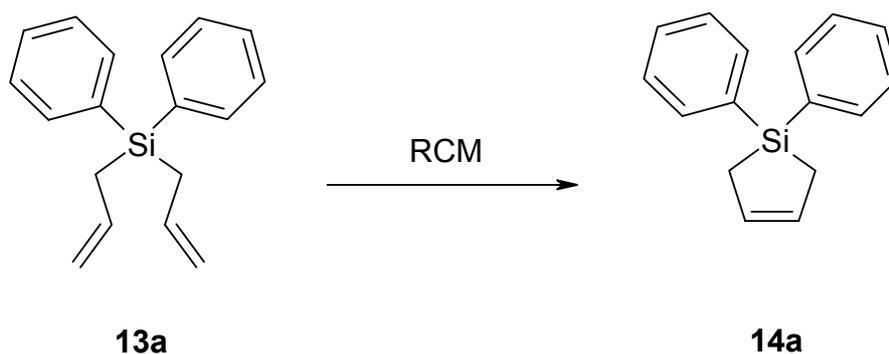


Abb. 27: Ringschlussmetathese zu Diallyl-diphenylsilan.

Mit diesem Wolfram-Carben-Komplex wurden nach einer Stunde bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C nur 8 % Ausbeute isoliert. Wird die Metathese jedoch mit dem Grubbs-Katalysator der 2. Generation (4 mol%) durchgeführt, erhält man nach 5 Stunden Reaktionszeit bei 110 °C eine Ausbeute von 70 %.

Somit bietet sich **C** an, in der Zukunft zur Darstellung dieser häufig genutzten Synthesebausteine<sup>[65,66]</sup> verwendet zu werden.

### 3.1.5 Ringschlussmetathese intermediär-geschützter Diallylcarbinole unter Verwendung des Grubbs-Katalysators der 1. Generation

Die in Kapitel 3.1.4 diskutierten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass eine RCM von Diallylcarbinolen mit dem G1 durchaus durchführbar sein sollte, gelänge es den tertiären Alkohol während der Reaktion zu blockieren.

Betrachtet man nun die Tatsache, dass die Ru-Carbenkomplexe in Gegenwart von Silanen Nicht-Metathese-Aktivitäten zeigen<sup>[39]</sup>, so eröffnet sich hier eine Möglichkeit dies präparativ auszunutzen. Da Nicht-Metathese-Aktivitäten nicht grundsätzlich auf eine Modifizierung des Katalysators zurückzuführen sind, sondern zumeist dann zum dominierenden Prozess werden, wenn die Olefinmetathese selbst sehr langsam ist, ist zu erwarten, dass die Katalyseaktivität des G1 hinsichtlich der Metathese in Anwesenheit von Silanen erhalten bleibt.

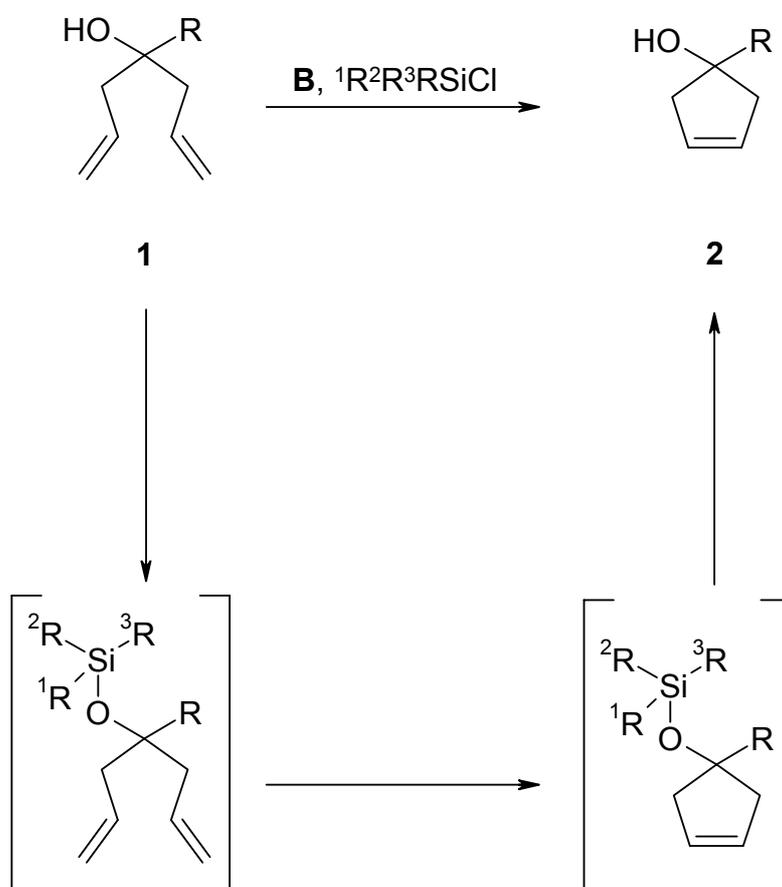


Abb. 28: RCM intermediär-geschützter Diallylcarbinole.

Chlorsilane wären aufgrund ihrer hohen Reaktivität prädestiniert für den Einsatz in einer der RCM vorgeschalteten Silylierung des Alkohols. Zur Durchführung dieser Veretherung wären keine weiteren Reagenzien notwendig. Dieses nun geschützte Diallylcarbinol sollte dann problemlos eine Ringschlussmetathese durchführen und die gebildete Silicium-Sauerstoff-Bindung wäre im Anschluss durch einfache Hydrolyse wieder zu spalten. Der Verlauf dieses Konzeptes ist in Abbildung 28 dargestellt.

Erste Versuche zur Erprobung dieser Methode blieben jedoch erfolglos. Die Reaktion des Diallylcarbinols **1m** in 20 eq Dichlor-dimethylsilan in Gegenwart von 5 mol% G1 zeigte weder nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur noch nach weiteren 14 Stunden bei Rückflusstemperatur einen Umsatz. Das Startmaterial konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

Es erschien notwendig, die Reaktivität des Chlorsilans zu erhöhen. Aus diesem Grund wurde Trichlorsilan gewählt, welches sich durch eine enorm hohe Affinität zu Hydroxy-Funktionen auszeichnet. Es erwies sich, dass **1m** unter diesen Bedingungen schon bei Raumtemperatur und in 2.5 h Reaktionszeit zum Cyclopentenol **2m** umgesetzt wurde. Die Ausbeute von 78 % hält ebenfalls dem Vergleich mit den in Kapitel 3.1.3 aufgeführten Ergebnissen stand. Zwar wird in diesem Fall der Katalysator in höherer Konzentration eingesetzt, jedoch sollte man nicht vernachlässigen, dass der G1 um ein Vielfaches kostengünstiger ist als der G2<sup>[53]</sup>.

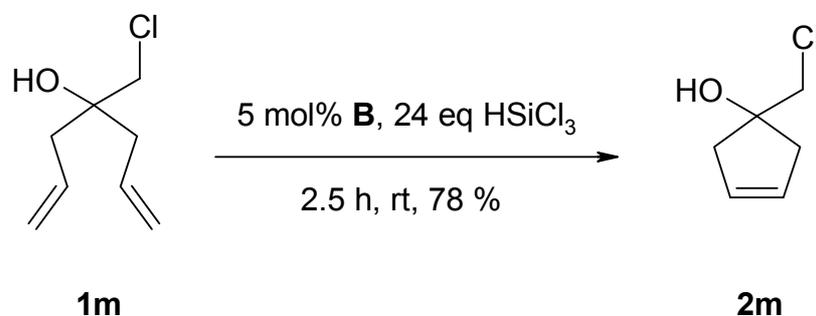


Abb. 29: RCM des Diallylcarbinols **1m** mit dem Grubbs-Katalysator der 1. Generation.

Der Einsatz von Trichlorsilan als Solvens erscheint unumgänglich, wie die Ergebnisse in Tab. 6 zeigen. Eine Verringerung des Silan-Anteils zugunsten eines Lösungsmittels, in diesem Fall DCM, lässt den Umsatz signifikant einbrechen.

Tab.6: Umsatz der RCM zu **2m** bei geänderten Bedingungen.

	Bedingungen	Umsatz
1	24 eq HSiCl <sub>3</sub> , rt, 2.5 h	78 % i.y.
2	DCM (0.05 M), 10 eq HSiCl <sub>3</sub> , rt, 2.5 h	7%
3	20 eq Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> , 3 h rt, 14 h refl.	-
4	DCM (0.05 M), rt, 2.5 h	-

Eintrag 4 unterstreicht, dass die Ringschlussmetathese dieses Substrates nur mit dem G1 bei Raumtemperatur nicht möglich ist.

Die Bedingungen aus Tab. 6 Eintrag 1 wurden nun auf weitere Diallylcarbinole angewendet. So ließ sich die Cyclisierung von **1a** zu **2a** in einer Ausbeute von 82 % durchführen.

Eine Etablierung dieser Methode für freie primäre und sekundäre Alkohole erwies sich als aussichtslos. Geschützte Hydroxy-Funktionen werden dagegen erwartungsgemäß toleriert, wie das Beispiel des Benzyloxy-diallylcarbinols **1j** zeigt. Die RCM unter den oben aufgeführten Bedingungen liefert das Cyclopentenol **2j** in einer Ausbeute von 73 %.

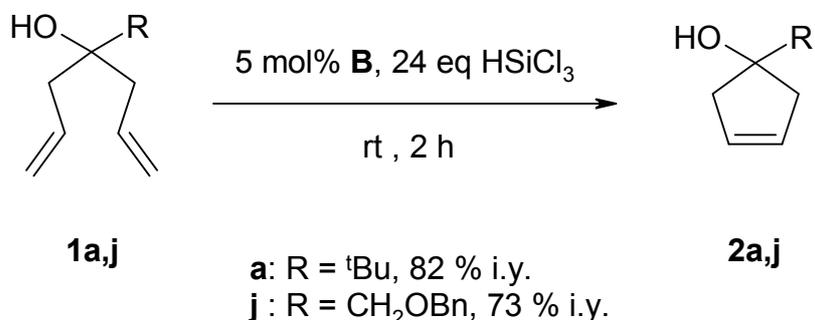


Abb. 30: RCM von Diallylcarbinolen mit dem Grubbs-Katalysator der 1. Generation.

Wird diese Reaktion mit **1g** als Metathesevorläufer durchgeführt, ist die Synthese hervorragend via DC-Kontrolle zu verfolgen. Wird bei den bereits diskutierten Beispielen ein Gleichgewicht zwischen den silylierten und nicht-silylierten Edukten und Produkten beobachtet, ist dieses Gleichgewicht im Falle des Phenyl-substituierten Diallylcarbinols **1g** komplett auf die Seite der deutlich unpolaren Silylether verschoben. Die vorgeschaltete Umsetzung des Carbinols zum Diallylphenyl-silylether geschieht binnen weniger Minuten, die anschließende RCM ist eine sehr schnelle (1 h) spot-to-spot-Reaktion zum entsprechenden silylierten Cyclopentenol. Dieses ist im Anschluss über mehrere Stunden in der Reaktionsmischung stabil, es wird kein DC-Signal für das freie Cyclopentenol beobachtet. Erst unter hydrolytischer Aufarbeitung findet eine Spaltung des Silylethers statt. Dieses Verhalten lässt alternative Erklärungsansätze zur veränderten Reaktivität, wie etwa eine Protonierung des Phosphinliganden durch hydrolytisch erzeugtes HCl oder eine Ausnutzung der Lewis-Säure-Aktivität, unwahrscheinlich erscheinen.

Die Aufarbeitung selbst erwies sich als sehr wichtiger Bestandteil dieser Reaktion. Das Phenyl-substituierte Derivat stellt in weiterer Hinsicht eine Besonderheit dar. Der entstehende Silylether ist ohnehin eliminierungsempfindlich, der Arylsubstituent und die damit verbundene Eliminierung in die Konjugation erhöht seine Austrittswahrscheinlichkeit erheblich. Da die Spaltung des Silylethers nicht wie in den übrigen Fällen schon weitestgehend in der Reaktionsmischung stattfindet, muss deshalb besonderes Augenmerk auf die hydrolytische Aufarbeitung gelegt werden. Es erwies sich als unmöglich, eine Eliminierung zum Phenylcyclopentadien (**15**) vollständig zu verhindern. Das beste erzielte Ergebnis stellt ein 4:1-Gemisch zu Gunsten des Cyclopentens **2g** mit 61 % i.y. dar. Dies wurde erzielt, indem das verbleibende  $\text{HSiCl}_3$  vor der Hydrolyse abdestilliert wurde, und somit nur eine Spaltung des Silylethers stattfand. Wird die komplette Reaktionsmischung hydrolysiert, entsteht soviel Säure, dass die Eliminierung zu **15** sogar bevorzugt ist.

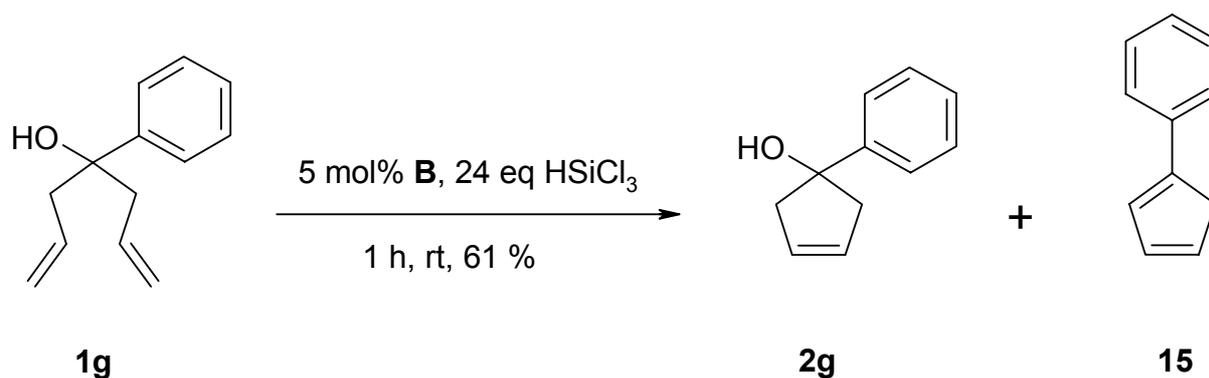


Abb. 31: RCM des Diallylcarbinols **4g** mit dem Grubbs-Katalysator der 1. Generation.

Das Cyclopentadien selbst wurde nur spektroskopisch nachgewiesen<sup>[67]</sup>, jedoch böte es sich an, das Rohprodukt einer weiteren Umsetzung zu unterziehen. Die Synthese von Metallocenen oder eine Diels-Alder-Reaktion wären hierbei an erster Stelle zu nennen.

Speziell vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, stereochemische Informationen in das Substrat einzubauen. Da, wie bereits erläutert, freie Alkoholfunktionen nicht toleriert werden, wurden geschützte Diallylcarbinole eingesetzt. Diese wurden ausgehend von **1f** synthetisiert, welches aus dem entsprechenden Milchsäureester leicht in isomerenreiner Form zugänglich ist.

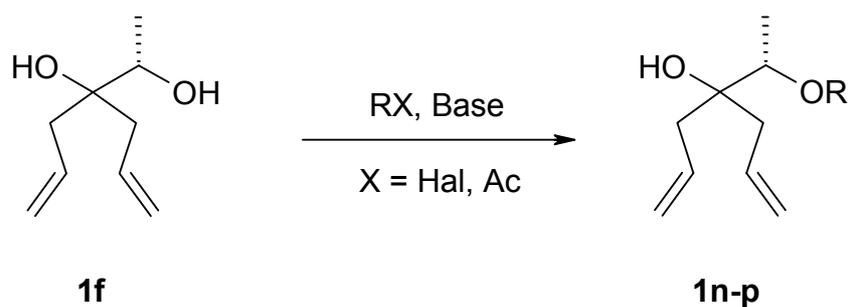


Abb. 32: Synthese geschützter, chiraler Diallylcarbinole ausgehend von **1f**.

Es wurden neben dem Benzyl-geschützten Derivat **1p** auch zwei Ester synthetisiert, die sich durch unterschiedliche Stabilität gegenüber Säure auszeichnen. Es ist zu überprüfen, ob das Acetat **1o** unter den stark sauren Hydrolysebedingungen erhalten bleibt.

Tab. 7: Synthese geschützter, chiraler Diallylcarbinole.

	R	Produkt	Ausbeute [%]
1	Piv	<b>1n</b>	97
2	Ac	<b>1o</b>	91
3	Bn	<b>1p</b>	74

Ein wenig überraschend erweist sich das Benzyl-Derivat als das am wenigsten geeignete. Die Ausbeute von nur 58 % stellt die niedrigste der gesamten experimentellen Reihe dar.

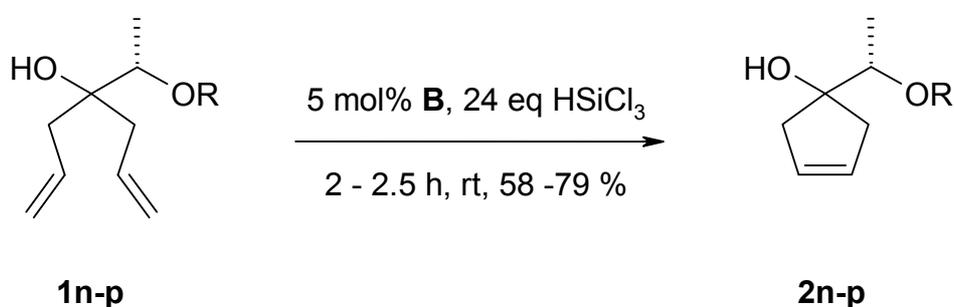


Abb. 33: RCM chiraler Diallylcarbinole mit dem Grubbs-Katalysator der 1. Generation.

Die Ester dagegen reagieren in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Cyclopentenolen.

Tab. 8: RCM geschützter, chiraler Diallylcarbinole in  $\text{HSiCl}_3$ .

	Edukt	R	Produkt	Ausbeute [%]
1	<b>1n</b>	Piv	<b>2n</b>	79
2	<b>1o</b>	Ac	<b>2o</b>	69
3	<b>1p</b>	Bn	<b>2p</b>	58

Die Ausbeute des Acetyl-geschützten Carbinols liegt zwar unter der des Pivaloyl-geschützten, jedoch ist sie mit 69 % hoch genug, um von einer Stabilität des Acetats unter diesen Reaktions- und Aufarbeitungbedingungen zu sprechen. Das entschützte Cyclopentendiol (**2f**) wurde ebensowenig detektiert wie eventuell entstandene Essigsäure.

Alle drei Beispiele untermauern jedoch die Möglichkeit, diese RCM-Variante in eine Synthese chiraler Cyclopentadien-Liganden einzubauen.

### 3.1.6 Funktionalisierung der Metatheseprodukte

Zur Einführung weiterer Funktionalitäten in die wenig komplexen Cyclopentenole bietet es sich an, die Doppelbindung zu epoxidieren. Von besonderem Interesse auch im Hinblick auf die in Abbildung 18 vorgestellten Naturstoffe ist eine stereoselektive Epoxidierung.

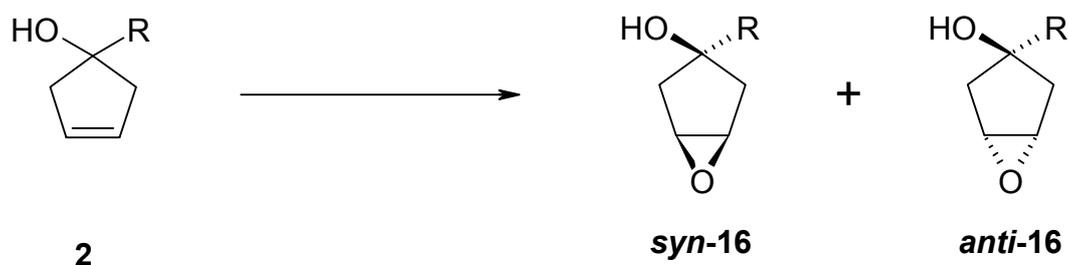


Abb. 34: Epoxidierung der Cyclopentenole.

Es erwies sich, dass schon mCPBA<sup>[68]</sup> ein ausreichend stereoselektives Reagenz darstellt. Oft beschriebene dirigierende Effekte der Alkoholfunktion und unterschiedliche sterische Ansprüche der beiden Substituenten in 1-Position sorgen für eine deutliche Bevorzugung des *cis*-Isomers.

Tab. 9: Epoxidierung von Cyclopentenolen.

	Edukt	R	Methode	Produkt	Ausbeute [%]	<i>syn</i> : <i>anti</i>
1	<b>2a</b>	<sup>t</sup> Bu	mCPBA	<b>16a</b>	94	20 : 1
2	<b>2a</b>	<sup>t</sup> Bu	VO(acac) <sub>2</sub> / <sup>t</sup> BuOOH	<b>16a</b>	- <sup>a</sup>	20 : 1
3	<b>2l</b>	CH <sub>2</sub> OPiv	mCPBA	<b>16l</b>	98	5 : 1
4	<b>2n</b>	S-CH(OPiv)Me	mCPBA	<b>16n</b>	81	12 : 1
5	<b>2o</b>	S-CH(OAc)Me	mCPBA	<b>16o</b>	77	13 : 1

<sup>a</sup> Das Produkt konnte nicht isoliert werden.

Es wird deutlich, wie stark der Einfluss des Substituenten ist. Der sterisch anspruchsvollste Rest erzeugt ein *syn* – *anti* - Verhältnis von 20 : 1, während die Reste mit einem dreifach substituierten C-Atom in Nachbarschaft zur 1-Position des Ringes nur noch ein Verhältnis von 12 bzw. 13 : 1 bewirken. Bei Edukt **21** befindet sich an dieser Position nur noch ein zweifach substituiertes C-Atom, das Isomerenverhältnis verringert sich noch einmal in der selben Größenordnung auf nur noch 5 : 1.

Die erhaltenen Epoxide erwiesen sich als sehr temperatur- und säureempfindlich, was eine chromatographische Reinigung erschwert. Diese ist aber aufgrund der Chemoselektivität dieser Reaktion auch völlig unnötig.

Aufgrund dieser mangelnden Stabilität musste auf die Anwendung vermeintlich noch stereoselektiverer Epoxidierungsmethoden verzichtet werden. Übergangsmetall-katalysierte Varianten wie  $\text{VO}(\text{acac})_2 / \text{}^t\text{BuOOH}$ <sup>[69]</sup> oder Epoxidierungen nach Jacobsen<sup>[70]</sup> hätten eine chromatographische Abtrennung eben dieses Katalysators erforderlich gemacht.

In Zusammenarbeit mit Petra Köhling (AK Prof. Eilbracht, OC 1, Universität Dortmund) wurden die Cyclopentene als Substrat für eine Reaktionssequenz aus Hydroformylierung und Fischer-Indol-Synthese eingesetzt<sup>[71]</sup>.

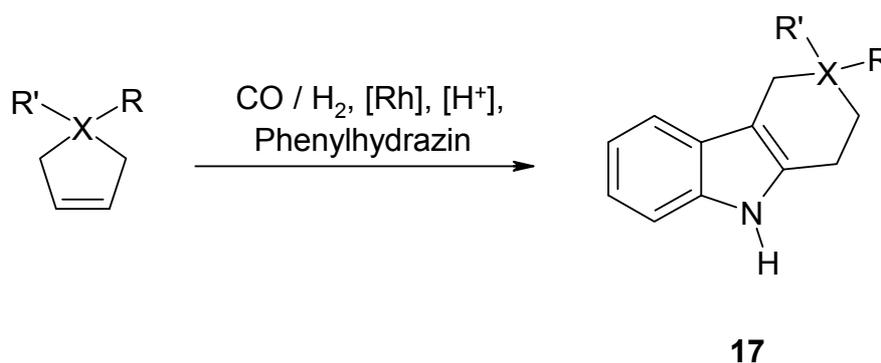


Abb. 35: Indolsynthese ausgehend von Cyclopenten.

Hierbei wird ein Olefin hydroformyliert, der erhaltene Aldehyd mit Phenylhydrazin in das Hydrazon umgewandelt und dieses schließlich säurevermittelt zum Indol umgelagert.

Neben den Cyclopenten sollen auch Ringe mit Heteroatom getestet werden. Neben dem Diphenylsilacyclopenten bieten sich hierzu auch Dihydropyrrole an.

Es ist zu beachten, dass die Ringschlussmetathese zu Dihydropyrrolen eine sehr hohe Abhängigkeit vom Substitutionsmuster am Stickstoff aufweist. Schon mit dem G1 ist eine Cyclisierung hervorragend durchführbar, wenn es sich bei dem Substituenten R um eine elektronenziehende Funktion handelt. Amide, Carbamate und auch Sulfonamide werden im Allgemeinen unter sehr milden Bedingungen und in hohen Ausbeuten in die entsprechenden Ringsysteme überführt<sup>[72-74]</sup>.

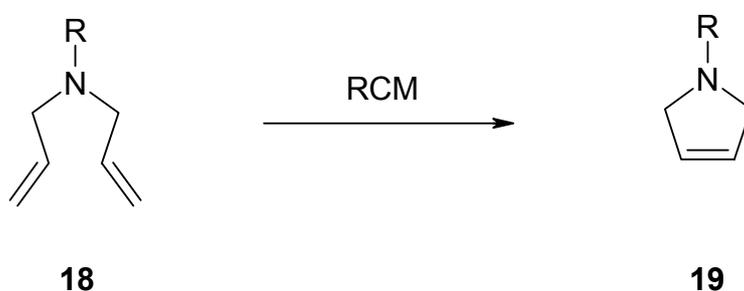


Abb. 36: Ringschlussmetathese zu Dihydropyrrolen.

Bei diesen Ringschlussmetathesen ist die Aktivität des G1 praktisch identisch mit der des G2. Sämtliche in Tab. 10 aufgeführten Experimente wurden mit einer Reaktionszeit von 90 Minuten durchgeführt. Die erhaltenen Ausbeuten sind praktisch unabhängig von der Wahl des Katalysators.

Tab. 10: RCM von Diallylamiden.

	Edukt	R	[Ru]	Produkt	Ausbeute [%]
1	<b>18a</b>	C(=O)Me	<b>C</b>	<b>19a</b>	89
2	<b>18b</b>	C(=O)Bn	<b>C</b>	<b>19b</b>	87
3	<b>18b</b>	C(=O)Bn	<b>B</b>	<b>19b</b>	86

Auch Aryl-diallylamine werden unter vergleichbaren Bedingungen mit dem G1 sehr erfolgreich zu den Aryl-dihydropyrrolen umgesetzt<sup>[75,76]</sup>. Dagegen zeigt der G1 keinerlei Reaktivität in der Cyclisierung von Alkyl-diallylaminen.

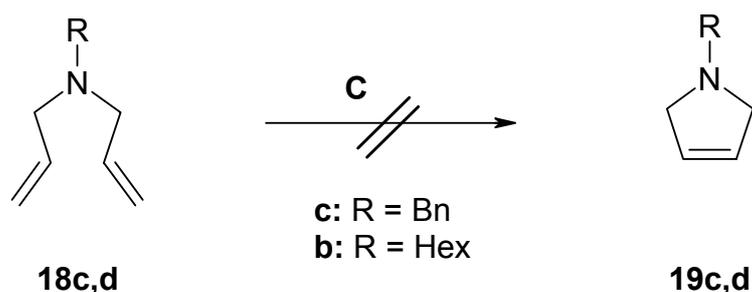


Abb. 37: Versuche zur RCM von Alkyl-diallylaminen.

Dieser Syntheseweg bleibt auch mit dem G2 weiterhin verschlossen. Bei Temperaturen bis 60 °C ist keine Reaktion zu beobachten. Wird die Reaktion dagegen in refluxierendem Toluol durchgeführt, entsteht ein komplexes Produktgemisch, in dem das Dihydropyrrol nicht zu identifizieren ist.

Aufgrund ihrer Symmetrie stellen alle diese Fünfringe attraktive Edukte zur Synthese annelierter Indole dar. Es ergeben sich keinerlei regiochemische Probleme im Hydroformylierungsschritt, wie es bei unsymmetrischen Substraten der Fall wäre. Es bleibt aber zu untersuchen, ob die anschließende Gerüstumlagerung zum annelierten Indol selektiv verläuft.

Tab. 11: Indolsynthesen.

	Edukt	X	R	R'	Produkt	Ausbeute [%]
1	<b>2a</b>	C	OH	<sup>t</sup> Bu	<b>17a</b>	36
2	<b>2j</b>	C	OH	CH <sub>2</sub> OBn	<b>17b</b>	28
3	<b>14a</b>	Si	Ph	Ph	<b>17c</b>	38
4	<b>19a</b>	N	OAc	-	<b>17d</b>	-
5	<b>19b</b>	N	OBn	-	<b>17e</b>	-

Es zeigte sich, dass die Reaktionssequenz zwar regioselektiv zu den in Abbildung 42 gezeigten Produkten verläuft, die Ausbeuten jedoch nur mäßig sind. Da primäre und sekundäre Alkoholfunktionen in dieser Reaktionsfolge jedoch kaum toleriert werden, sind die Ausbeuten dennoch akzeptabel zu nennen.

Während das siliciumhaltige Indol **17c** mit der besten erhaltenen Ausbeute synthetisiert wird, versagt die Methode im Fall der eingesetzten Dihydropyrrole. Es ist

hierbei zu vermuten, dass die Amidbindung unter den sauren Reaktionsbedingungen nicht stabil ist.

## 3.2 Ringschlussmetathese-Hydrierungssequenz

### 3.2.1 Ringschlussmetathese-Hydrierungssequenz zu Cyclopentanol

Grubbs *et al.* zeigten, dass die Ruthenium-Carbene nach Beendigung der Metathese-Reaktion in sehr effektive Hydrierkatalysatoren umgewandelt werden können<sup>[40]</sup>. Sie erreichten dies, indem die Reaktionsmischung bei erhöhten Temperaturen einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt wurde. Hierbei bildet sich im Fall des G1 das katalytisch aktive Hydrid  $\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2$ <sup>[42]</sup>.

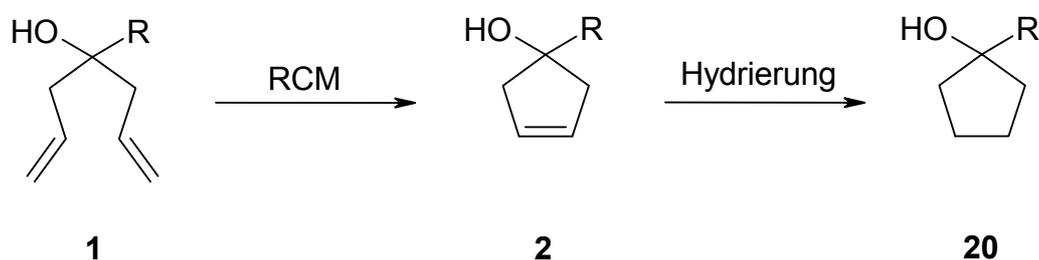


Abb. 38: Schematische Darstellung einer RCM-Hydrierungssequenz am Beispiel der Diallylcarbinole.

Schmidt entwickelte später die Umwandlung des G1 in ein Hydrid durch Reaktion mit  $\text{NaBH}_4$  und führte damit Isomerisierungen durch<sup>[44]</sup>. Auch diese Methode nutzt jedoch erhöhte Temperaturen.

Um eine Hydrierung bei Raumtemperatur zu entwickeln, ist es essentiell, den Metathese-Katalysator auch bei diesen milden Bedingungen in ein Hydrid zu überführen. Aus diesem Grund wurden, die Variante von Schmidt verfolgend, verschiedene anorganische Hydride auf ihre Fähigkeit untersucht, bei katalytischem Zusatz nach der RCM den für die RCM von Diallylcarbinolen notwendigen G2 in einen aktiven Hydrierkatalysator umzuwandeln.

Das Diallylcarbinol **1a**, dessen einzige Heterofunktion der tertiäre Alkohol ist, soll hierbei als Testsystem dienen. Diese Hydroxyfunktion sollte bei Raumtemperatur praktisch keine Reaktivität gegenüber den angebotenen Hydriden zeigen<sup>[77]</sup>.

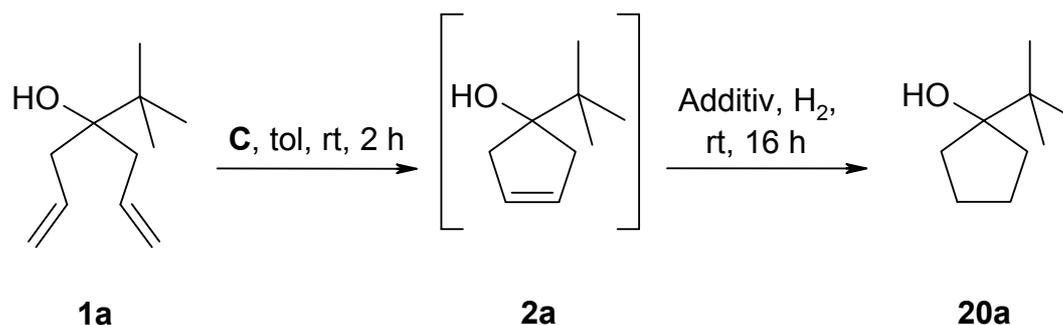


Abb. 39: Schematische Darstellung einer RCM-Hydrierungssequenz am Beispiel der Diallylcarbinole.

Nach Beendigung der Metathese unter den in Abbildung 39 und Tabelle 12 aufgeführten Bedingungen wurden verschiedene Additive der Reaktionsmischung zugesetzt. Anschließend wurde das Gemisch einer Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt.

Tab. 12: Hydridscreening.

	<b>C</b> [mol%]	Additiv	[mol%]	<b>2a : 20a</b>
1	1.7	-	-	> 95 : 5
2	1.7	NaH	14	< 5 : 95
3	1.5	LiAlH <sub>4</sub>	13	1 : 2
4	1.6	CaH <sub>2</sub>	13	> 95 : 5
5	2.0	NaBH <sub>4</sub>	9	> 95 : 5

Wie Eintrag 1 deutlich zeigt, ist der Katalysator, der die Metathese verlässt, unter diesen Bedingungen nicht hydrierfähig. Ohne zusätzliche Aktivierung des G2 werden die von Grubbs *et al.*<sup>[40]</sup> verwendeten höheren Temperaturen benötigt, um nach der Metathese den G2 in das Rutheniumhydrid zu überführen.

Es zeigt sich jedoch auch, dass der G2 wie der G1 durch Zusatz anorganischer Hydride<sup>[44]</sup> in die katalytisch aktive Species umgewandelt werden kann. Hierbei stellte

sich NaH als einzig brauchbares Additiv unter den erprobten heraus. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Schmidt versagt NaBH<sub>4</sub> in dieser Anwendung, auch in diesem Fall scheinen die dort verwendeten höheren Temperaturen essentiell zur Bildung des Rutheniumhydrids. Während auch bei der Verwendung von CaH<sub>2</sub> kein Umsatz zu verzeichnen ist, beobachtet man bei Zusatz von LiAlH<sub>4</sub> als einziges weiteres Beispiel eine Hydrierung zum Cyclopentanol. Diese ist jedoch nicht vollständig, und da sich mit NaH das mildere Reagenz als erfolgreicher herauskristallisierte, sollen die in Eintrag 2 gefundenen Bedingungen auf weitere Substrate angewendet werden.

Tab. 13: RCM–Hydrierung weiterer Diallylcarbinole.

	Edukt	R	C [mol%]	Additiv	[mol%]	Produkt	Ausbeute [%]
1	<b>1a</b>	<sup>t</sup> Bu	1.7	NaH	14	<b>20a</b>	92
2	<b>1a</b>	<sup>t</sup> Bu	1.7	-	-	<b>20a</b>	- <sup>a</sup>
3	<b>1g</b>	Ph	2.0	NaH	17	<b>20g</b>	81
4	<b>1h</b>	<i>rac</i> -CH(Et)C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2.0	NaH	42	<b>20h</b>	78
5	<b>1i</b>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	2.0	NaH	42	<b>20i</b>	70
6	<b>1j</b>	CH <sub>2</sub> OBn	2.7	NaH	28	<b>20j</b>	81
7	<b>1j</b>	CH <sub>2</sub> OBn	2.7	-	-	<b>20j</b>	- <sup>b</sup>
8	<b>1k</b>	S-CH(OBn)Ph	2.0	NaH	38	<b>20k</b>	61

<sup>a</sup> Es konnte NMR-spektroskopisch nur das Cyclopentanol **2a** detektiert werden, <sup>b</sup> Es wird das Cyclopentanol **2j** in 89% Ausbeute isoliert

In den Einträgen 6 und 7 ist ein weiteres Mal die Notwendigkeit der Hydridzugabe aufgezeigt. Es erschließt sich in diesen Resultaten auch der direkte Vergleich zwischen alleiniger RCM und der Sequenz-Reaktion. Die Ausbeute nach der Hydrierung beträgt mehr als 90 % der Ausbeute, die nach der Ringschlussmetathese isoliert wird. Im Fall des Carbinols **1a** sind die erhaltenen Ausbeuten sogar identisch hoch mit 92 % (Tab. 3).

Die Hydrierung unter diesen Bedingungen ist absolut selektiv zu nennen. Nicht umgesetztes Substrat verbleibt unhydriert in der Reaktionsmischung. Dies bewiesen Versuche, in denen die RCM bewusst frühzeitig abgebrochen wurde, und diese Mischung aus Carbinol und Cyclopentanol dann dem Hydrierprotokoll unterworfen wurde.

Im Vergleich zu der von Grubbs *et al.*<sup>[40]</sup> veröffentlichten Methode wird der identische Druck verwendet. Allerdings kann bei der hier gezeigten Methode auf thermische Belastung von 70 °C verzichtet werden. Wahrscheinlich aufgrund der erhöhten Temperaturen beobachteten Grubbs *et al.* Isomerisierungen bei der Verwendung aromatischer Solventien, weshalb auf mehrfach-chlorierte Lösungsmittel zurückgegriffen werden musste. Auch auf diese kann hier verzichtet werden.

Bemerkenswert ist ebenfalls die Stabilität der Benzyl-Schutzgruppe unter diesen Hydrierbedingungen wie die Einträge 6 und 8 der Tabelle 13 zeigen. Wie bei vergleichbaren homogenen Hydriermethoden bleibt sie erhalten<sup>[78]</sup>, während sie normalerweise durch Hydrierungen mit Pd/C abgespalten werden<sup>[79]</sup>.

Schutzgruppen selbst scheinen bei Anwendung dieser Methode unvermeidlich. Die Reaktivität sekundärer oder gar primärer Alkohole gegenüber NaH ist um ein vielfaches höher als die Reaktivität der tertiären Hydroxy-Funktion des Carbinols. Eine Deprotonierung dieser OH-Gruppen erfolgt daher sehr viel schneller als die Aktivierung des Katalysators. Substöchiometrisch eingesetzte Mengen NaH wären demzufolge komplett verbraucht, bevor eine Reaktion am Ruthenium überhaupt stattfinden könnte.

Dennoch sind gerade funktionalisierte Substrate von besonderer Bedeutung, findet sich die Struktureinheit des Cyclopentanol in einigen biologisch und pharmakologisch interessanten Verbindungen. Hierzu zählen das Cytotoxin **21**<sup>[80]</sup>, das Fungizid **22**<sup>[81]</sup> und das Vitamin D<sub>3</sub>-Analogon **23**<sup>[82]</sup>.

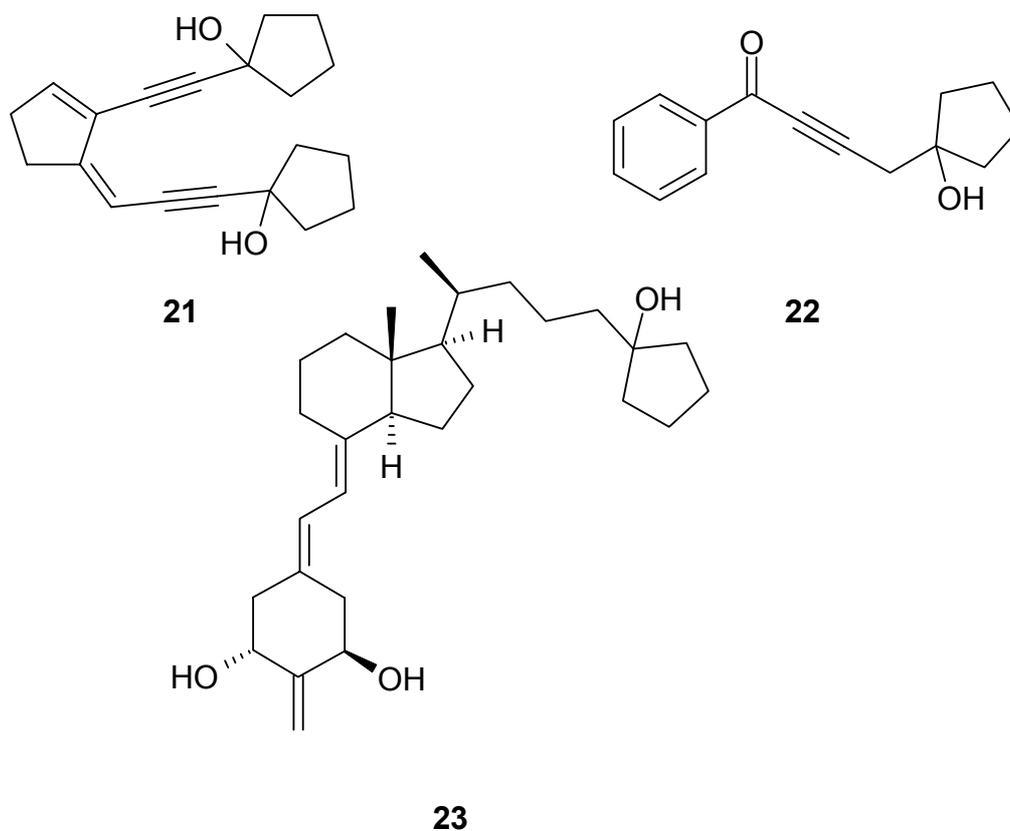


Abb. 40: Pharmakologisch interessante Verbindung mit Cyclopentanol-Funktionalitäten.

Im Fall solcher Substrate bliebe also neben einer Schutzgruppen-Operation als einziger Ausweg der überstöchiometrische Einsatz von NaH.

Tab. 14: RCM-Hydrierung von Diallylcarbinolen mit freien sekundären OH-Funktionen.

	Edukt	R	C [mol%]	Additiv [mol%]	Produkt	Ausbeute [%]
1	<b>1c</b>	<i>rac</i> -CH(OH)Ph	2.0	NaH 300	<b>20c</b>	81
2	<b>1f</b>	<i>S</i> -CH(OH)CH <sub>3</sub>	2.5	NaH 300	<b>20f</b>	55

Es zeigt sich, dass auch unter diesen Bedingungen eine Hydrierung erfolgreich durchzuführen ist. Auch die Anwesenheit der gebildeten Alkoholat-Ionen beeinträchtigt diese Methode nicht, wie speziell die Ausbeute in Eintrag 1 der Tabelle 14 beweist. Es wird jedoch ein großer Überschuss an NaH notwendig, da die Folgereaktion bei geringfügig überstöchiometrischen Mengen an Additiv nicht zur Vollständigkeit zu treiben ist.

Diese Verfahrensweise eröffnet nun zusätzliche Möglichkeiten zur *in situ*-Funktionalisierung des Produktes.

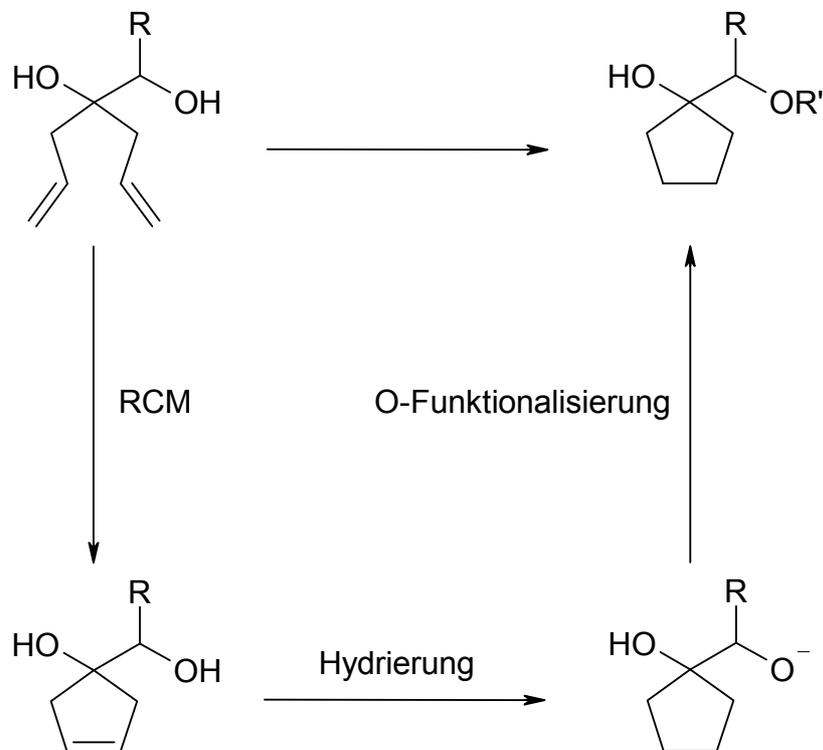


Abb. 41: Schematische Darstellung einer Fortführung der one-pot-Sequenz.

Nach Beendigung der Hydrierung liegt ein bereits deprotonierter Alkohol vor. Dessen weitere Funktionalisierung, zum Beispiel eine Veretherung oder Veresterung, könnte als zusätzlicher Reaktionsschritt an diese one-pot-Sequenz angefügt werden.

### 3.2.2 Ringschlussmetathese-Hydrierungssequenz mit *in situ* erzeugtem Wasserstoff

Die Hydrierungssequenz sekundärer Alkohole eröffnet noch eine zusätzliche Perspektive. Bei der notwendigen vorgeschalteten Deprotonierung des Alkohols entsteht exakt ein Äquivalent Wasserstoff. Dieser Wasserstoff könnte nun zur Hydrierung der Doppelbindung genutzt werden. Notwendige Voraussetzung ist hierzu eine schnelle Ausbildung der katalytisch aktiven Ru-Hydrid-Species und eine ebenso schnelle Hydrierung.

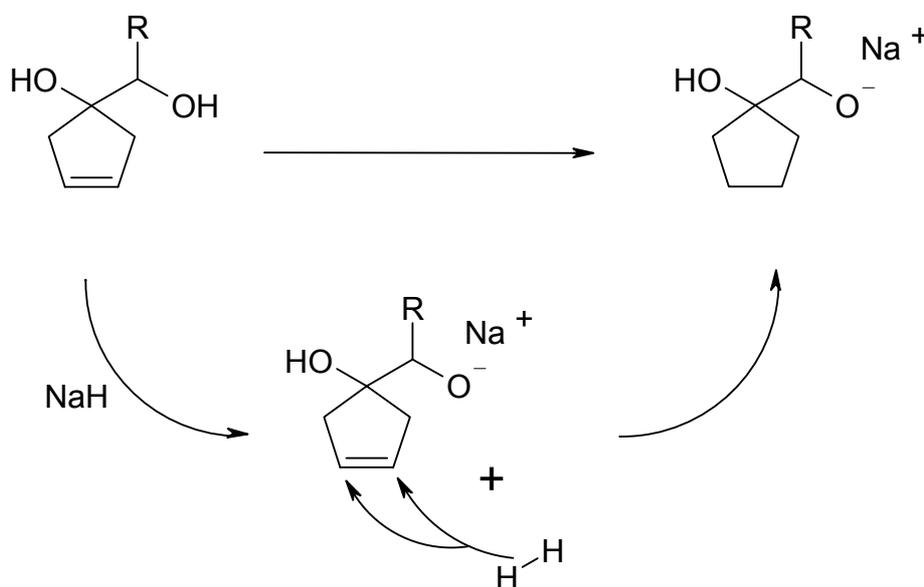


Abb. 42: Schematische Darstellung einer Hydrierung mit durch Deprotonierung der Alkoholfunktion erzeugtem Wasserstoff.

Die Ausbildung des Hydrierkatalysators kann jedoch höchstens parallel zur Erzeugung des Wasserstoffs stattfinden und nicht vorher, da die Reaktivität des Alkohols deutlich höher ist als die Reaktivität des G2. Auch die Löslichkeit von Wasserstoff in Toluol scheint zu begrenzt, wie eine deutlich schäumende Reaktionsmischung andeutet. Da dieser Verlust an äquimolar erzeugtem Wasserstoff schon einen kompletten Umsatz verhindert, auch durch sofortigen Wiederverschluss des Reaktionsgefäßes ist ein geringer Verlust nicht zu verhindern, stellt diese Variante nur eine theoretische Spielart der Sequenzreaktion dar.

Dennoch soll untersucht werden, ob die Hydrierung mit „substrateigenem“ Wasserstoff durchführbar ist.

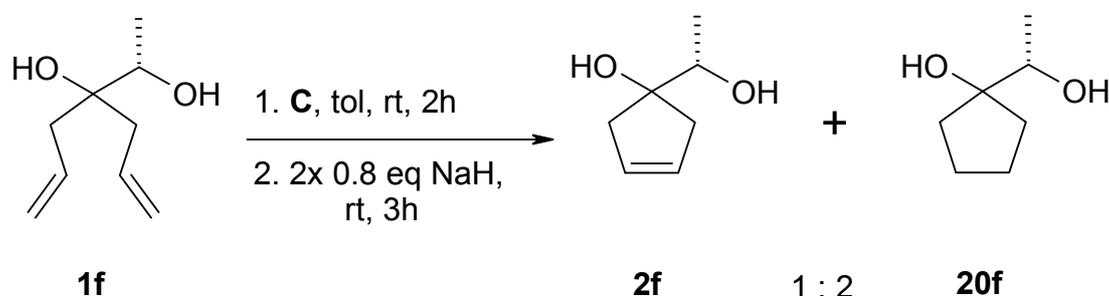


Abb. 43: RCM mit anschließender Hydrierung durch Deprotonierung der Alkoholfunktion.

Hierzu wurden nach Beendigung der Metathese des Carbinols **1f** dem Reaktionsgemisch zweimal 0.8 Äquivalente NaH im Abstand von 15 Minuten zugesetzt. Nach drei weiteren Stunden Reaktionszeit wird dann das Cyclopentanol als Hauptprodukt detektiert.

Mit Hilfe dieses Beispiels zeigt sich auch, dass die Reaktion am Katalysator gegenüber der Deprotonierung des Alkohols keineswegs so benachteiligt ist wie angenommen. Die erste Zugabe des Natriumhydrids erfolgt substöchiometrisch, dennoch scheint sich schon zu diesem Zeitpunkt eine Hydrierung des Cyclopentenols einzustellen. Würde diese erst nach der überstöchiometrischen Zugabe einsetzen, wäre die Menge des zu diesem Zeitpunkt erzeugten und des nach der ersten Zugabe noch gelösten Wasserstoffes wohl kaum ausreichend, um zwei Drittel des vorliegenden Cyclopentenols zu hydrieren.

Ein Verhältnis von 2 : 1 aus Wunschprodukt und Zwischenprodukt ist allerdings nicht als Fortschritt zu der in Kapitel 3.2.1 dargestellten Methode zu bezeichnen. Zumal anzumerken ist, dass die gesättigten und ungesättigten Verbindungen praktisch identische Eigenschaften haben und demzufolge nur mit erheblichem Aufwand voneinander zu trennen sind.

Aus diesem Grund wurde versucht, die RCM in protischen Lösungsmitteln durchzuführen. Die Verwendung von Alkoholen würde durch eine portionsweise Zugabe von NaH Wasserstoff in großen Mengen verfügbar machen.

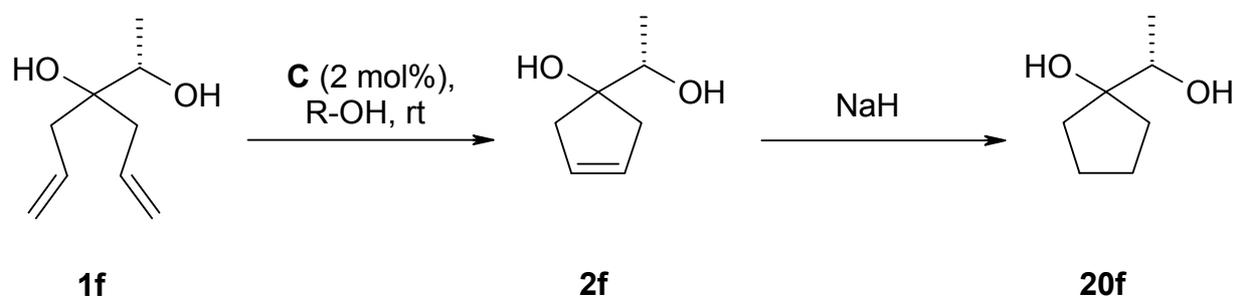


Abb. 44: Ansatz zur RCM-Hydrierungssequenz in alkoholischen Lösungsmitteln.

Ethanol als Solvens stellte sich jedoch als ungeeignet heraus. Der Katalysator löst sich schon bei einer Konzentration von 7 mmol pro Liter Ethanol nicht mehr vollständig. Demzufolge ist es nicht verwunderlich, dass der Umsatz der RCM nicht vollständig ist. Eine anschließende Zugabe von NaH bewirkte dann auch keine Hydrierung, was auf eine mangelnde Beständigkeit des Katalysators in diesem Solvens schließen lässt. Die isolierte Ausbeute an **2f** ist dagegen mit 75 % erstaunlich hoch, und erreicht damit fast den Wert der Metathese in DCM (78 %).

Erfolgversprechender scheint die Nutzung von Isopropanol als Solvens. Der Katalysator löst sich sehr viel besser und der Umsatz in der Metathese ist vollständig. Werden nun portionsweise drei Äquivalente Natriumhydrid zugesetzt, setzt aber nicht nur die zu erwartende exotherme Reaktion mit Gasentwicklung ein. Das gebildete Natriumisopropanolat fällt sehr schnell aus, so dass erneut ein zweiphasiges, zuletzt fast festes, Reaktionssystem vorliegt. Nach Hydrolyse zeigt sich, dass in diesem System dennoch eine Hydrierung stattgefunden hat. Das Cyclopentenol **2f** ist aber das mit 3:1 bevorzugte Produkt dieser Sequenz.

Es ist also prinzipiell möglich, RCM-Hydrierungssequenzen in Isopropanol durchzuführen, eine synthetische Nutzung dieses Verfahrens würde jedoch einen unpraktikablen Lösungsmittelaufwand erfordern.

Es muss folglich nach einer Alternative gesucht werden, Wasserstoff *in situ* zu erzeugen. Die offensichtlich günstigste Möglichkeit wäre, die RCM im

Standardsolvens Toluol durchzuführen, und anschließend das Wasserstoff produzierende System zu generieren. Damit wäre in jedem Fall die Effektivität der Metathese gewährleistet.

Einfachste Methode zur Erzeugung von  $H_2$  aus einer NaH-Lösung ist die Zugabe von Wasser. Die bereits beschriebenen Reaktionen beweisen eine Toleranz des Hydrierkatalysators gegenüber Alkoholaten, somit ist auch ein ähnliches Verhalten gegenüber Hydroxid-Ionen zu erhoffen. Fraglich ist jedoch, ob die katalytisch aktive Ruthenium-Species die Anwesenheit von Wasser selbst toleriert.

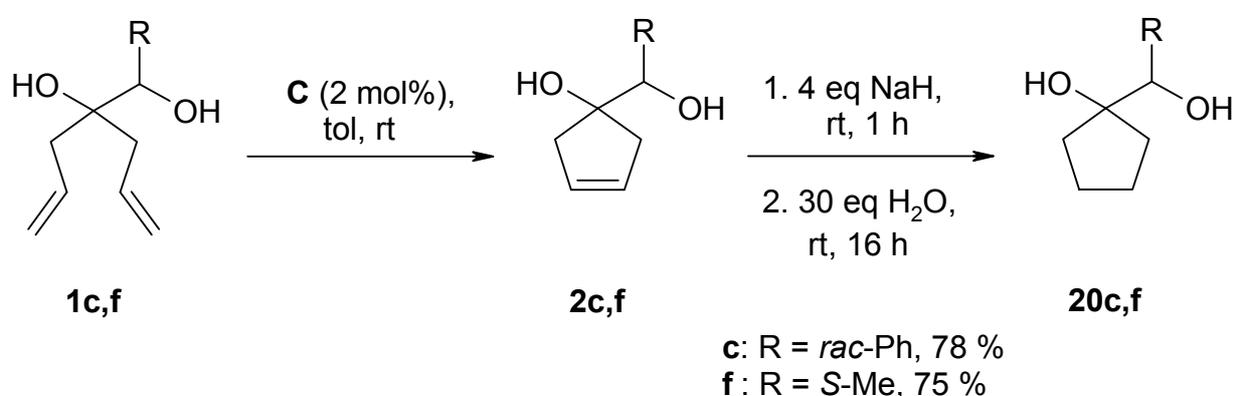


Abb. 45: RCM-Hydrierungssequenz mit *in situ* erzeugtem Wasserstoff.

Um dies zu untersuchen, wurde eine zweistufige Erzeugung des Wasserstoffs vorgenommen. Nach Beendigung der Ringschlussmetathese wurden 4 Äquivalente NaH zugegeben. Dies generiert das Ru-Hydrid und deprotoniert den sekundären Alkohol, was ein Äquivalent Wasserstoff freisetzt. Nach einer Stunde werden dann 30 Äquivalente Wasser zugefügt, was weitere drei Äquivalente  $H_2$  freisetzen sollte. Wie Schmidt feststellte<sup>[83]</sup>, ist eine dichte Verschlussung des Reaktionsgefäßes absolut notwendig, da anderenfalls stets Produktgemische erhalten werden. Wird dies befolgt, werden die Cyclopentanole nach Reaktion über Nacht in sehr guten Ausbeuten isoliert. Die Aktivität des Katalysators wird folglich weder durch Hydroxid-Ionen noch durch das im Überschuss vorhandene Wasser beeinträchtigt. Das Resultat des phenylsubstituierten Derivats entspricht demjenigen, welches für die Hydrierung in Wasserstoff-Atmosphäre erhalten wurde (81 %, Kapitel 3.2.1). Die Ausbeute an **20f** dagegen ist um 20 % höher als bei Anwendung der ursprünglichen Methode.

Nicht nur die im Vergleich zumindest ebenso guten Ausbeuten wie bei der Hydrierung in Wasserstoff-Atmosphäre sprechen für diese Methode. Sie erspart auch völlig den Umgang mit Gasflaschen und den damit verbundenen Sicherheitsaufwand. Dieses Verfahren wurde zwar nur für sekundäre Alkohole erprobt, sollte aber mit entsprechenden Änderungen auf alle Substrate übertragbar sein.

### 3.2.3 Ringschlussmetathese-Hydrierungssequenz zu Cyclohexanen

Die Übertragung der gefundenen Bedingungen wurde zuerst am denkbar einfachsten System erprobt.

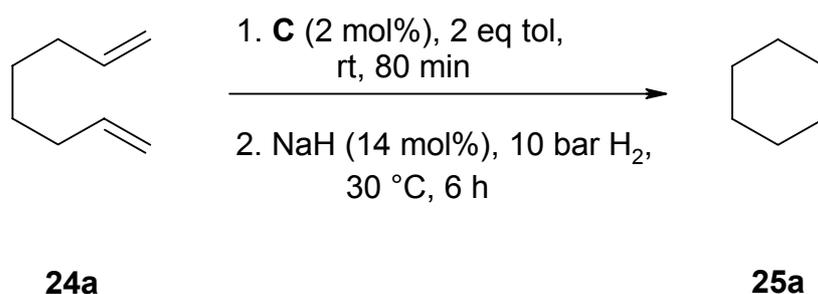
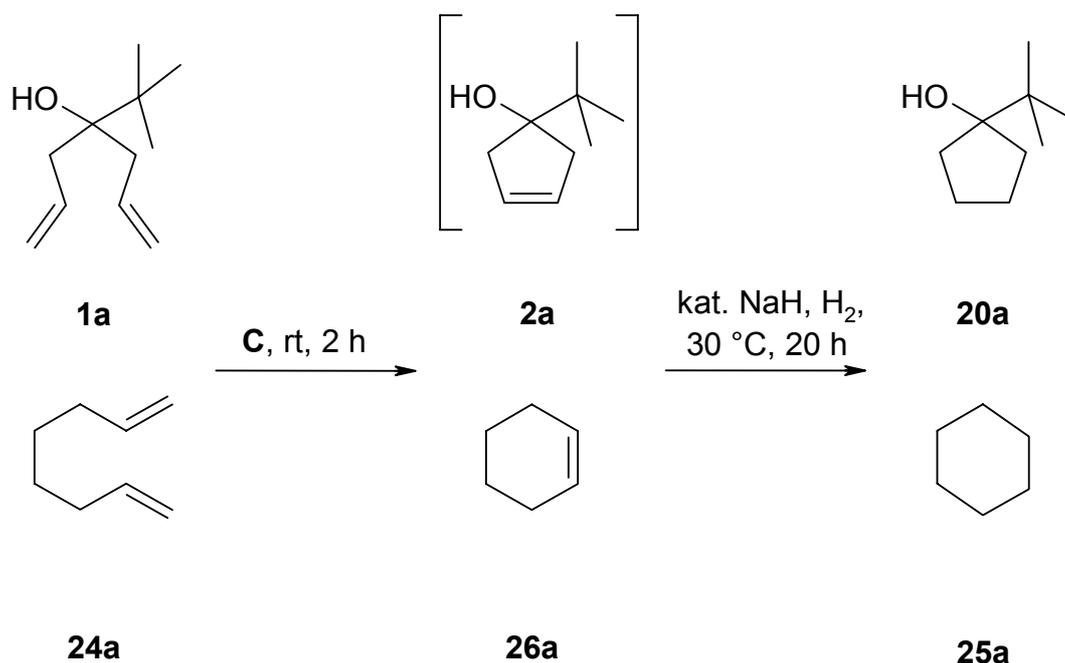


Abb. 46: RCM-Hydrierungssequenz zu Cyclohexan.

Zur Durchführung dieser Sequenz ist nun ein höherer Wasserstoffdruck notwendig, was den Einsatz eines Druckreaktors unabdingbar macht. Dies wird darin begründet liegen, dass die Reduzierung der Ringspannung bei der Sättigung eines Cyclohexens zum Cyclohexan nicht mehr so groß ist wie bei vergleichbaren 5-Ring-Systemen. Die Hydrierung der Doppelbindung ist folglich kein so begünstigter Prozess mehr. Werden Drücke unterhalb von 5 bar verwendet, ist auch nach 16 h keine Hydrierung der durch Metathese erzeugten Doppelbindung zu beobachten und es wird nur Cyclohexen isoliert.

Wie abhängig die Hydrieraktivität des Katalysators vom Druck ist, sollen Versuche zeigen, in denen das Diallylcarbinol **1a** und Octadien (**24a**) gemeinsam dieser Sequenz unterworfen werden.



Tab. 47: Druckabhängigkeit der RCM-Hydrierungssequenz.

Hierbei wird lediglich der Wasserstoffdruck bei der Hydrierung variiert. Es wird die doppelte Menge Octadien eingesetzt und dafür auf ein Solvens verzichtet.

Tab. 15: Druckabhängigkeit der RCM-Hydrierungssequenz.

	<b>1a</b>	<b>24a</b>	<b>C</b> [mol%]	Additiv [mol%]		$p(\text{H}_2)$ [bar]	<b>2a : 20a</b>	<b>25a : 26a</b>
1	1 eq	2 eq	2.0	NaH	18	1	< 5 : 95	< 5 : 95
2	1 eq	2 eq	2.0	NaH	15	5	< 5 : 95	1 : 1
3	1 eq	2 eq	2.0	NaH	15	10	< 5 : 95	> 95 : 5

Die Reaktionsgemische wurden jeweils nach zwei Stunden zur Hydrierung überführt, und den angegebenen Wasserstoffdrücken für 20 h bei 30 °C ausgesetzt. Bei einem Druck von 5 bar wird erstmals ein Umsatz zum Cyclohexan beobachtet, jedoch noch nicht in einem präparativ nutzbaren Maßstab. Da die Katalysatorkonzentration auf **1a** bezogen ist, ließe sich einwenden, dass die Konzentration bezogen auf das eingesetzte Octadien nur 1 mol% beträgt und die Hydrierung dementsprechend verlangsamt sein könnte. Dieser Effekt jedoch sollte durch die auf 20 h verlängerte Reaktionszeit wieder aufgehoben werden.

Die Übertragung dieses Verfahrens auf weitere Cyclohexan-Systeme gestaltete sich jedoch sehr schwierig. Mit dem Ziel, annelierte Cyclohexane zu synthetisieren, wurden 1,2-Diallylcyclohexanole eingesetzt.

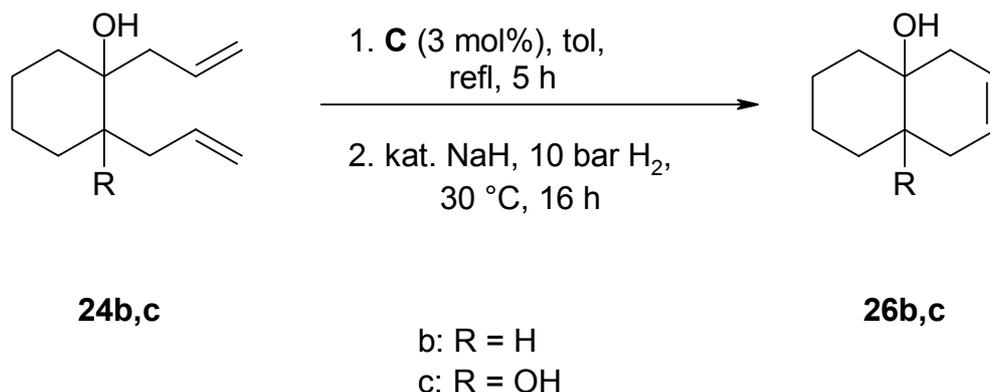


Abb. 48: Versuchte RCM-Hydrierungssequenz zu annelierten Cyclohexanen.

Spektroskopisch konnten allerdings nur die Cyclohexene<sup>[84,85]</sup> nachgewiesen werden. Dies verwundert, entsprechen doch die eingesetzten Alkohole vielmehr den Diallylcarbinolen, an denen diese Methode erarbeitet wurde. Einziger Unterschied zu den zuvor dokumentierten Experimenten ist, dass die Metathese in diesem Fall erhöhte Temperaturen erfordert, um signifikanten Umsatz zu zeigen. Scheinbar ist der Katalysator nach thermischer Belastung während der Metathese, unter diesen Bedingungen nicht mehr zum katalytisch aktiven Hydrid umzuwandeln. Vergleichende Beispiele hierzu gibt es nicht, da auch Schmidt<sup>[44,45]</sup> und Snapper<sup>[43]</sup> ihre vorgeschalteten Metathesereaktionen bei Raumtemperatur durchführten. Die theoretische Möglichkeit, dass sich diese Verbindungen unter den verwendeten Drücken nicht hydrieren lassen, verbleibt ebenfalls.

Gestützt wird die erste Annahme durch den misslungenen Versuch, Diallyldiphenylsilan einer RCM-Hydrierungssequenz zu unterwerfen.

Auch hierbei muss das Substrat erhitzt werden um einen Umsatz in der RCM zu erhalten.

Aufgrund der hohen Ringspannung in Silacyclopentenen sollte die Hydrierung ein sehr günstiger Prozess sein und noch reibungsloser ablaufen als im Falle der Cyclopentenole.

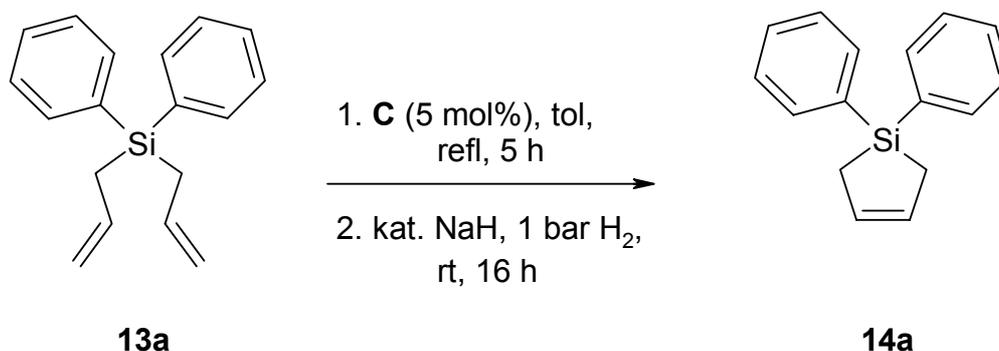


Abb. 49: Versuch der Synthese von Diphenylsilacyclopentan.

Es kann jedoch kein hydriertes Produkt nachgewiesen werden, was die These erhärtet, dass die Umwandlung des Metathese-Katalysators in das Hydrid eine thermische Belastung im ersten Reaktionsschritt ausschließt.

### 3.2.4 RCM-Hydrierungssequenz zu Sauerstoff-Heterocyclen

Von besonderem Interesse ist natürlich auch die Übertragung dieser Synthesemethode auf Heterocyclen. Furan- und Pyraneinheiten sind häufig gefundene Strukturbausteine in Naturstoffen und pharmakologisch genutzten Substanzen. Darüber hinaus sind sie durch Ringschlussmetathese schon mit dem G1 sehr einfach zugänglich<sup>[17b,72b,86]</sup>.

Die folgenden Reaktionssequenzen sollen dennoch mit dem Katalysator der 2. Generation durchgeführt werden, da für diesen schon Bedingungen gefunden wurden, seine Hydrieraktivität auszunutzen. In Kenntnis vorangegangener Arbeiten<sup>[40,44,45]</sup> ist aber anzunehmen, dass der G1 ein vergleichbares Verhalten zeigen würde.

Reaktivitätsvergleiche müssen ohnehin angestellt werden, sind die Edukte für diese Sequenz identisch zu jenen, die Snapper *et al.*<sup>[43]</sup> und Schmidt<sup>[44,45]</sup> für ihre RCM-

Isomerisierung genutzt haben. Die hier angewandten Reaktionsbedingungen weisen starke Ähnlichkeiten zu diesen Methoden auf. So wird wie bei Schmidt mit einem anorganischen Hydrid aktiviert und wie bei Snapper *et al.* in einer Wasserstoff-Atmosphäre gearbeitet. Beherrschender Unterschied zu beiden Verfahren ist der Verzicht auf thermische Belastung, so dass zu erwarten ist, dass lediglich die Hydrierfähigkeit des aktivierten Ru-Komplexes genutzt wird. Sollte trotzdem eine konkurrierende Isomerisierung zum Enolether stattfinden, stellt sich die Frage, ob dieser dann unter den herrschenden Bedingungen nicht auch hydriert würde.

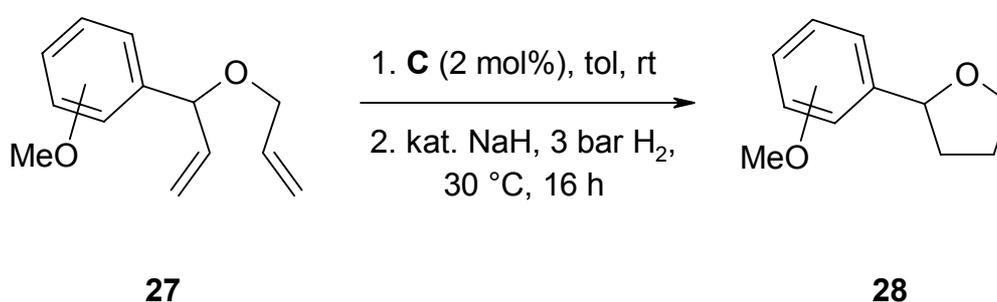


Abb. 50: Synthese von Tetrahydrofuranen via RCM-Hydrierungssequenz.

Es zeigt sich, dass zur Hydrierung ein etwas höherer Wasserstoffdruck notwendig ist als bei den Diallylcarbinolen. Dann allerdings lassen sich die Tetrahydrofurane **28a** und **c** in sehr guten Ausbeuten isolieren.

Tab. 16: RCM-Hydrierung zu Tetrahydrofuranen.

	Edukt	Position -OMe	C [mol%]	Additiv [mol%]	Produkt	Ausbeute [%]	
1	<b>27a</b>	2	2.0	NaH	25	<b>28a</b>	74
2	<b>27b</b>	3	2.0	NaH	13	<b>28b</b>	- <sup>a</sup>
3	<b>27c</b>	4	2.0	NaH	13	<b>28c</b>	78

<sup>a</sup> Es wird ausschließlich das Dihydrofuran **29** isoliert.

Betrachtet man jedoch die Sequenz für das *meta*-substituierte Edukt **27b**, so lässt sich reproduzierbar nicht das komplementäre Tetrahydrofuran erhalten. Nach jedem durchgeführten Experiment, auch unter 5 bar Wasserstoffdruck, wird nur das Dihydrofuran **29** gefunden.

Schon Schmidt<sup>[44]</sup> beschreibt eine unterschiedliche Reaktivität dieses Substrats bezüglich der Isomerisierung zum Enolether. Im Vergleich zu den *ortho*- und *para*-substituierten Edukten sinkt die Ausbeute in dieser Sequenz um etwa 15 % und die Regioselektivität auf die Hälfte.

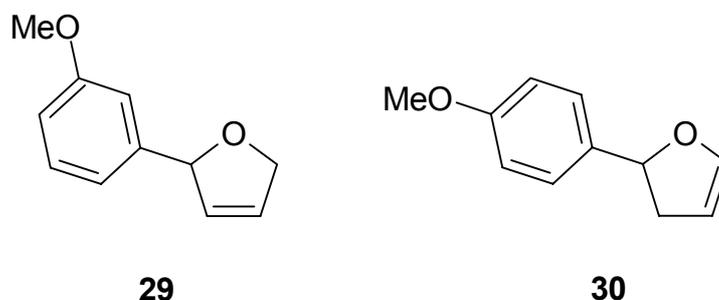


Abb. 51: Weitere gefundene Produkte in der RCM-Hydrierungssequenz zu Tetrahydrofuranen.

Bei der Reaktion des *para*-Methoxy-substituierten Edukts wird als Nebenprodukt der Enolether **30** detektiert. Im Produktgemisch sind 5 % dieses Isomerisierungsproduktes enthalten. Da bei unvollständigen Hydrierungen nur das RCM-Produkt gefunden wurde, ist auszuschließen, dass der Hydrierung eine Isomerisierung vorangeht. Seine Existenz ist wohl auf ein Überheizen des Druckreaktors zurückzuführen, was verdeutlicht, wie abhängig die einzelnen Reaktivitäten des Ru-Hydrids von der Temperatur sind. Der Enolether selbst scheint in diesem Fall erst unter höherem Wasserstoffdruck hydriert zu werden.

Grubbs *et al.*<sup>[40]</sup>, die ihre RCM-Hydrierungssequenz bei Temperaturen von 70 -100 °C durchführten, verzeichneten ebenfalls Isomerisierungen als Nebenreaktion. Dies zwang sie von aromatischen Lösungsmitteln auf 1,2-Dichlorethan auszuweichen. Nur so gelingt ihnen die Hydrierung von Dihydrofuranen schon bei einem Bar Wasserstoff-Druck bei 70 °C. Werden aromatische Solventien eingesetzt, können ausschließlich Isomerisierungsprodukte identifiziert werden.

In der ursprünglich von Grubbs *et al.* publizierten RCM-Hydrierungssequenz<sup>[40]</sup> wird ein breites Spektrum von Sauerstoff-Heterocyclen vorgestellt. Etwas überraschend finden jedoch Dihydropyrane respektive Tetrahydropyrane keine Berücksichtigung.

Grund hierfür könnte sein, dass sie keine vergleichbare Reaktivität in der Hydrierung zeigen.

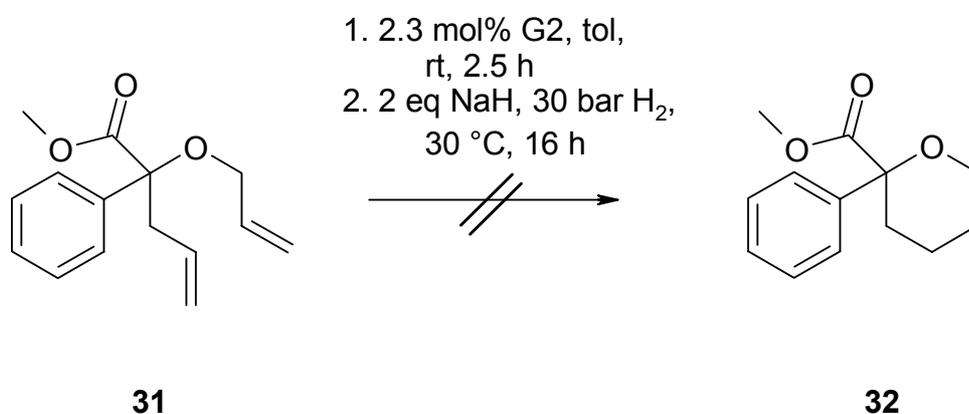


Abb. 52: Versuchte RCM-Hydrierungssequenz zu Tetrahydropyranen.

Der Allyl-homoallylether **31** cyclisiert bekannt unkompliziert schon mit dem G1 zum Dihydropyran<sup>[21]</sup>. Nach Beendigung der Metathese und Aktivierung des Katalysators ist aber auch mit einem Wasserstoffdruck von 30 bar keine Hydrierung der Doppelbindung zu beobachten.

### 3.3 Ru-Carben-katalysierte Radikalreaktionen

#### 3.3.1 Radikalische Cyclisierungen von Diallylcarbinolen

Die von Kharash *et al.*<sup>[34]</sup> entwickelte Radikaladdition von Polyhalogenalkanen mit Olefinen ist in den letzten Jahren von vielen Arbeitsgruppen wieder entdeckt worden. Statt der Standard-Radikalstartsysteme wie Peroxide, AIBN oder auch Bestrahlung wird mittlerweile eine große Bandbreite von Übergangsmetall-Verbindungen eingesetzt, um diese Reaktion durchzuführen. So wurden auch bereits Ruthenium-katalysierte Kharash-Additionen beschrieben. Hierbei stellten sich speziell  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ <sup>[36,87,88]</sup> und  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ <sup>[89]</sup> als hervorragende Katalysatoren solcher Radikaladditionen heraus. Grigg *et al.* zeigten ebenfalls, dass  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ <sup>[36]</sup> auch die schon von Brace beschriebenen Radikalcyclisierungen<sup>[37]</sup> von Diallylverbindungen katalysiert. Auch der Grubbs-Katalysator der 1. Generation wurde von Snapper *et al.*<sup>[32]</sup> und Démonceau *et al.*<sup>[33]</sup> erfolgreich zur Addition von Tri- und Tetrachlormethan an terminale Doppelbindungen verwendet, jedoch sind radikalische Cyclisierungen auf diesem Wege unbekannt.

Es galt zu überprüfen, ob der G1 auch in der Lage ist, radikalische Cyclisierungen zu katalysieren, und ob es gelingen kann, hierzu die konkurrierende Olefinmetathese zu unterdrücken. Die bereits beschriebene niedrige Reaktivität von Diallylcarbinolen in der Ringschlussmetathese sollte diese zu idealen Substraten für die radikalische Cyclisierung machen.

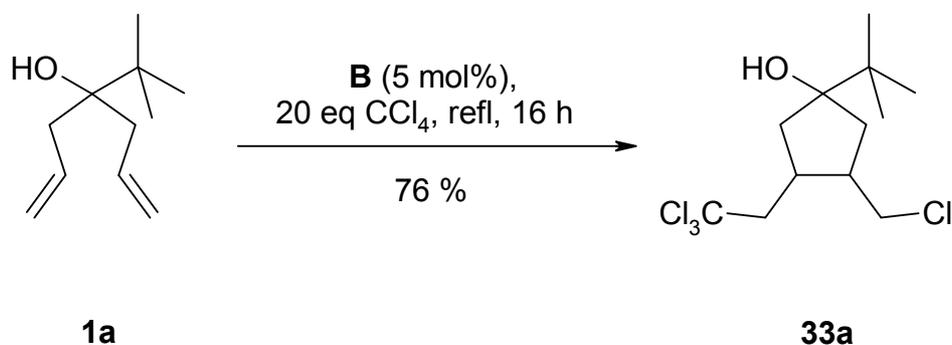


Abb. 53: Radikalische Cyclisierung mit dem Grubbs-Katalysator der 1. Generation.

So reagiert das Diallylcarbinol **1a** auch in guter Ausbeute zum 5-*exo-trig*-Produkt **33a**. Das ebenfalls denkbare 6-*endo-trig*-Produkt **34** wird nicht beobachtet. Zur Regioselektivität dieser Form der radikalischen Cyclisierung wurden bereits ausgiebige Untersuchungen angestellt<sup>[90-93]</sup>.

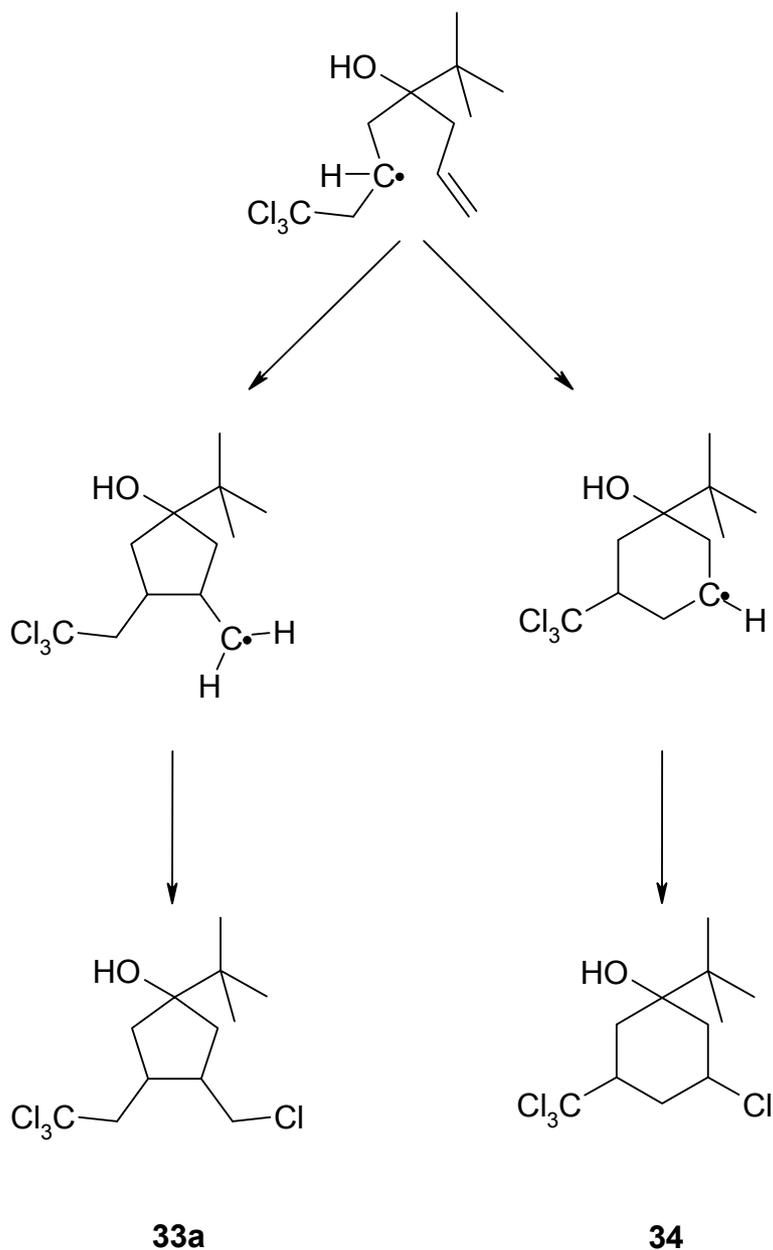


Abb. 54: Mögliche Produkte der radikalischen Cyclisierung von **1a**.

Ebenso wenig werden Produkte isoliert, in deren Fall eine oder zwei einfache Radikal-Additionen an die Doppelbindung stattgefunden haben. Auch Reaktionen

von Substratmolekülen miteinander wurden unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Ebenfalls mehrfach in der Literatur beschrieben ist die Bevorzugung der *syn*-Anordnung der beiden chlortragenden Substituenten. Diastereomerenverhältnisse von bis zu 8:1 zugunsten dieses Stereoisomers wurden hier bislang publiziert<sup>[36,94]</sup>.

Reaktionen dieses Typs wurden bislang noch nie mit Diallylcarbinolen durchgeführt, sondern es wurden zumeist symmetrische Moleküle wie Diallylmalonate oder – acetate eingesetzt, so dass die neu aufgebauten Stereozentren die einzigen im Molekül blieben. Die Cyclisierung des achiralen Carbinols **1a** ergibt nun in einem einzigen Syntheseschritt eine Verbindung mit drei Stereozentren. Somit muss nun nicht nur die relative Anordnung der chlortragenden Substituenten zueinander überprüft werden, sondern auch deren Anordnung relativ zur Alkoholfunktion beziehungsweise zum *tert*-Butyl-Rest.

Überraschenderweise wird ausschließlich das Diastereomer isoliert, bei dem der <sup>t</sup>Bu-Substituent *syn* zu den beiden anderen Substituenten steht. Die räumliche Anordnung der jeweiligen Substituenten wurde anhand von NOE-Experimenten verifiziert.

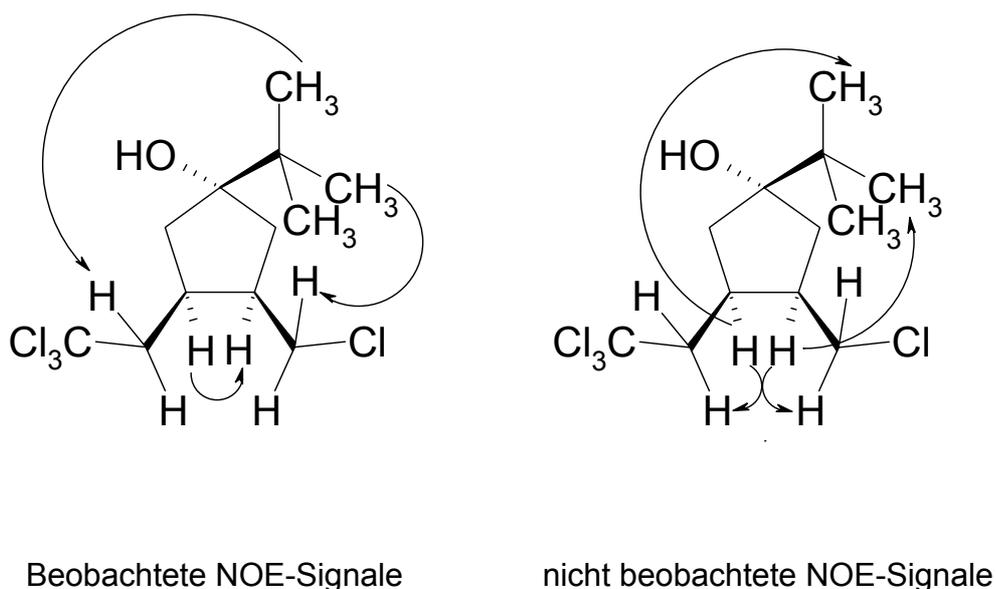


Abb. 55: Ergebnisse der NOE-Experimente zur Aufklärung der räumlichen Struktur von **33a**.

Eine analoge Stereochemie beobachteten Tsai *et al.* bei der radikalischen Cyclisierung von Nucleobasen-substituierten Heptadienen<sup>[95]</sup>. Sie stellten daraufhin Berechnungen zu den Energiewerten der einzelnen Strukturen an, welche ergaben, dass die *all-syn*-Anordnung die mit Abstand energetisch ungünstigste Struktur darstellt. Folglich muss die Erklärung zur Einnahme dieser wenig begünstigten Anordnung auf kinetischer Basis erfolgen.



Abb. 56: Erklärung der räumlichen Struktur von **33a**.

Die einzig logisch erscheinende Erklärung ist demnach die Einnahme einer pseudo-äquatorialen Position des sterisch höchst anspruchsvollen *tert*-Butyl-Substituenten während des radikalischen Übergangszustandes<sup>[96]</sup>.

Folglich sollte die Diastereoselektivität dieser Reaktion mit dem sterischen Anspruch des Substituenten an C4 abnehmen. Die Einnahme der pseudo-äquatorialen Position wäre in diesen Fällen energetisch weniger stark bevorzugt.

Aus diesem Grund wird das sterisch weit weniger anspruchsvolle Diallylcarbinol **1m** unter den gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht.

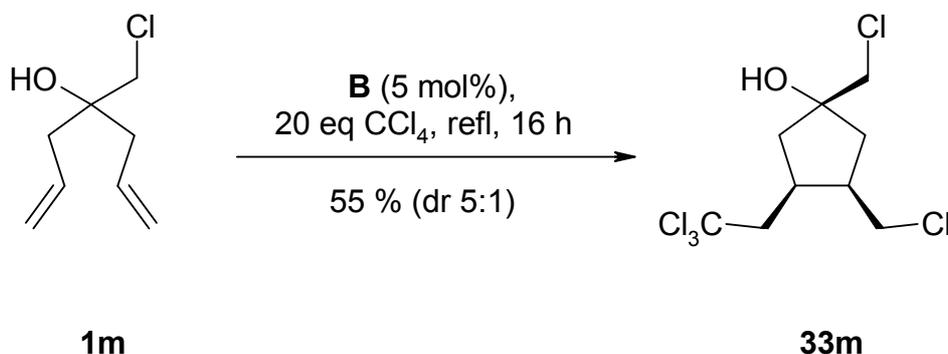


Abb. 57: Radikalische Cyclisierung von **1m** mit dem Grubbs-Katalysator der 1. Generation.

Es erweist sich, dass diese Cyclisierung weit weniger diastereoselektiv ist als die vorangegangene. Der sterisch weniger raumerfüllende Substituent in 4-Position des Carbinols bewirkt, wie zu erwarten war, diese Herabsetzung der Selektivität, weil der in Abbildung 56 dargestellte Übergangszustand nicht mehr so stark begünstigt ist. Dieses Diastereomerenverhältnis wurde ebenso wie die Folgenden mittels NMR-Spektroskopie aus der Reaktionsmischung bestimmt, isoliert wurde ausschließlich das Hauptdiastereomer, was zum Teil die niedrigere Ausbeute erklärt.

Zum Zwecke weiterer Untersuchungen bezüglich dieses Substituenteneffektes wurden Diallylcarbinole synthetisiert, deren C4-Substituent einen sterisch Anspruch besitzt, der zwischen jenen der beiden bereits erläuterten Beispiele liegt. Eine längere, unverzweigte Alkylkette sollte diesem Anspruch genügen. Hierzu wurde  $\gamma$ -Butyrolacton in einer Grignard-Reaktion mit Allylmagnesiumchlorid umgesetzt<sup>[56]</sup>. Das erhaltene **1q** erwies sich jedoch unter diesen Bedingungen als untaugliches Substrat. Die Reaktion ist sehr unselektiv, was auf eine fehlende Toleranz gegenüber primären Alkoholen schließen lässt. Folglich wurde es notwendig, diese Hydroxy-Funktion zu blockieren.

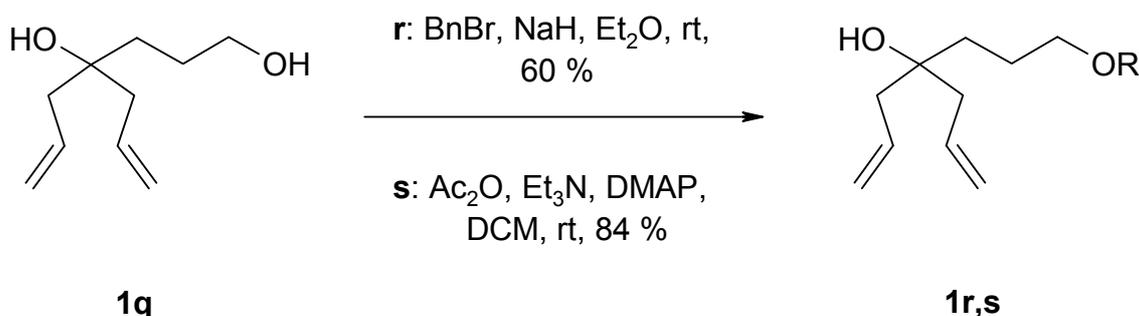


Abb. 58: Synthese weiterer Diallylcarbinole zur nachfolgenden radikalischen Cyclisierung.

Die so erhaltenen, geschützten Derivate wurden im Anschluss unter den bereits erläuterten Bedingungen umgesetzt.

In beiden Fällen werden die entsprechenden Cyclopentane in guten Ausbeuten isoliert. Die Diastereoselektivität der Reaktion ist aber praktisch identisch zu der des Chlormethyl-substituierten Carbinols **1m**. Durch die Verwendung der Alkylkette konnte keinerlei Erhöhung dieses Wertes erreicht werden, was vermutlich auf eine

fehlende Verzweigung dieses Substituenten in seiner 2-Position zurückzuführen ist, wie sie der *tert*-Butyl-Rest aufweist. Allerdings ist zu bemerken, dass die nunmehr geschützte Alkoholfunktion keinerlei Probleme mehr aufwirft. Sowohl der Ether als auch der Ester werden ähnlich gut umgesetzt wie **1a**, welches keine Heterofunktion aufweist.

Tab. 17: Radikalische Cyclisierung von Diallylcarbinolen mit  $\text{CCl}_4$ .

	Edukt	R	Produkt	Ausbeute [%]	dr
1	<b>1a</b>	<sup>t</sup> Bu	<b>33a</b>	76	>95 : 1
2	<b>1f</b>	S-CH(OH)CH <sub>3</sub>	<b>33f</b>	78	6 : 1 <sup>a</sup>
3	<b>1m</b>	CH <sub>2</sub> Cl	<b>33m</b>	55	5 : 1
4	<b>1q</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	<b>33q</b>	-	-
5	<b>1r</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OBn	<b>33r</b>	72	4 : 1
6	<b>1s</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OAc	<b>33s</b>	71	5 : 1

<sup>a</sup> Das *all-syn*-Diastereomer selbst ist ein 1 : 1-Gemisch, verursacht durch das zusätzliche Stereozentrum in der Seitenkette (siehe Abb. 59).

Wie Eintrag 2 der Tabelle 17 zeigt, werden sekundäre Alkohole dagegen problemlos toleriert. Die Reaktion zu **33f** endet sogar in der besten erhaltenen Ausbeute überhaupt. Durch den Einsatz eines chiralen Diallylcarbinols werden nun zwei Hauptdiastereomere gebildet, die beide aber nach wie vor in der *all-syn*-Anordnung vorliegen.

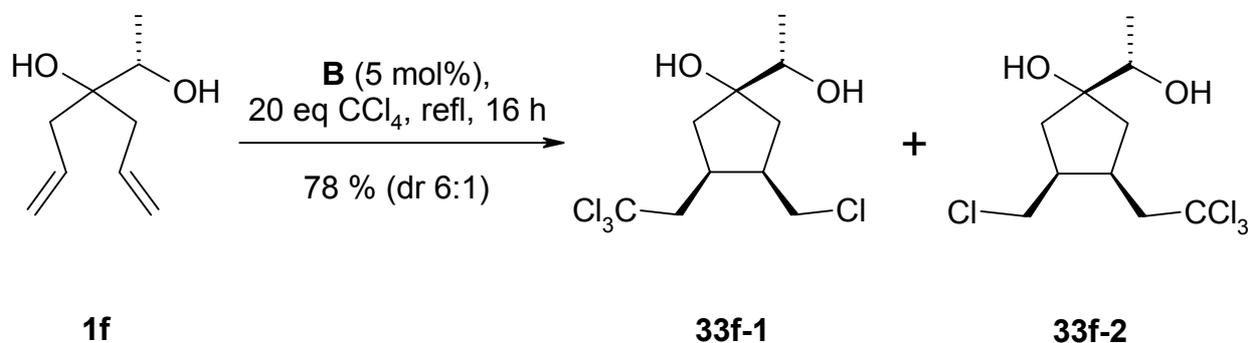


Abb. 59: Radikalische Cyclisierung zu einem Produkt mit vier Stereozentren.

Die nun vorhandene Verzweigung in 2-Position des Carbinolsubstituenten bewirkt tatsächlich eine Erhöhung des Diastereomerenverhältnisses auf 6 : 1. Da es sich hierbei allerdings um eine sterisch wenig wirksame Hydroxy-Funktion handelt, ist dieser Effekt nicht allzu ausgeprägt.

Es soll nun überprüft werden, ob diese etablierte Methode verallgemeinert werden kann. Bislang wurden mit den Diallylcarbinolen nur Substrate eingesetzt, deren Reaktivität zur Ringschlussmetathese sehr gering ist. Folglich wurden unter den verwendeten Bedingungen niemals RCM-Produkte beobachtet.

Eine drastische Steigerung der Reaktivität erhalten die Diallylcarbinole durch eine Schützung der tertiären Alkohol-Funktion, wie schon in Kapitel 3.1.4 ausführlich diskutiert. Diese nur geringfügig veränderten Substrate besitzen allerdings nach wie vor identische Voraussetzungen, eine radikalische Cyclisierung einzugehen.

Werden diese geschützten Carbinole nun unter den Reaktionsbedingungen der radikalischen Cyclisierung umgesetzt, ist auch in diesem Fall keine Konkurrenz im Sinne eines Produktgemisches festzustellen. Es ausschließlich eine Bildung der Metathese-Produkte zu beobachten.

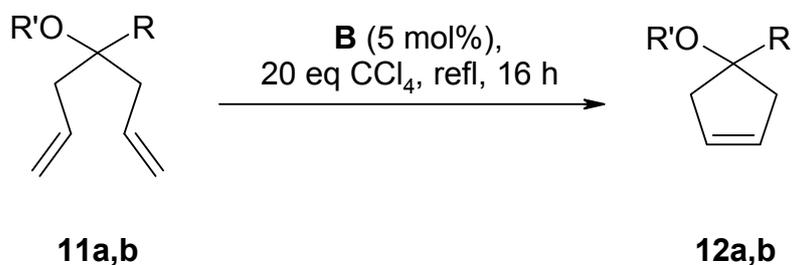


Abb. 60: Versuch der Radikalischen Cyclisierung von geschützten Diallylcarbinolen.

Wie Eintrag 2 der Tabelle 18 zeigt, ist die Ausbeute für das RCM-Produkt unter diesen Bedingungen sogar höher als im Fall der geplanten Synthese des Cyclopentans im Lösungsmittel Toluol (83 %, Tab.5).

Tab. 18: Ringschlussmetathese geschützter Diallylcarbinole unter den Bedingungen der radikalischen Cyclisierung.

	R	R'	Produkt	Ausbeute [%]
1	<sup>t</sup> Bu	Me	<b>12a</b>	71
2	CH <sub>2</sub> Cl	C(O)CCl <sub>3</sub>	<b>12b</b>	94

Es scheint offensichtlich, dass die radikalische Cyclisierung keine Dominanz im Vergleich zur Metathese besitzt, sondern nur mit Substraten funktionieren kann, deren Reaktivität in der RCM erheblich herabgesetzt ist. So ist auch die Reaktivität bezüglich der publizierten Additionen<sup>[32,33]</sup> zu erklären, die konkurrierende Kreuzmetathese ist in diesem Fall weniger bevorzugt.

Die Ergebnisse in Tabelle 18 dokumentieren ebenfalls, dass der G1 keine Kharash-Addition von CCl<sub>4</sub> an cyclische Doppelbindungen katalysiert. Die bislang publizierten Additionen von Polyhalogenalkanen unter G1-Katalyse wurden ausnahmslos an terminalen Olefinen durchgeführt<sup>[32,33]</sup>.

Um die Möglichkeit auszuschließen, dass diese fehlende Katalyseaktivität auf die vorangegangene RCM, und damit eine Veränderung des Katalysators, zurückzuführen ist, soll *tert*-Butylcyclopent-3-enol (**2a**) nochmals den Reaktionsbedingungen unterworfen werden, die für die radikalische Cyclisierung gefunden wurden.

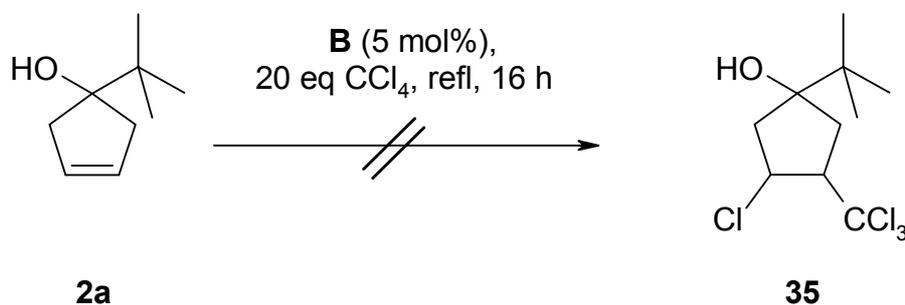


Abb. 61: Versuch einer Kharash-Addition an Cyclopentenole.

Es wurde jedoch erneut kein Umsatz zum Additionsprodukt beobachtet und das Startmaterial konnte quantitativ zurückgewonnen werden.

Radikalreaktionen unter G2-Katalyse sind dagegen unbekannt. Dies sollte nicht auf eine fehlende Aktivität dieses Katalysators hinsichtlich dieser Reaktionen zurückgeführt werden, sondern vielmehr im Zusammenhang der konkurrierenden Reaktivitäten gesehen werden. Wie bereits diskutiert, stellt die Radikalreaktion im Vergleich zur Metathese die untergeordnete Reaktion dar. Sie findet nur statt, wenn das Reaktionssystem eine niedrige Tendenz aufweist eine Metathese durchzuführen.

Der Grubbs-Katalysator der 2. Generation zeigt in der RCM von Diallylcarbinolen zu den entsprechenden Cyclopentenolen ein sehr viel aktiveres Verhalten als der G1. Somit scheint er nicht die Voraussetzungen zur Durchführung dieser radikalischen Cyclisierung zu erfüllen. Dennoch soll überprüft werden, ob diese Methode auch auf den G2 übertragbar ist, oder ob dieser ein unterschiedliches Katalyseverhalten zeigt.

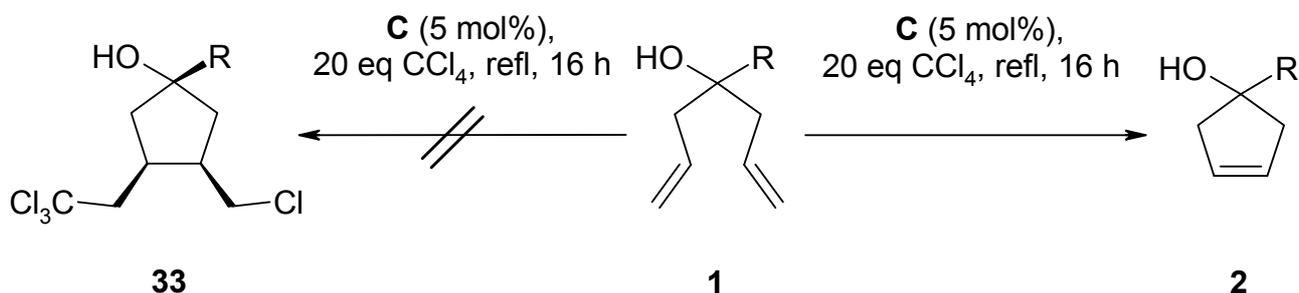


Abb. 62: Ringschlussmetathese in Konkurrenz zur radikalischen Cyclisierung bei Verwendung des G2.

Wie erwartet, werden unter den Bedingungen der ATRC nur Metathese-Produkte isoliert. All jene Beispiele, an denen die Radikalcyclisierung mit dem G1 durchgeführt wurde, reagieren nun mit dem G2 in zumeist guten Ausbeuten zu den entsprechenden Cyclopentenolen. Auch hier wird, analog zur Verwendung des G1, keine anschließende Kharash-Addition an die entstandene cyclische Doppelbindung beobachtet.

Tab. 19: Ringschlussmetathese von Diallylcarbinolen in CCl<sub>4</sub>.

	Edukt	R	Produkt	Ausbeute [%]
1	<b>1a</b>	<sup>t</sup> Bu	<b>2a</b>	83
2	<b>1f</b>	S-CH(OH)CH <sub>3</sub>	<b>2f</b>	76
3	<b>1m</b>	CH <sub>2</sub> Cl	<b>2m</b>	68
4	<b>1r</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OBn	<b>2r</b>	71
5	<b>1s</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OAc	<b>2s</b>	71

Die höhere Aktivität des G2 in der Ringschlussmetathese, wie sie schon in Kapitel 3.1.3 diskutierte wurde, zeigt sich auch sehr deutlich in diesen Experimenten. Analog zu den geschützten Diallylcarbinolen findet auch in diesem Fall unter den angegebenen Reaktionsbedingungen keine radikalische Cyclisierung statt. Erneut wurde die Reaktivität zugunsten der Ringschlussmetathese soweit erhöht, dass ausschließlich die Cyclopentenole erhalten werden. In diesen Beispielen wurde die Reaktivitätsänderung nicht durch eine Modifizierung der Edukte, sondern durch die Wahl des Katalysators bewirkt. Es zeigt sich sehr deutlich, dass unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen nur durch die Wahl des Katalysators der ersten oder zweiten Generation zwei völlig unterschiedliche Reaktionen durchgeführt werden können.

### 3.3.2 Radikalische Addition von Tetrachlormethan an Diallylsilane

Betrachtet man nun die sehr mäßige Reaktivität von Diallylsilanen in der Ringschlussmetathese, so sollte insbesondere bei der Verwendung des G1 eine radikalische Cyclisierung erfolgreich durchzuführen sein. Die Reaktion zu den entsprechenden Silacyclopentenonen sollte nur eine theoretische Konkurrenz darstellen.

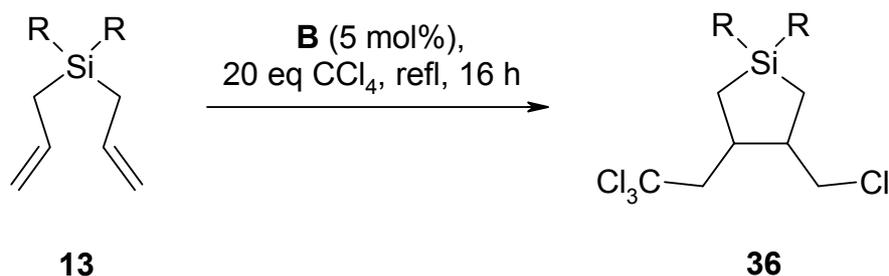


Abb. 63: Schematische Darstellung der radikalischen Cyclisierung von Diallylsilanen.

Diesem Ansatz folgend, werden Diallylsilane dem in Kapitel 3.3.1 vorgestellten Protokoll unterworfen.

Es wird jedoch keine Cyclisierung zu den entsprechenden Silacyclopentanen beobachtet, sondern es wird nur das Produkt einer zweifachen Kharash-Addition isoliert.

Wie schon zur Begründung der mangelnden Reaktivität in der Ringschlussmetathese angeführt, scheint auch in diesem Fall die Triebkraft zur Cyclisierung zu gering zu sein. Zwar würde durch die radikalische Cyclisierung im Gegensatz zur RCM keine cyclische Doppelbindung aufgebaut, die die Ringspannung zusätzlich erhöhen würde, doch scheint allein das Silicium-Atom als Ringbaustein ausreichend zu sein, um die Bildung des 5-Ringsystems zu benachteiligen.

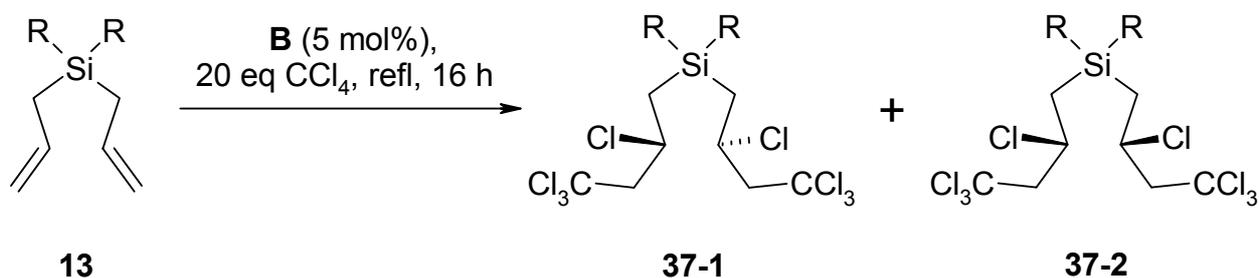


Abb. 64: Zweifache radikalische Addition von  $\text{CCl}_4$  an Diallylsilane.

Diese beim Einsatz von Diallylcarbinolen nie beobachteten Produkte fallen als zwei Diastereomere an. Das Verhältnis zwischen chiraler und *meso*-Form beträgt für die beiden eingesetzten Substrate jeweils 1 : 1.

Tab. 20: Kharash-Addition von  $\text{CCl}_4$  an Diallylsilane unter G1-Katalyse.

	Edukt	R	Produkt	Ausbeute [%]
1	<b>13a</b>	Ph	<b>37a</b>	65
2	<b>13b</b>	Me	<b>37b</b>	58

In der Literatur ist mehrfach beschrieben worden, dass Cyclisierungen dieser Art sehr starke Abhängigkeiten von den Konzentrationsverhältnissen im Reaktionsgemisch zeigen<sup>[37]</sup>. So können zu hohe Konzentrationen an Polyhalogenalkanquelle oder Initiator beziehungsweise Katalysator die Bildung von Produkten analog **37** beschleunigen. Ein Einfluss solcher Art ist in diesem Fall jedoch auszuschließen, da sich dieses Syntheseprotokoll für die Diallylcarbinole bereits bewährt hat. Die nicht-stattfindende Cyclisierung ist vermutlich ausschließlich auf die fehlende Triebkraft zur Ausbildung solcher Ringe zurückzuführen.

Wie stark die radikalische Cyclisierung in diesem Fall benachteiligt ist, zeigt ein Kontrollexperiment bei dem **13a** unter den identischen Reaktionsbedingungen mit dem G2 umgesetzt wurde.

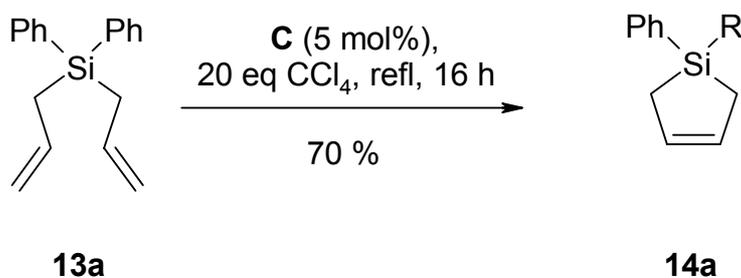


Abb. 65: Synthese von Diphenylsilacyclopenten unter den Bedingungen der radikalischen Cyclisierung.

Diese schon in Kapitel 3.1.4 als sehr problematisch beschriebene Metathese erhält unter den Bedingungen der Radikalreaktion nicht nur klar den Vorzug, das Silacyclopenten wird sogar in einer zur gezielten Metathese identischen Ausbeute isoliert.

### 3.3.3 Radikalreaktionen mit verschiedenen Polyhalogenalkanen

Die in den beiden vorstehenden Kapiteln gefundene Synthesevorschrift soll nun auf weitere Polyhalogenalkylquellen übertragen werden.

Hierzu sollen zuerst dem Tetrachlormethan verwandte Verbindungen Einsatz finden. Das nächsthomologe Chlormethan Chloroform wird in der Literatur häufig als deutlich weniger reaktiv beschrieben<sup>[32,97,98]</sup>. Dies liegt hauptsächlich in der verminderten Neigung Radikale auszubilden. Die niedrigere Siedetemperatur und die damit verbundene verminderte Reaktionstemperatur dürften einen zusätzlichen negativen Einfluss auf die Reaktivität haben.

Radikalische Cyclisierungen mit Chloroform sind demnach bislang auch unbekannt. Weder mit klassischen Radikalstartern noch unter Verwendung von Übergangsmetall-Katalysatoren wurden Reaktionen dieses Typs bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführt.



Abb. 66: Radikalische Cyclisierung mit Chloroform.

Wie erwartet, erfährt diese Reaktion nur einen schleppenden Umsatz zu den erwünschten Produkten. Nach 16 Stunden Reaktionszeit ist eine Produktbildung lediglich spektroskopisch detektierbar. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit ist keine weitere Steigerung des Umsatzes zu erreichen.

Tab. 21: Versuch der radikalischen Cyclisierung mit Chloroform unter G1-Katalyse.

	Edukt	R	Produkt	Umsatz [%]
1	<b>1a</b>	<sup>t</sup> Bu	<b>38a</b>	11
2	<b>1m</b>	CH <sub>2</sub> Cl	<b>38m</b>	7

Allerdings lässt sich auch in diesem Fall feststellen, dass im Falle **38a** nur ein Diastereomer gebildet wird. Zwar ist zu bedenken, dass dies bei einem Umsatz von nur 11 % nur ungenau zu detektieren und daher wenig aussagekräftig ist, jedoch ist schon bei 7 % Umsatz von **1m** eine deutlich weniger selektive Produktbildung zu beobachten. Die jeweiligen Diastereoselektivitäten scheinen sich also von Tetrachlormethan auf Chloroform übertragen zu lassen. Ebenfalls identisch zu den Versuchen in CCl<sub>4</sub> ist, dass in beiden Experimenten keine Bildung des RCM-Produktes beobachtet wurde. Die fehlende Aktivität macht diese Variante allerdings unbrauchbar.

Ein zweites, nahe liegendes Reagenz zur Übertragung dieser Methode von Tetrachlormethan auf weitere Polyhalogenalkane ist Tetrabrommethan. Als Tetrahalogenalkan sollte es ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigen wie das CCl<sub>4</sub>, anhand dessen diese Methode entwickelt wurde. CBr<sub>4</sub> zählt wie auch CCl<sub>4</sub> zu den schon früh eingesetzten Reagenzien in der Kharash-Reaktion<sup>[99,100]</sup>.

Doch schon das physikalische Verhalten dieser Verbindung unterscheidet sie grundsätzlich von Tetrachlormethan. Als Feststoff zwingt es dazu, in seiner Schmelze zu arbeiten, oder unter Abweichung von der etablierten Reaktionsführung, ein Co-Solvens zuzusetzen.

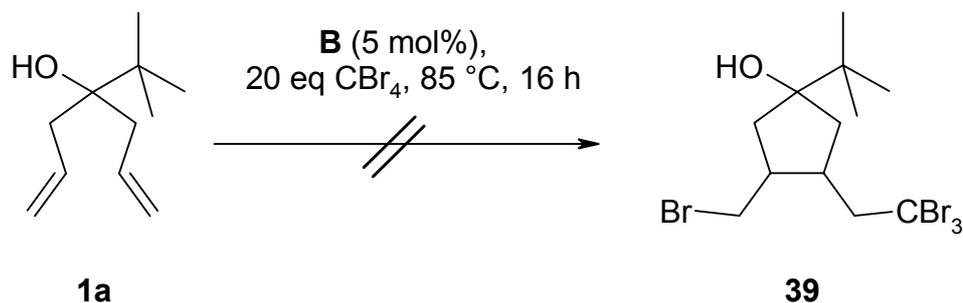


Abb. 67: Versuch der radikalischen Cyclisierung mit Tetrabrommethan.

Allerdings ist weder in der Schmelze, noch durch Zusatz von Toluol oder 2-Propanol ein Umsatz zu beobachten. Die bewiesene höhere Reaktivität der Bromverbindung<sup>[99,100]</sup> scheint hierbei auch den Katalysator zu beeinträchtigen. Um diese Reaktivitätsprobleme zu umgehen, wurde Ru-katalysiert bislang nur mit der einfach bromierten Verbindung  $\text{BrCCl}_3$  gearbeitet<sup>[36]</sup>. Überhaupt sind bislang nur Kupferchloride als Übergangsmetall-Katalysatoren erfolgreich eingesetzt worden<sup>[101-103]</sup>. Darüber hinaus wurden zur Umsetzung von Tetrabrommethan nur Trialkylverbindungen der 3. Hauptgruppe<sup>[104,105]</sup> und  $\text{SmI}_2$ <sup>[106]</sup> verwendet.

Von besonderem Interesse ist der Einsatz funktionalisierter Polyhalogenalkane. Dennoch fanden bislang mehrfach chlorierte Ether oder Aldehyde noch keinen erfolgreichen Einsatz in Radikalreaktionen dieser Art. Lediglich trihalogenierte Ester wurden bislang verwendet. Diese waren allerdings ausschließlich Derivate der Trihalogenessigsäuren, niemals diente die Alkohol-Komponente des Esters als reaktiver Polyhalogenteil.

Aus diesem Grund sollen Chloral und Chlorameisensäure-trichlormethylester unter den Bedingungen der radikalischen Cyclisierung erprobt werden.

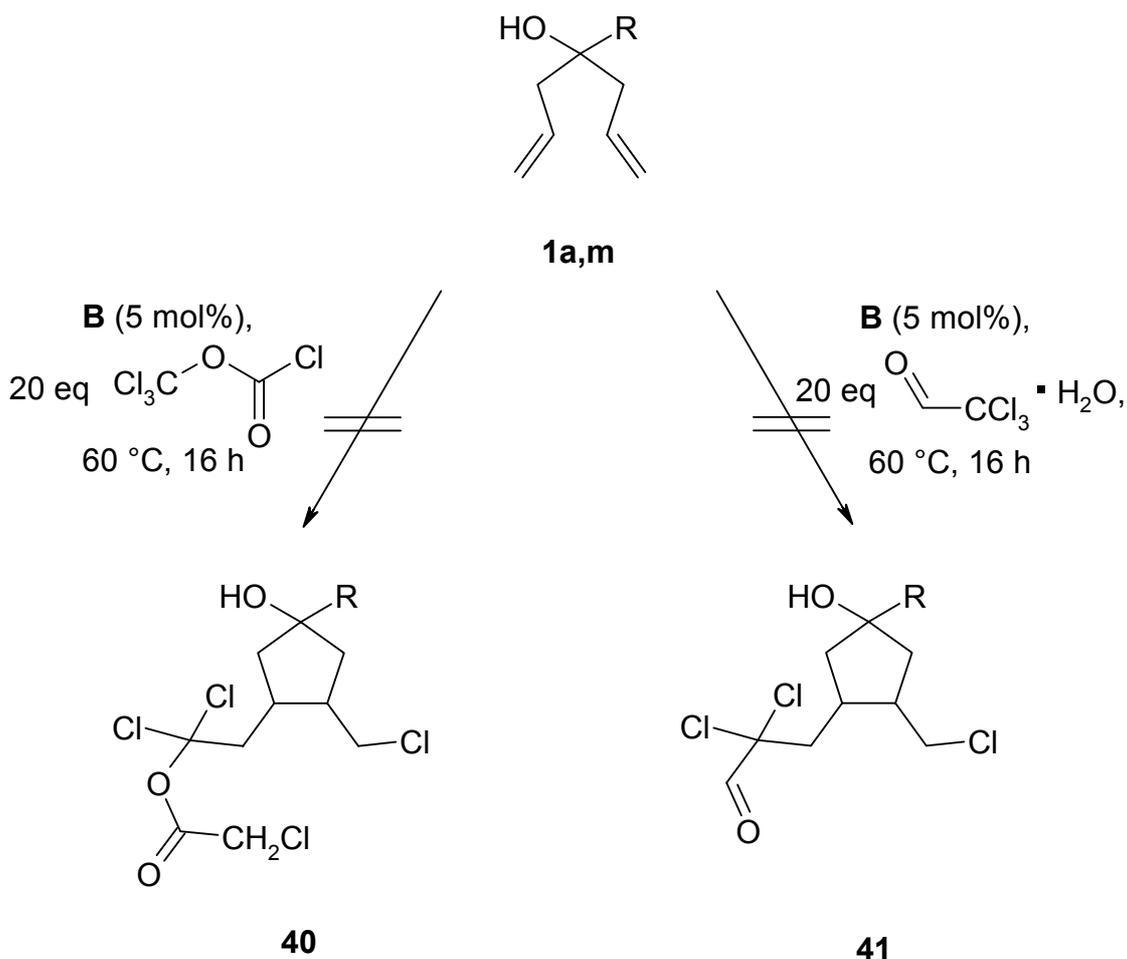


Abb. 68: Versuchte Übertragung der Bedingungen auf weitere Polychlorverbindungen.

Die Synthese höher funktionalisierter Cyclisierungsprodukte gelingt allerdings mit diesen Substraten nicht.

Bei der Verwendung von Chloral-Hydrat ist kein Umsatz festzustellen, was möglicherweise auf eine fehlende Reaktivität dieses Substrates zurückzuführen ist. Nicht auszuschließen ist ebenfalls, dass Wasser diese Reaktion inhibiert. Das instabile Chloral ist käuflich nur als Monohydrat zu erwerben, und dieses Wasser, welches in so geringen Mengen eine Metathese kaum beeinträchtigt, könnte die Radikalreaktion verhindern. Zudem zersetzt sich Chloral bei thermischer Belastung, sodass möglicherweise die notwendige Aktivierungsenergie für die Radikalreaktion nicht erreicht werden kann. Ein Zusatz von Toluol als Solvens konnte dieses Problem nicht beheben.

Auch bei der Verwendung von Chlorameisen-trimethylester ist keine Reaktion zu den erwünschten Produkten festzustellen. Unter den in Abbildung 68 dargestellten

Bedingungen ist zwar ein Umsatz des Startmaterials zu verzeichnen, diese ist jedoch sehr unselektiv und wohl eher auf die HCl-Verunreinigungen, die dieses Reagenz aufweist, zurückzuführen.

Wurden bislang Reaktionen diskutiert, bei denen die Reaktivität der Polyhalogenorganyle in Frage stand, so sind Radikaladditionen von Trihalogenalkylestern seit langem bekannt. Ruthenium-katalysierte Additionen von Trichloressigsäureestern an terminale Olefine wurden bereits von Matsumoto *et al.*<sup>[107]</sup> beschrieben, und auch intramolekulare Reaktionen (ATRC) zu den entsprechenden chlorierten Lactonen sind bekannt<sup>[108]</sup>.

Auch der G1 katalysiert diese Form der ATRC, wie Quayle *et al.* beschrieben<sup>[38]</sup>. Damit bewies diese Arbeitsgruppe auch, dass der G1 Radikaladditionen an cyclische Doppelbindungen katalysiert, was in Kapitel 3.3.1 für die intermolekulare Reaktion mit  $\text{CCl}_4$  nie beobachtet wurde. Es soll nun überprüft werden, ob der G1 auch intermolekulare Additionen von Trichloressigsäureestern an ungesättigte Carbacyclen katalysiert.

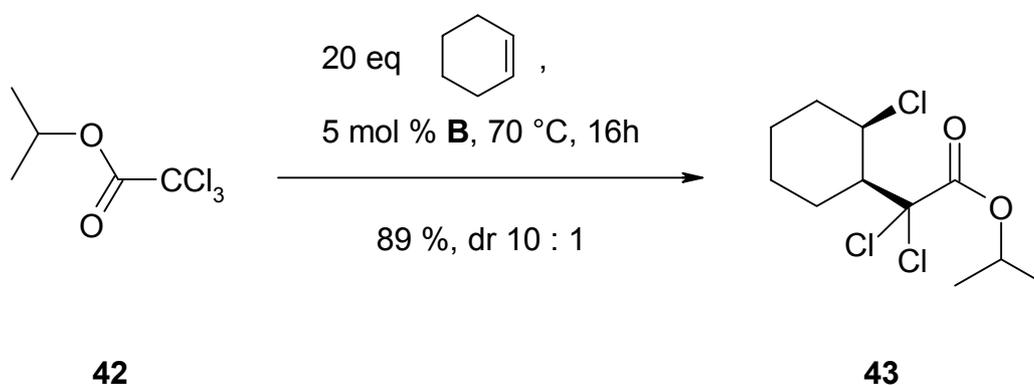
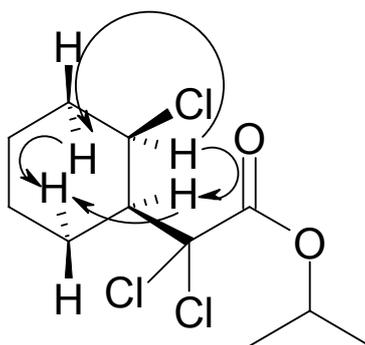


Abb. 69: Radikaladdition von Trichloressigsäure-isopropylester an Cyclohexen.

Die Addition von Trichloressigsäure-isopropylester an Cyclohexen verläuft sowohl mit einer sehr guten Ausbeute als auch mit einer hohen Diastereoselektivität. Wie schon bei den Cyclisierungsreaktionen ist erneut das *cis*-Produkt stark bevorzugt. Diese Selektivität überrascht sehr, enden doch Metall-katalysierte ( $\text{SmI}_2$ <sup>[106]</sup>,  $\text{Me}_3\text{Al}$  (+  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )<sup>[105]</sup>,  $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ <sup>[36]</sup>) Kharasch-Additionen von Tetrahalogenmethanen im Allgemeinen in einem 1:1-Gemisch der beiden Diastereomeren. Auch

die bislang einzige publizierte radikalische Addition eines Trichloressigsäureesters an Cyclohexen liefert ein, allerdings nicht näher spezifiziertes, Diastereomeregemisch<sup>[109]</sup>. Vergleichbare Additionsreaktionen, für die Cu(I)- / Cu(II)-Systeme verwendet wurden, sind sogar mit einer 2 : 1-Bevorzugung des *trans*-Produktes beschrieben<sup>[110,111]</sup>.

Die räumliche Anordnung der Substituenten wurde anhand von NOE-Experimenten ermittelt.



43

Abb. 70: Bestimmung der Konfiguration des Hauptdiastereomers mittels NOE.

Eine Übertragung auf homologe cyclische Systeme gelang indes nicht. Die radikalische Addition steht möglicherweise in Konkurrenz zu einem radikalischen Polymerisations-Mechanismus, der für die weiteren angewendeten Cyclen bevorzugt scheint.

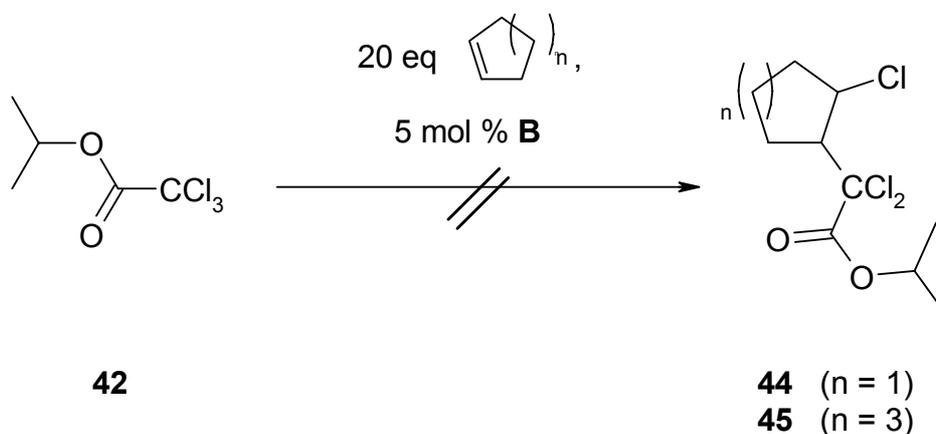


Abb. 71: Versuchte Übertragung der radikalischen Addition auf homologe Cyclen.

Wird Cyclopenten mit dem Trichloressigsäureester und dem G2 versetzt, beginnt unmittelbar nach der Zusammengabe eine stark exotherme Reaktion. Diese ist nach wenigen Minuten beendet, und es wird eine zähe, dunkelgraue Masse erhalten, die in keinem gängigen Solvens löslich erscheint. Bei der Verwendung von Cycloocten dagegen setzt diese Reaktion erst unter thermischer Belastung ein, erzielt aber ein vergleichbares Produkt.

### 3.3.4 Sequenz aus Metathese und Radikalreaktion

Denkbar sind im Falle einer Reaktionssequenz aus Metathese und Radikaladdition mehrere Kombinationen. Quayle *et al.* beschrieben bereits die intramolekulare Reaktion zwischen Olefinteil und Trichloressigesterkomponente eines Moleküls zur Synthese von Lactonen<sup>[38]</sup>. Nun ist eine Doppelbindung durch Metathese aufzubauen, was die Möglichkeit einer zweistufigen, intramolekularen Reaktion eröffnet, wenn es sich um ein durch Ringschlussmetathese zugängliches Cycloolefin handelt. Im Falle eines offenkettigen Systems, welches durch eine Kreuzmetathese gebildet werden müsste, handelt es sich bei diesem ersten Reaktionsschritt um eine intermolekulare Reaktion.

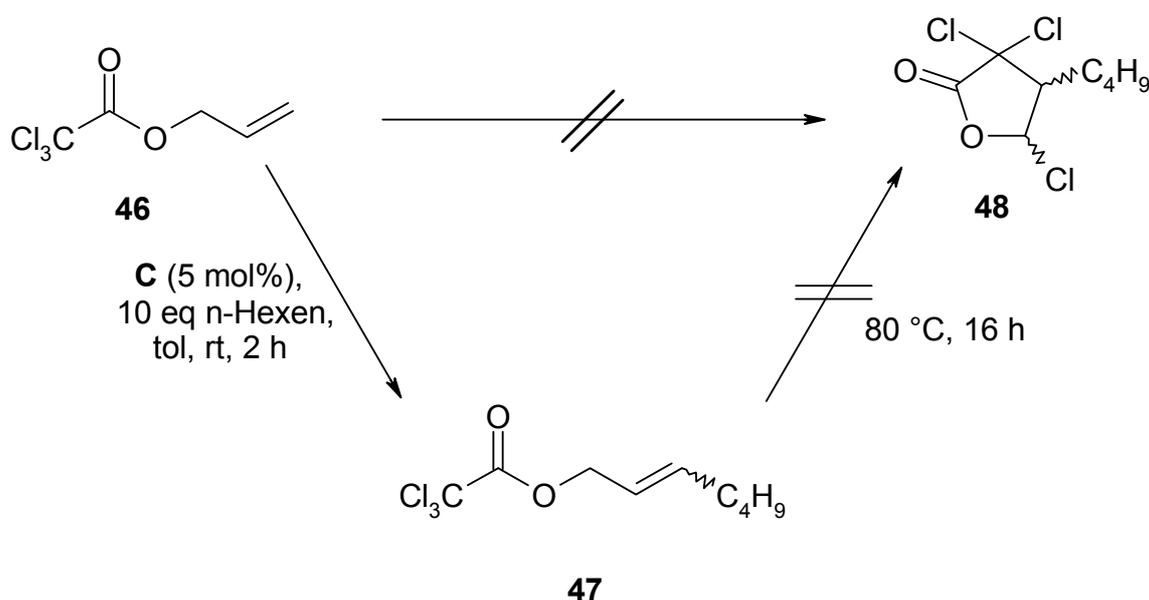


Abb. 72: Versuchte Sequenz aus Kreuzmetathese und intramolekularer Radikaladdition.

Die Kreuzmetathese ist nur unter Verwendung des Grubbs-Katalysators der 2. Generation bei Raumtemperatur durchführbar. Setzt man den G1 ein, so wird erst bei erhöhter Temperatur ein Umsatz beobachtet. Dieser findet jedoch nicht ausschließlich im Sinne einer Metathese statt, sondern es werden ebenfalls Radikalreaktionen beobachtet, die in eine temperaturabhängige Konkurrenz treten. Mit dem G2 wird diese Problematik eindrucksvoll umgangen, denn schon nach zwei Stunden Reaktionszeit ist die Kreuzmetathese beendet. Das spektroskopisch nachgewiesene Olefin wird in einem E / Z – Verhältnis von 5 : 1 erhalten. Wird diese Reaktionsmischung nun erhitzt, erfolgt jedoch keine gerichtete Reaktion zum Lacton. Die Gründe für diese fehlende Chemoselektivität dürften in den diversen Kombinationsmöglichkeiten liegen, nach denen dieses Gemisch weiterreagieren kann. Neben der intramolekularen ist auch die intermolekulare Reaktion zu beachten, deren Durchführbarkeit schon im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde. Zumal für diese bimolekulare Reaktion verschiedenste Partner zur Verfügung stehen. Neben **47** befinden sich mit Hexen und dem Nebenprodukt Decen noch weitere potentielle Reaktionspartner in der Lösung. Alle erdenklichen Produkte würden zudem in Diastereomeren erhalten, was die Produktmischung noch weiter kompliziert.

Vielversprechender erscheint eine Sequenz aus RCM und Radikalreaktion. Hierbei befinden sich abgesehen von dem entsprechenden Zwischenprodukt keine weiteren Olefine in der Reaktionsmischung. So besteht lediglich eine Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularer Reaktion der selben Komponente. Die intramolekulare Reaktion sollte hierbei bevorzugt sein.

Es bietet sich an, die von Quayle *et al.* bereits beschriebene Reaktion zum Lacton **49b**<sup>[38]</sup> als Schritt einer Reaktionssequenz zu verwenden.

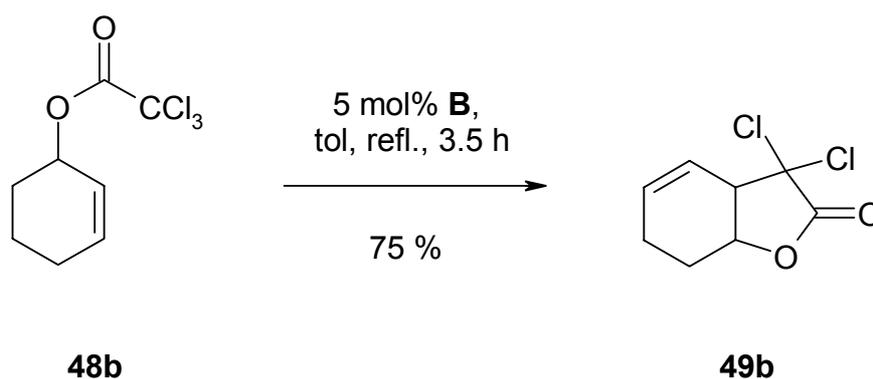


Abb. 73: Synthese annelierter Lactone nach Quayle *et al.* <sup>[38]</sup>.

Nun soll jedoch das Cycloolefin **48b** erst durch Ringschlussmetathese intermediär aufgebaut werden.

Hierzu wird Acrolein in einer Grignard-Reaktion mit einer Olefin-Komponente umgesetzt und der resultierende Alkohol zum Trichloracetat verestert.

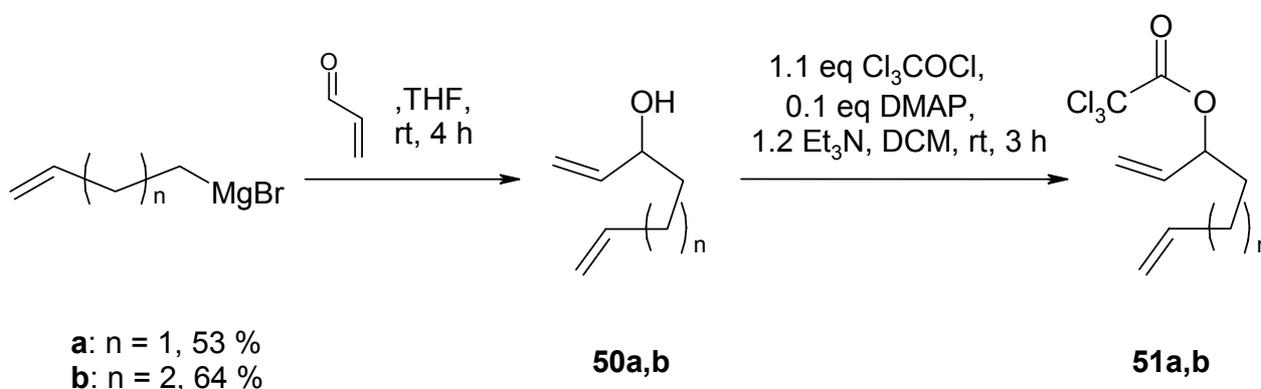


Abb. 74: Synthese Trichloracetat-geschützter Diene.

Ausgehend von **51b** ist eine Ringschlussmetathese unter den von Quayle *et al.* beschriebenen und in Abbildung 75 dargestellten Reaktionsbedingungen sehr leicht durchzuführen. Um eine Radikalreaktion zu diesem Zeitpunkt zu unterbinden, wird die RCM bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Umsatz dieser ist nach drei Stunden Reaktionszeit vollständig, woraufhin das Reaktionsgemisch für weitere drei Stunden zum Rückfluss erhitzt wird. Das Lacton **49b** wird anschließend mit einer Ausbeute von 63 % isoliert. Analog zu den Beobachtungen von Quayle *et al.* <sup>[38]</sup> wird ebenfalls nicht das Produkt der radikalischen Cyclisierung erhalten, sondern ein ungesättigtes

System, welchem eine HCl-Eliminierung zu Grunde liegt. Auch die publizierte Diastereoselektivität der Reaktion bleibt bei der Tandemreaktion erhalten. Dies verwundert nicht, eine *trans*-Anordnung ist aus Gründen der Ringspannung praktisch undenkbar.

Ein identisches Reaktionsverhalten zeigt sich beim Einsatz des Diens **51a**. Auch in diesem Fall wird ausschließlich und in vergleichbarer Ausbeute das ungesättigte Lacton **49a** erhalten. Allerdings zwingt die fehlende Reaktivität des Edukts in der Ringschlussmetathese zum Einsatz des G2. Wird der Katalysator der 1. Generation verwendet, ist selbst bei 50 °C nur ein sehr langsamer Umsatz zu beobachten. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkt das Einsetzen radikalischer Reaktionen, was ein komplexes Produktgemisch zu Folge hat.



Abb. 75: Tandem-RCM-ATRC unter G2-Katalyse.

Um diese Konkurrenz wie im Falle von **49b** erfolgreich auszuschalten, muss die RCM bei niedrigen Temperaturen, bestenfalls Raumtemperatur, durchgeführt werden. Dies gelingt mit der Verwendung des G2 sehr erfolgreich. Auch der anschließende Cyclisierungsschritt verläuft dann analog zur Benutzung des G1. Somit ist bewiesen, dass auch der G2 in der Lage ist Radikalreaktionen zu katalysieren, was bislang noch nicht publiziert wurde.

Um intermolekulare Tandemreaktionen durchzuführen, erscheint es notwendig, dass im Schritt der Radikalreaktion keine Konkurrenz zwischen verschiedenen Olefinen besteht.

Die einfachste Möglichkeit dies zu umgehen ist der Aufbau eines Olefins durch Metathese mit anschließender Radikalreaktion mit einer externen Polyhalogenquelle. Die bereits in Abbildung 69 dargestellte Reaktion von Cyclohexen mit einem Trichloressigsäureester sollte sich dahingehend erweitern lassen, dass das Cycloalken vorher durch eine Ringschlussmetathese erzeugt wird.

Während im Fall der zu Beginn des Kapitels dargestellten Reaktion gleich mehrere Reaktionspartner teils im Überschuss zur Verfügung standen, befände sich, ein vollständiger Umsatz der Metathese vorausgesetzt, hierbei nur ein potentieller Reaktionspartner in Lösung. Auch das Problem der Stereoisomerie wäre in diesem Fall sehr begrenzt, wurde in Kapitel 3.3.3 doch eine deutliche Bevorzugung eines Diastereomers festgestellt.

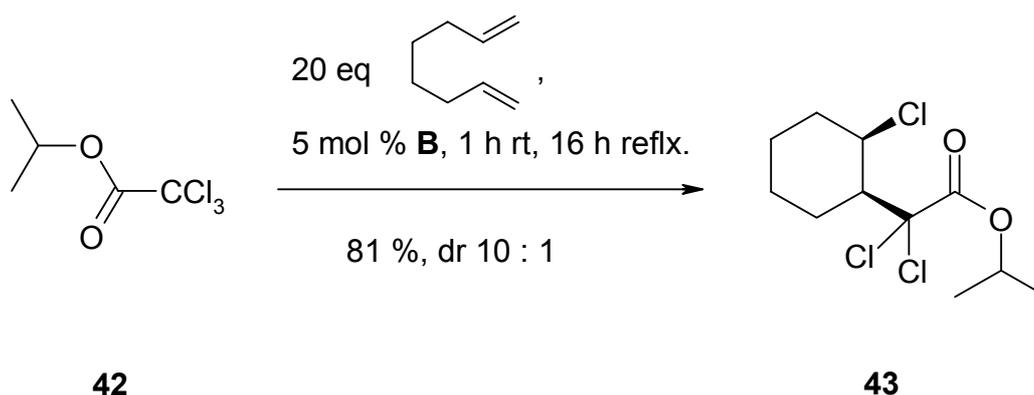


Abb. 76: Tandem-RCM-ATRA.

Diese Diastereoselektivität ist auch nach der Tandem-Reaktion zu beobachten. Nach einer sehr schnellen RCM bei Raumtemperatur, wird die anschließende Radikaladdition im refluxierenden Metathese-Produkt durchgeführt, da auch in diesem Fall analog zur reinen Addition auf ein Solvens verzichtet werden kann. Das Produkt wird schließlich in einer nur unwesentlich reduzierten Ausbeute zur ausschließlichen Addition (89 %) isoliert.

## 4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es zu zeigen, dass die Grubbs-Katalysatoren der ersten (**B**) und zweiten (**C**) Generation aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivitäten beziehungsweise Aktivitäten Lösungsansätze für ganz unterschiedliche Syntheseprobleme darstellen.

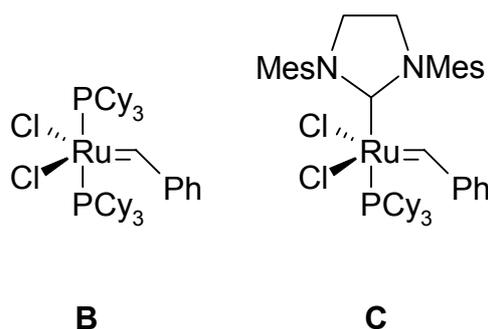


Abb. 77: Verwendete Grubbs-Katalysatoren.

So galt bislang die Ringschlussmetathese von Diallylcarbinolen zu den entsprechenden Cyclopentenolen als nur mit mäßigem Erfolg durchführbar. Dies beruhte einzig auf der Verwendung von **B** als Katalysator dieser Reaktion. Der Gebrauch von **C** dagegen ermöglicht die Synthese von Cyclopentenolen via RCM in hervorragenden Ausbeuten.

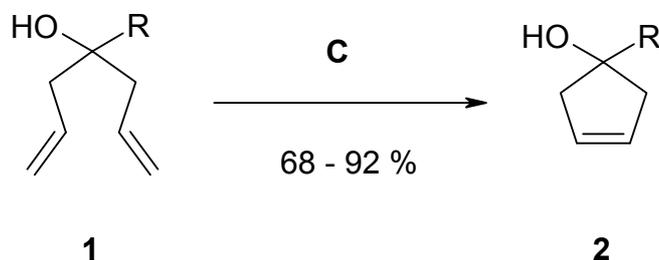


Abb. 78: RCM von Diallylcarbinolen zu Cyclopentenolen.

Niedrige Katalysatorbeladungen, milde Temperaturbedingungen und kurze Reaktionszeiten unterstreichen die deutlich höhere Aktivität des G2 in dieser Reaktion. Darüber hinaus werden hohe Konzentrationen Substrat in

unterschiedlichsten Solventien wie DCM, CCl<sub>4</sub>, Toluol und sogar 2-Propanol toleriert, was die Effektivität des Katalysators untermauert.

Somit wurde ein sehr einfacher und ergiebiger Zugang zu Cyclopentenolen gefunden. Zweistufig durch Grignard-Reaktion und Ringschlussmetathese aus beliebigen Estern synthetisierbar, werden so variabel funktionalisierte und funktionalisierbare cyclische Synthesebausteine erhalten.

Auch das in der RCM sehr unreaktive Substrat Diallyl-diphenyl-silan wird durch Verwendung des G2 in einer Ausbeute von 70 % zum Silacyclopenten cyclisiert.

Keinerlei Unterschiede im Reaktions- und Reaktivitätsverhalten zeigen die beiden Katalysator-Generationen, wenn die tertiäre Alkoholfunktion des Carbinols geschützt wird. Der Katalysator der 1. Generation überzeugt durch ein praktisch identisches Katalyseverhalten zu jenem, das der G2 bei den vorgenannten Experimenten gezeigt hat. Somit konnte eindeutig bewiesen werden, dass die tertiäre Alkoholfunktion des Diallylcarbinols eine inhibierende Wirkung in Bezug auf die Ringschlussmetathese unter G1-Katalyse hat.

Diese Erkenntnis ermöglichte die Entwicklung einer Synthesestrategie, die jene Cyclopentenole auch durch den Einsatz des G1 via Ringschlussmetathese zugänglich macht. Grundprinzip dieser Methode bildet eine intermediäre Schutzoperation. Die freie tertiäre Hydroxy-Funktion wird hierbei als Silylether maskiert. Dies geschieht durch den Einsatz von Trichlorsilan, welches in dieser Anwendung nicht nur als Reagens sondern auch als Solvens dient.



Abb. 79: RCM von Diallylcarbinolen mit dem G1 durch intermediäre Bildung eines Silylethers.

Durch diese Modifizierung des Standard-Metathese-Protokolls ist es möglich, diverse Cyclopentenole in 58 – 79 % Ausbeute darzustellen. Dies gelingt in Reaktionszeiten von etwa zwei Stunden. Diese sind jenen, die bei der Verwendung des G2 notwendig werden, absolut vergleichbar. Somit wird es ermöglicht, eine Ringschlussmetathese von Diallylcarbinolen mit dem G1 durchzuführen, ohne die zusätzlichen Syntheseschritte von Schützung und Entschützung auf sich zu nehmen.

Aufbauend auf die Erkenntnisse mehrerer Arbeitsgruppen<sup>[40-45]</sup> wurde der G2 nach erfolgter Metathese zu einer Ru-Hydrid-Spezies umgesetzt. Die Aktivität dieser Hydride liegt jenseits der Metathese, es werden vielmehr Isomerisierungen und Hydrierungen katalysiert. So gelang es, durch eine Aktivierung des Katalysators mit NaH und durch anschließendes Anlegen einer Wasserstoff-Atmosphäre ein Metathese-Hydrierungsprotokoll zu etablieren.

Der bemerkenswerte Unterschied zu den bislang veröffentlichten Metathese-Hydrierungsprotokollen ist die Möglichkeit, nicht nur die RCM sondern auch die anschließende Hydrierung bei Raumtemperatur durchzuführen. So gelang die Synthese von Cyclopentanolen ausgehend von Diallylcarbinolen in Ausbeuten von 61 - 92 %. Diese Ausbeuten sind im Vergleich zu den einfachen Ringschlussmetathesen dieser Edukte nur minimal herabgesetzt.

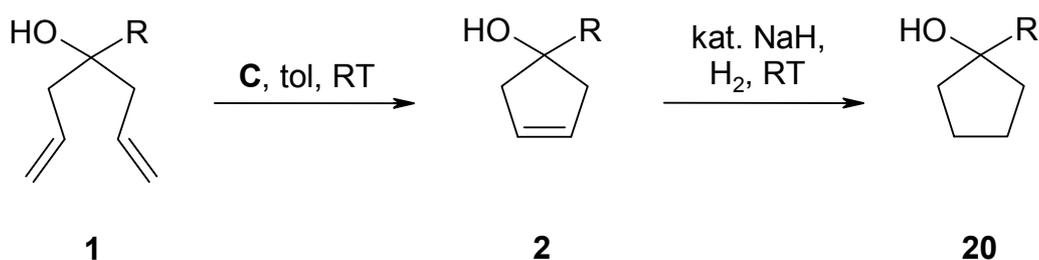


Abb. 80: RCM-Hydrierungssequenz zur Synthese von Cyclopentanolen.

Desweiteren gelang es zu zeigen, dass die Verwendung einer externen Wasserstoffquelle nicht zwingend erforderlich ist. Durch Deprotonierung aktiverer Alkoholfunktionen innerhalb des Substratmoleküls oder durch Reaktion von überstöchiometrisch zugegebenen NaH mit Wasser kann genügend Wasserstoff erzeugt werden, um die cyclische Doppelbindung zu hydrieren.

Diese Methode der Hydrierung stellte sich als sehr selektiv heraus. Unter jenen für die Cyclopentene geeigneten Bedingungen, Raumtemperatur und ein Wasserstoffdruck von 1 bar, findet keine Hydrierung von exocyclischen Doppelbindungen statt. Auch Benzylschutzgruppen bleiben erhalten. Vergleichende Versuche zeigten, dass Cyclohexen nur unter merklich erhöhtem Wasserstoffdruck (10 bar) zum Cyclohexan zu hydrieren ist.

Die Abhängigkeit von Temperatur und Druck beweisen Versuche zur Hydrierung von Dihydrofuranen. Unter den vorgenannten Bedingungen sind für diese Verbindungen keine erfolgreichen Sequenzreaktionen durchzuführen. Es werden leicht erhöhte Temperaturen und ein Wasserstoffdruck von 3 bar benötigt, um die entsprechenden Tetrahydrofurane in guten Ausbeuten (74 -78 %) zu isolieren.

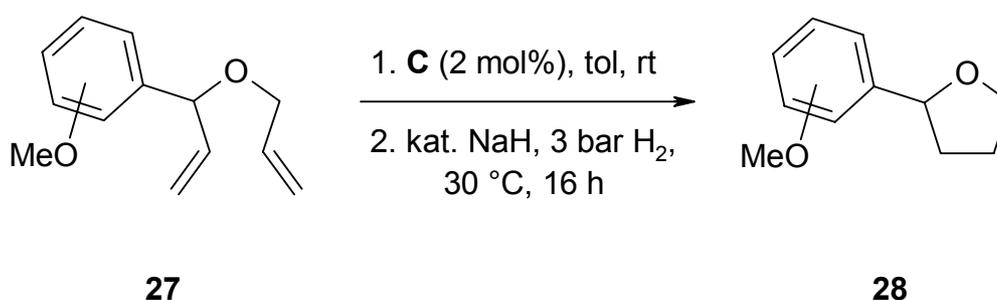


Abb. 81: RCM-Hydrierungssequenz zur Synthese von Tetrahydrofuranen.

Die RCM-Hydrierungssequenz zur Synthese von Cyclopentanolen wurde mit dem G2 durchgeführt, da nur so ein quantitativer Umsatz im Metatheseschritt erhalten wird. Dies ist weder für 1,7-Octadien noch für die Allylether **27** zwingend erforderlich, für diese Ringschlussmetathesen sollte die Anwendung des G1 genügen. Somit bliebe zu untersuchen, ob diese Sequenzreaktionen ebenfalls mit dem Grubbs-Katalysator der 1. Generation durchgeführt werden können. Da sowohl die Aktivierung des G1 mit anorganischen Hydriden<sup>[44]</sup> als auch die Hydrieraktivität der so erzeugten Spezies<sup>[40,41]</sup> bereits beschrieben sind, sollte eine derartige Erweiterung des Anwendungsspektrums dieser Methode durchaus möglich sein.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Katalyseaktivität der Grubbs-Carben-Komplexe bezüglich Radikalreaktionen<sup>[32,33]</sup>. Die bekannte Fähigkeit des G1 Kharash-Additionen<sup>[34]</sup> zu katalysieren und die geringe Reaktivität der Diallylcarbinole

zur Ringschlussmetathese<sup>[20,21]</sup> ermöglichen die Durchführung einer Reaktion, die bereits 1967 von Brace<sup>[37]</sup> beschrieben wurde. Hierbei handelt es sich um eine radikalische Atomtransfercyclisierung von Diallylverbindungen zu den entsprechenden Cyclopentanen. Im Gegensatz zur konkurrierenden Ringschlussmetathese, bei der der Kohlenstoffgehalt verringert wird, ist dies also eine Reaktion bei der das Kohlenstoffgerüst erweitert wird. Analog zur ursprünglichen Kharash-Reaktion wird ein Polyhalogenalkan als Radikalquelle eingesetzt.

Es zeigte sich, dass abhängig von der Wahl des Katalysators zwei völlig voneinander unabhängige Reaktionen stattfanden.

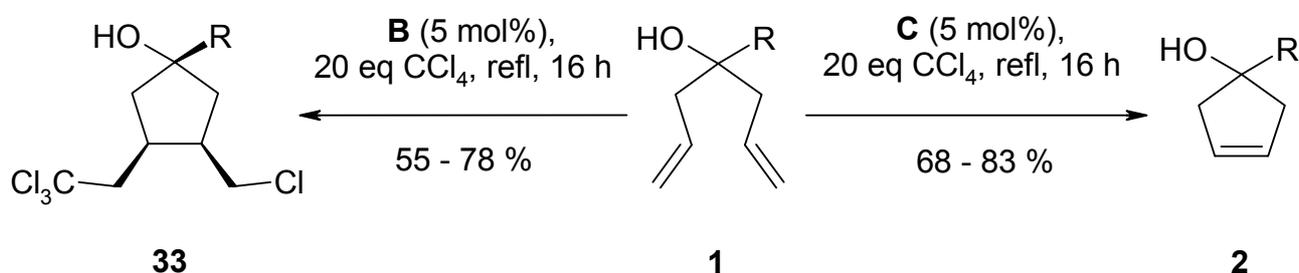


Abb. 82: Konkurrenz zwischen radikalischer Cyclisierung und RCM.

Während der deutlich aktivere Metathese-Katalysator **C** auch in refluxierendem Tetrachlormethan eine RCM in guten Ausbeuten katalysiert, initiiert der weniger aktive **B** unter ansonsten identischen Bedingungen die gewünschte radikalische Cyclisierung. Die jeweiligen Produkte werden hierbei in einer Diastereoselektivität von zumindest 4 : 1 gebildet.

Nur die geringere Neigung von Diallylcarbinolen unter G1-Katalyse eine RCM durchzuführen, eröffnet die Möglichkeit einer Nicht-Metathese-Reaktion. Die geschützten Diallylcarbinole, die auch mit dem G1 sehr schnell eine RCM eingehen, werden dagegen auch unter radikalischen Reaktionsbedingungen zu den Cyclopentanen umgesetzt.

Im Vergleich hierzu können die weit weniger zur Cyclisierung neigenden Diallylsilane nicht im Sinne einer ATRC umgesetzt werden. Sie reagieren vielmehr in einer zweifachen radikalischen Addition, wobei sich zwei Diastereomere im Verhältnis 1 : 1 ergeben. Die höhere Metathese-Aktivität des G2 beweist sich dagegen auch in diesem Beispiel.

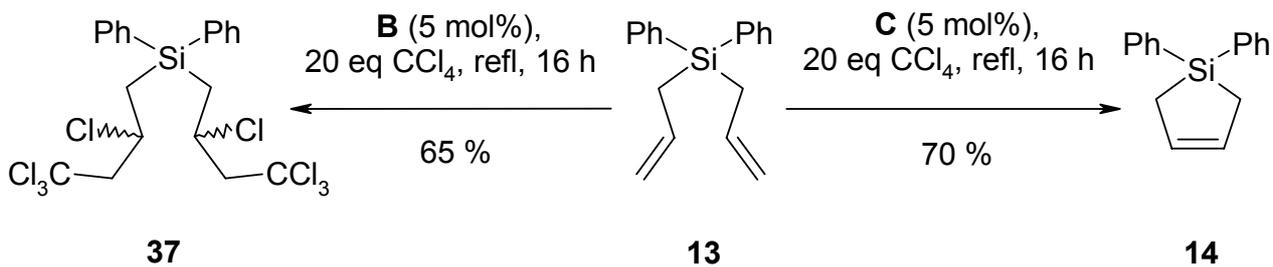


Abb. 83: Konkurrenz zwischen RCM und zweifacher ATRA.

Mit den erhaltenen, chlorierten Cyclopentanen wäre nun eine sehr variable Folgechemie möglich. Durch die lange Geschichte der Kharash-Reaktion steht hierzu eine große Vielfalt etablierter Methoden zur Verfügung.

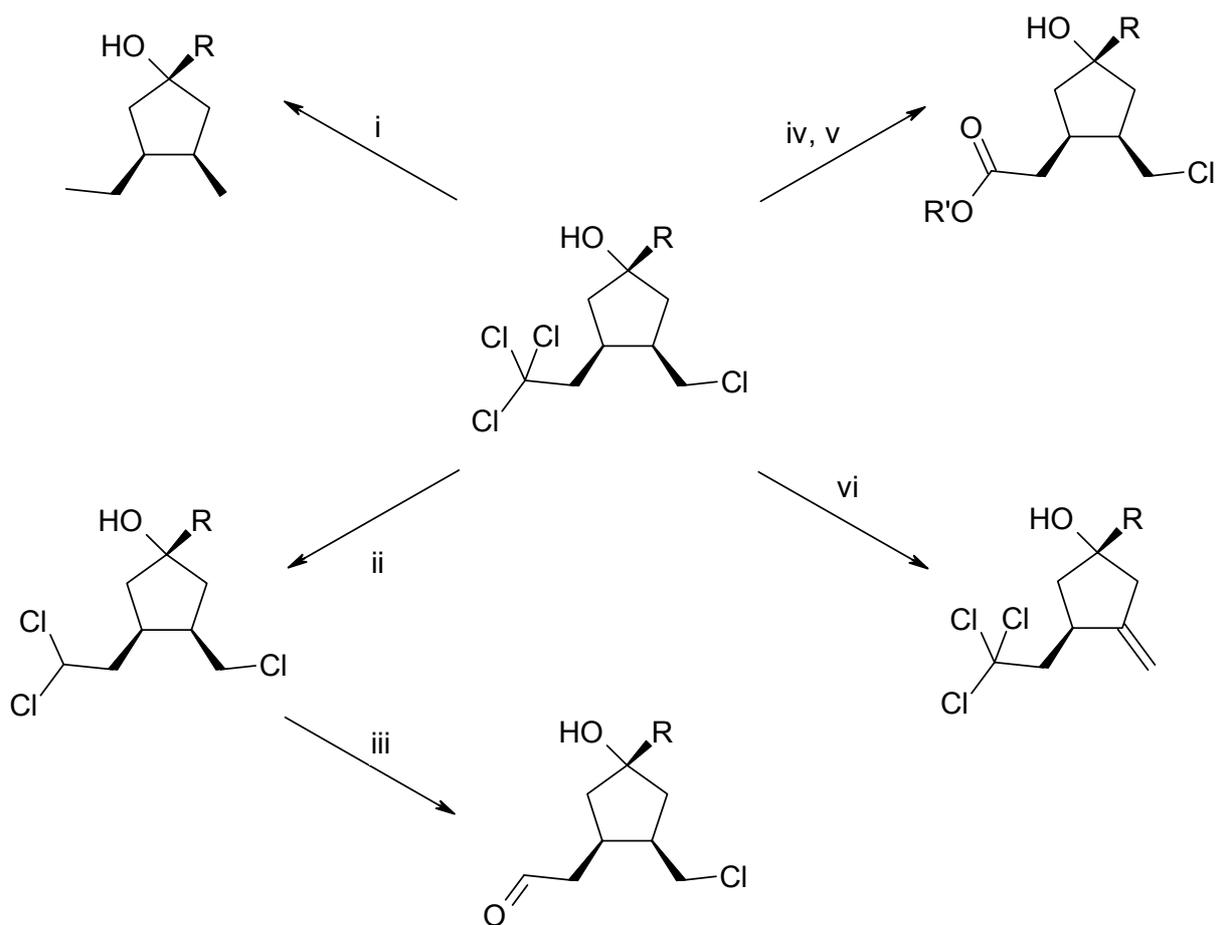


Abb. 84: Mögliche Folgechemie der Cyclisierungsprodukte.

Sollte die radikalische Cyclisierung nur zum stereoselektiven Gerüstaufbau dienen, könnte sich eine vollständige Dehalogenierung des Systems (i) anschließen. Dies wurde sehr erfolgreich unter basischen Hydrierbedingungen mit Palladium auf Aktivkohle<sup>[112,113]</sup>, mit Zink-Kupfer-Systemen<sup>[114]</sup> und  $\text{LiAlH}_4$ <sup>[115]</sup> durchgeführt.

Partielle Dehalogenierungen (ii) dagegen werden mit  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ <sup>[116]</sup>,  $\text{LiClO}_4$ <sup>[117]</sup> oder  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3) / i\text{PrOH}$ <sup>[118]</sup> vorgenommen. Diese terminalen Dichlorverbindungen können anschließend basisch zum entsprechenden Aldehyd (iii) umgesetzt werden<sup>[119-121]</sup>.

Während die Umsetzung von Trihalogenen zur entsprechenden Carbonsäure (iv,  $\text{R}' = \text{H}$ ) sowohl unter sauren<sup>[122]</sup> wie unter basischen<sup>[113]</sup> Bedingungen durchgeführt wird, findet die direkte Reaktion zum Ester (v,  $\text{R}' = \text{Alk}$ ) nur unter aciden Bedingungen statt<sup>[123,124]</sup>.

Die Eliminierung zur *exo*-Methylen-Gruppe (vi) wäre ebenfalls prinzipiell möglich, dürfte aber mit Selektivitätsproblemen behaftet sein<sup>[125,126]</sup>.

Um dieses Spektrum an möglichen Folgereaktionen noch zu erweitern, wurden weitere Polyhalogenorganyle getestet. Wie zu erwarten war, zeigte sich Chloroform als deutlich weniger reaktiv im Vergleich zu Tetrachlormethan, und es konnten nur geringe Umsätze detektiert werden. Bei der Verwendung von Tetrabrommethan, Chloral-Hydrat und Chlorameisensäure-trichlormethylester waren gar keine Umsätze zu beobachten. Aussichtsreich dagegen erscheint eine Erprobung von  $\text{BrCCl}_3$ , welches seit jeher ein beliebtes Reagenz in der Kharash-Reaktion ist<sup>[99,100]</sup> und auch Ru-katalysiert schon verwendet wurde<sup>[36]</sup>. Dieses würde eine deutliche Differenzierung der neuen Halogensubstituenten im Molekül ermöglichen und so auch einen Zugang zu nachfolgender Substitutionschemie bilden. Interessant, weil Übergangsmetall-katalysiert bislang wenig erprobt, wäre zudem die Verwendung von  $\text{Br}_2\text{CF}_2$ <sup>[98,127,128]</sup> oder  $\text{ICF}_3$ , das schon mit einem Ruthenium-Carbonyl-Komplex in einer Kharash-Reaktion umgesetzt wurde<sup>[129]</sup>.

Als erfolgreiches Polyhalogenreagenz erwies sich Trichlorameisensäure-isopropylester. Dieser wurde zwar nicht zur ATRC verwendet, zeigte aber eine gute Reaktivität in der radikalischen Addition. Im Gegensatz zu  $\text{CCl}_4$  ist es mit diesem Reagenz möglich, G1 katalysiert Additionen an internen und sogar cyclischen Doppelbindungen durchzuführen. In einer Sequenzreaktion kann diese

Doppelbindung vorab durch eine Metathese aufgebaut werden. Diese zweistufigen Sequenzen werden durch die Temperaturabhängigkeit der Radikalreaktionen möglich. Zu deren Durchführung ist thermische Belastung zwingend erforderlich, so dass eine Metathese, die bei Raumtemperatur oder wenig höher abläuft, theoretisch immer vorgeschaltet werden kann.

Reaktionssequenzen dieser Art können auch intramolekular durchgeführt werden. Quayle *et al.* zeigten bereits, dass der G1 intramolekulare, radikalische Cyclisierungen zu Lactonen katalysiert<sup>[38]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit konnte diese Methode zu einem zweistufigen Verfahren erweitert werden.

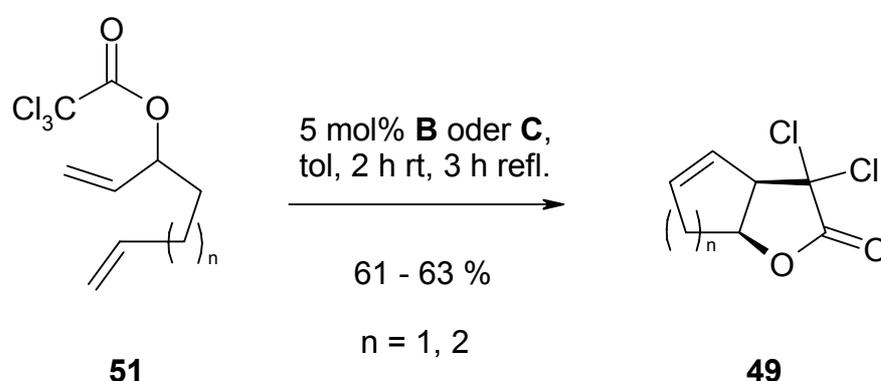


Abb. 85: Sequenz aus RCM und intramolekularer ATRA.

Hierbei wurde auch zum ersten Mal der G2 erfolgreich in der Kharash-Reaktion eingesetzt. Dieses wurde erforderlich, da im Fall  $n = 1$  die RCM mit dem G1 nicht bei niedriger Temperatur vonstatten geht. Somit trat eine Konkurrenz zwischen den Reaktionen auf, die bislang durch die Temperaturdifferenzierung zwischen Metathese und Radikalreaktion unterbunden wurde.

Besonders interessant werden die erhaltenen annelierten Lactone durch die automatisch stattfindende HCl-Eliminierung. Es werden nicht die ursprünglichen Cyclisierungsprodukte isoliert, sondern ungesättigte Bicyclen. Diese könnten dann, wie Quayle *et al.* bereits gezeigt haben, dehalogeniert werden<sup>[38,130]</sup>.

Synthesen annellierter Lactone unterschiedlichster Ringgrößen würden einen eleganten Zugang zu interessanten Synthesebausteinen bilden. Zumal durch die resultierende Doppelbindung weitere Funktionalitäten in diese Moleküle eingeführt

werden könnten, und Substitutionen an den, in dieser Reaktion, unbeteiligten Kohlenstoffatomen problemlos toleriert werden sollten.

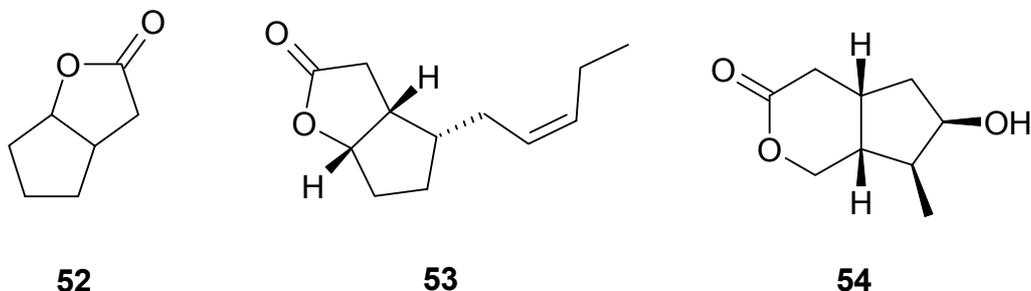


Abb. 86: Ausgewählte Beispiele biologisch aktiver, annelierter Lactone.

Annelierte Lactone sind in Einzelfällen auch als biologisch aktiv beziehungsweise natürlich vorkommend bekannt. Der einfachste Vertreter, das Cyclopentano- $\gamma$ -lacton (**52**), wirkt der Blutgerinnung entgegen, indem es das Enzym Thrombin inhibiert<sup>[131]</sup>. Das substituierte Lacton Tuberolid (**53**) wird aus dem Amaryllisgewächs *Polianthes tuberosa* extrahiert, besitzt eine euphorisierende und aphrodisierende Wirkung und wird in der Naturheilkunde eingesetzt<sup>[132]</sup>. Auch Isoboonein (**54**) ist als Struktur durch die oben dargestellte Syntheseroute zugänglich. Es wurde aus dem Rainfarn *Cymbaria mongolica*<sup>[133]</sup> und dem Hundgiftgewächs *Rauwolfia grandiflora*<sup>[134]</sup> isoliert.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Bemerkungen

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wurden in handelsüblichen Norm-Glasschliff-Apparaturen durchgeführt. Werden luft- beziehungsweise hydrolyseempfindliche Substanzen eingesetzt, so wird in ausgeheizten Apparaturen unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon 4.6 gearbeitet.

Druckreaktionen werden in einem von der institutseigenen Werkstatt hergestellten Druckbehälter durchgeführt, der ein maximales Fassungsvermögen von 70 ml aufweist. Die Reaktionstemperatur bezieht sich auf die Temperatur der Heizkalotte, die tatsächliche Temperatur im Inneren des Druckbehälters kann von der eingestellten abweichen. Die angegebenen Drücke werden direkt nach dem Befüllen der Druckbehälter mit den Gasen bei Raumtemperatur abgelesen.

Die verwendeten Lösungsmittel werden, falls erforderlich, nach den üblichen Verfahrensweisen getrocknet<sup>[135,136]</sup> und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt. Aus dem Handel bezogenen Substanzen werden ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

Kugelrohrdestillationen werden mit einer Kugelrohrapparatur GKR-51 der Firma Büchi durchgeführt.

### 4.2 Spektroskopische und analytische Methoden

#### 4.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit Hilfe folgender Geräte vermessen:

Varian Mercury 200:	200 MHz ( $^1\text{H-NMR}$ ), 50.3 MHz ( $^{13}\text{C-NMR}$ ), 81 MHz ( $^{31}\text{P-NMR}$ )
Bruker Avance DRX 400:	400 MHz ( $^1\text{H-NMR}$ ), 100.5 MHz ( $^{13}\text{C-NMR}$ )
Bruker Avance DRX 500:	500 MHz ( $^1\text{H-NMR}$ ), 125.7 MHz ( $^{13}\text{C-NMR}$ )
Varian Inova 600:	600 MHz ( $^1\text{H-NMR}$ ), 150.8 MHz ( $^{13}\text{C-NMR}$ )

Die NMR-Spektren werden bei Raumtemperatur im Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm, die Kopplungskonstanten  $J$  in Hz angegeben. Die chemische Verschiebung wird auf  $\text{CHCl}_3$  als internen Standard bezogen ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.24$  ppm,  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 77.0$  ppm). Die Aufnahme der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren erfolgt  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt, die Multiplizitäten werden via APT ermittelt.

#### 4.2.2 IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren werden mit einem Impact 400D FT-IR-Gerät der Firma Nicolet in Verbindung mit der Software OMNIC gemessen. Flüssige Substanzen werden als Reinstoff zwischen NaCl-Platten, Feststoffe als KBr-Pressling vermessen.

#### 4.2.3 Massenspektrometrie

Die hochauflösenden EI-MS- und FAB-MS-Experimente werden mit einem JMS-SX 102A spectrometer der Firma JEOL durchgeführt.

Für die GC-MS-Kopplung steht ein Finnigan ION-TRAP (Mod. 800) (EI, 70 eV) in Verbindung mit dem Aerographen 8521-a (CP-Sil-5(CB), 25 m) der Firma Dani zur Verfügung.

#### 4.2.4 Elementaranalyse

Elementaranalysen werden mit einer Verbrennungsapparatur CHNS-932 der Firma Leco durchgeführt.

#### 4.2.5 Chromatographische Methoden

Gaschromatogramme werden mit Geräten der Firma Fisons Instruments (GC 8130 mit 30 m CP Sil-5(26)-Kapillare und GC 9130 mit 15 m CP Sil-19(26)-Kapillare) durchgeführt.

Säulenchromatographische Trennungen erfolgen an Kieselgel 60 (20 – 60  $\mu\text{m}$ ) der Firma Merck. Die eingesetzten Laufmittelgemische sind bei den einzelnen Synthesevorschriften aufgeführt.

Die analytische Dünnschichtchromatographie wird mit DC-Aluminiumfertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> der Firma Merck durchgeführt.

### 4.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

#### AAV 1      Synthese der Diallylcarbinole

Magnesium-Späne werden in THF oder Et<sub>2</sub>O vorgelegt. Eine äquimolare Menge Allylbromid wird ebenfalls in THF oder Et<sub>2</sub>O gelöst langsam zugetropft. Unmittelbar nach dem Start der Reaktion (Eintrübung der Mischung, Wärmeentwicklung) wird das Reaktionsgemisch eisgekühlt. Nach beendeter Zugabe wird eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das so hergestellte Grignard-Reagenz zu einer Lösung aus dem als Edukt dienenden Ester in THF oder Et<sub>2</sub>O dosiert. Nach 4 bis 16 h Rühren bei rt erfolgt Hydrolyse mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Es

wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Flash-SC gereinigt.

### **AAV 2 Veresterung von OH-Funktionen**

Der Alkohol wird in DCM vorgelegt und unter Rühren mit einer Base versetzt. Dies kann 2 eq py oder ein System aus 2 eq  $\text{Et}_3\text{N}$  und 0.1 eq DMAP sein. Anschließend wird 1.5 eq des Acetylchlorids oder –anhydrids zugegeben. Ist ein vollständiger Umsatz erreicht, wird das Reaktionsgemisch mit MTBE verdünnt und mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung hydrolysiert. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase zuerst mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und danach mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Es wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Flash-SC gereinigt.

### **AAV 3 Veretherung von OH-Funktionen**

Der Alkohol wird in THF vorgelegt und unter Rühren mit 1.5 eq  $\text{NaH}$  (bei tertiären Alkoholen 3 eq) versetzt. Bei der Verwendung tertiärer Alkohole wird zunächst 30 min zum Rückfluss erhitzt, bei den übrigen Substraten erfolgt die Zugabe von 1.2 eq des Halogenalkans sofort bei rt. Bei der angelegten Temperatur wird gerührt bis zum vollständigen Umsatz. Dann erfolgt Hydrolyse mit mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Flash-SC gereinigt.

### **AAV 4 Ringschlussmetathese**

Das Dien wird gelöst vorgelegt und mit dem Ru-Katalysator versetzt. Bis zum vollständigen Umsatz wird bei rt gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird chromatographisch oder durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt.

**AAV 5 Ringschlussmetathese in Trichlorsilan**

Das Diallylcarbinol wird in 24 eq.  $\text{HSiCl}_3$  gelöst und unter Rühren werden 2.5 mol% G1 zugefügt. Nach 30 min. bei Raumtemperatur werden weitere 2.5 mol% Grubbs-Katalysator zugesetzt und im Folgenden bis zum vollständigen Umsatz weitergerührt. Daraufhin wird das überschüssige Silan abdestilliert. Die übrige Reaktionsmischung wird in 10 ml Pentan aufgenommen und zur Hydrolyse auf 15 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegossen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Nach Phasentrennung wird die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösemittels erfolgt Säulenchromatographie des Rohproduktes.

**AAV 6 Epoxidierung mit mCPBA**

Das Olefin wird eisgekühlt in DCM vorgelegt, dann erfolgt unter Rühren die Zugabe von 1.5 eq mCPBA. Nach der kompletten Umsetzung des Eduktes wird die Reaktionsmischung im doppelten Volumen  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen, erst mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung dann zweimal mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt, falls notwendig, chromatographiert.

**AAV 7 RCM-Hydrierung für tertiäre Alkohole**

Das Diallylcarbinol wird in Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 2 mol% G2 wird bei RT bis zum vollständigen Umsatz des Startmaterials gerührt. Anschließend wird eine katalytische Menge NaH (60 mass% in Mineralöl) zugegeben, und das Reaktionsgebilde mit Wasserstoff geflutet. Nach 16 h Reaktionszeit wird die Mischung unter vermindertem Druck eingeengt und kugelrohrdestilliert oder chromatographiert. Produktverhältnisse werden durch NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes ermittelt.

**AAV 8 RCM-Hydrierung für primäre und sekundäre Alkohole**

Das Diallylcarbinol wird in Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 2 mol% G2 wird bei RT bis zum vollständigen Umsatz des Startmaterials gerührt. Anschließend wird eine überstöchiometrische Menge NaH (60 mass% in Mineralöl) zugegeben, und das Reaktionsgebilde mit Wasserstoff geflutet. Nach 16 h Reaktionszeit wird die Mischung mit Wasser und MTBE versetzt. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation oder Säulenchromatographie gereinigt. Produktverhältnisse werden durch NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes ermittelt.

**AAV 9 RCM-Hydrierung mit *in situ* erzeugtem Wasserstoff**

Das Diallylcarbinol wird in Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 2 mol% G2 wird bei RT bis zum vollständigen Umsatz des Startmaterials gerührt. Anschließend werden 4 eq NaH (60 mass% in Mineralöl) zugegeben und die Mischung wird 1 h bei rt gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 30 eq Wasser. Nach 16 h Reaktionszeit wird die Mischung mit Wasser und MTBE versetzt. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation oder Säulenchromatographie gereinigt. Produktverhältnisse werden durch NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes ermittelt.

**AAV 10 RCM-Hydrierung von Allylethern**

Der Allylether wird in Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 2 mol% G2 wird bei rt bis zum vollständigen Umsatz des Startmaterials gerührt. Es erfolgt die Überführung in

den Druckreaktor. Anschließend wird eine katalytische Menge NaH (60 mass% in Mineralöl) zugegeben, das Reaktionsgebilde mit 3 bar Wasserstoff geflutet und eine Temperatur von 30 °C angelegt. Nach 16 h Reaktionszeit wird die Mischung unter vermindertem Druck eingeeengt und kugelrohrdestilliert oder chromatographiert. Produktverhältnisse werden durch NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes ermittelt.

#### **AAV 11 Radikalische Cyclisierung von Diallylcarbinolen**

Das Diallylcarbinol wird in 20 eq  $\text{CCl}_4$  vorgelegt und nach Zugabe von 5 mol% G1 wird das Reaktionsgemisch für 10 - 16 h refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt. Produktverhältnisse werden durch NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes ermittelt.

#### **AAV 12 RCM von Diallylcarbinolen in Tetrachlormethan**

Das Diallylcarbinol wird in 20 eq  $\text{CCl}_4$  vorgelegt und nach Zugabe von 5 mol% G2 wird das Reaktionsgemisch für 10 - 16 h refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt.

#### **AAV 13 Radikaladdition von Trichloressigsäure-isopropylester an Cycloolefine**

Der Ester wird bei RT vorgelegt und in 20 eq des Cycloolefins gelöst. Nach der Zugabe von 5 mol% G1 wird das Gemisch 16 h refluxiert. Danach wird das überschüssige Olefin abdestilliert und das Rohprodukt chromatographiert.

## AAV 14      **Synthese von Lactonen durch RCM-ATRC-Sequenz**

Das Startmaterial wird in Toluol vorgelegt ( $c = 0.5 \text{ mol/l}$ ). Anschließend werden 5 mol% des Grubbs-Katalysators zugefügt und bis zum vollständigen Umsatz der Metathese bei rt gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt chromatographiert.

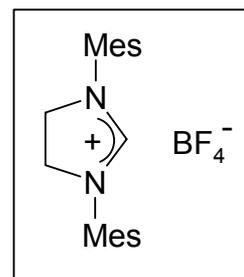
### **4.4 Synthese des Grubbs-Katalysators der 2. Generation**

25 ml (178 mmol) Mesidin werden in 100 ml 2-Propanol vorgelegt. Anschließend wird ein Gemisch aus 11 ml (89 mmol) Glyoxal (40 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ), 35 ml 2-Propanol und 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  langsam unter Rühren zugetropft. Nach Reaktion über Nacht werden die erhaltenen gelben Kristalle abfiltriert und im Ölpumpenvakuum bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Es werden 24 g (92 %) rohes *N,N'*-Dimesityl-ethyldiimin (**8**) erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wird.

Hierzu werden 3.9 g (102 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  unter Eiskühlung in 350 ml THF gelöst und das rohe **8** portionsweise zugegeben. 10 min nach Ende der Zugabe wird das Eisbad entfernt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 50 ml eines Ether-Wasser-Gemisches (5 : 1) hydrolysiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dann zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert. Es werden 17.7 g (67 %) rohes *N,N'*-Dimesityl-ethyldiamin (**9**) als gelbe Flüssigkeit erhalten. Diese wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Das rohe **9** wird mit 16.0 g (108 mmol)  $\text{HC}(\text{OEt})_3$  und 11.3 (108 mmol)  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  zum Rückfluss erhitzt, wobei die Heiztemperatur  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  keinesfalls übersteigen sollte. Nach 3 h Reaktionszeit werden die erhaltenen beigefarbenen Kristalle abfiltriert und mit wenig absolutem MeOH oder EtOH nachgewaschen. Das rohe Salz wird im Ölpumpenvakuum getrocknet, es werden 13.7 g (58 %) rohes **10** erhalten. Dieses entspricht einer Ausbeute von 39 % über die drei vorangegangenen Reaktionsstufen.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.77 (dddd, 2 H, *J* = 16.8, 10.8, 7.5, 7.5, CH=CH<sub>2</sub>), 5.05 (dm, 2 H, *J* = 10.8, CHH=CH), 5.04 (dm, 2 H, *J* = 16.8, CHH=CH), 3.39 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 2.91 (br s, 1 H, OH), 2.72 (br s, 1 H, OH), 2.34 (dm, 4 H, *J* = 7.5, CHH-CH=CH<sub>2</sub>).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO): δ [ppm] = 141.6, 137.3, 132.8 (0, Ar), 131.4 (1, Ar), 52.8 (2, NCH<sub>2</sub>), 19.1, 19.1 (3, CH<sub>3</sub>).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[137]</sup>.

### Synthese des G2 – Variante nach Grubbs<sup>[24b]</sup>

670 mg (1.7 mmol) **10** werden in 17 ml THF suspendiert und tropfenweise mit einer Suspension aus 208 mg (1.7 mmol) <sup>t</sup>BuOK und 33 ml THF versetzt und 1 h bei rt gerührt. Die Lösung wird inert in ein zweites Reaktionsgebilde überführt, so dass der erhaltene blassgelbe Niederschlag im ersten verbleibt. Zur Lösung werden dann 70 ml Toluol und 1.0 g (1.2 mmol) G1 (**B**) gegeben. Dieses Gemisch wird 30 min refluxiert. Anschließend werden die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 15 ml MeOH aufgenommen. Es wird 3 h gerührt, wobei der G2 ungelöst zurückbleibt. Nach Filtration und Waschen mit wenig MeOH werden 1.02 g (99 %) G2 (**C**) als ziegelroter Feststoff erhalten.

### Synthese des G2 – Variante nach Grela<sup>[54]</sup>

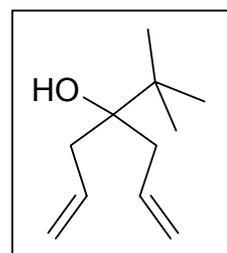
591 mg (1.5 mmol) **10** werden in 30 ml n-Hexan suspendiert und tropfenweise mit 1.0 ml (1.5 mmol) Kalium-*tert*-amylat-Lösung (25 % in n-Hexan) THF versetzt und 1 h bei rt gerührt. Zur Lösung wird dann 1.0 g (1.2 mmol) G1 (**B**) gegeben. Dieses Gemisch wird 30 min refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 15 ml MeOH aufgenommen. Es wird 3 h gerührt, wobei der G2 ungelöst zurückbleibt. Nach Filtration und Waschen mit wenig MeOH werden 1.02 g (99 %) G2 (**C**) als ziegelroter Feststoff erhalten.

## 4.5 Synthese von Diallylcarbinolen

### Synthese von 4-tert-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (1a)

5.00 g (38.4 mmol) Pivalinsäure-ethylester in 50 ml THF werden nach AAV 1 mit 77 ml (4 eq) einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (2 M in THF) versetzt. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 5 : 1) werden 5.30 g (82 %) **1a** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 5.91 (dddd, 2 H,  $J = 17.8$ , 10.3, 7.3, 7.3,  $CH=CH_2$ ), 5.09 (ddm, 2 H,  $J = 10.3$ , 1.0,  $CHH=CH$ ), 5.07 (dm, 2 H,  $J = 17.8$ ,  $CHH=CH$ ), 2.34 (dm, 4 H,  $J = 7.9$ ,  $CHH-CH=CH_2$ ), 1.59 (s, 1 H, OH), 0.95 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu).



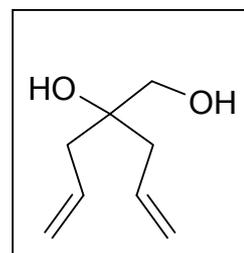
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 135.5 (1,  $HC=CH_2$ ), 117.9 (2,  $H_2C=CH$ ), 76.2 (0, COH), 40.1 (2,  $CH_2CH=CH_2$ ), 38.6 (0,  $C(CH_3)_3$ ), 25.7 (3,  $CH_3$ ).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[138]</sup>.

### Synthese von 4-(Hydroxy-methyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (1b)

3.96 g (30.0 mmol) Glycolsäure-butylester in 30 ml Et<sub>2</sub>O werden nach AAV 1 mit 60 ml (4 eq) einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (2 M in THF) versetzt. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 1 : 1) werden 2.20 g (52 %) **1b** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 5.77 (dddd, 2 H,  $J = 16.8$ , 10.8, 7.5, 7.5,  $CH=CH_2$ ), 5.05 (dm, 2 H,  $J = 10.8$ ,  $CHH=CH$ ), 5.04 (dm, 2 H,  $J = 16.8$ ,  $CHH=CH$ ), 3.39 (s, 2 H,  $CH_2OH$ ), 2.91 (br s, 1 H, OH), 2.72 (br s, 1 H, OH), 2.34 (dm, 4 H,  $J = 7.5$ ,  $CHH-CH=CH_2$ ).



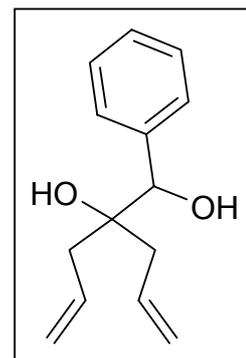
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 134.5 (1,  $HC=CH_2$ ), 117.6 (2,  $H_2C=CH$ ), 84.0 (0, COH), 67.8 (2,  $CH_2OH$ ), 43.6 (2,  $CH_2CH=CH_2$ ).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[137]</sup>.

**Synthese von *rac*-4-(Hydroxy-phenyl-methyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1c**)**<sup>[55,139]</sup>

2.00 g (12.0 mmol) *rac*-Mandelsäure-methylester in 15 ml Et<sub>2</sub>O werden nach AAV 1 mit 48 ml (4 eq) einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (2 M in THF) versetzt. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 1 : 1) werden 2.30 g (89 %) **1c** als farbloser Feststoff (mp. 52 °C) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.41-7.28 (5 H, Ph), 5.92 (dddd, 1 H, *J* = 17.0, 10.2, 7.5, 7.5, CH=CH<sub>2</sub>), 5.81 (dddd, 1 H, *J* = 17.2, 10.0, 7.3, 7.3, CH=CH<sub>2</sub>), 5.18 (d, 1 H, *J* = 10.0, CHH=CH), 5.15 (d, 1 H, *J* = 17.0, CHH=CH), 5.10 (d, 1 H, *J* = 10.2, CHH=CH), 5.03 (d, 1 H, *J* = 17.2, CHH=CH), 4.61 (s, 1 H, CHPh), 2.65 (br s, 1 H, OH), 2.42 (dd, 1 H, *J* = 14.2, 7.5, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 2.30-2.20 (3 H, OH, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 1.98 (dd, 1 H, *J* = 14.2, 7.4, CHH-CH=CH<sub>2</sub>).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 139.9 (0, Ph), 133.6, 133.5, 128.0, 127.9, 127.7 (1, Ph, HC=CH<sub>2</sub>), 119.0, 118.9 (2, H<sub>2</sub>C=CH), 77.5 (1, CHPh), 75.7 (0, COH), 40.4, 39.4 (2, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

**IR** (Pressling, KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3443 (s), 3074 (m), 1639 (w), 1027 (s), 915 (s), 703 (s).

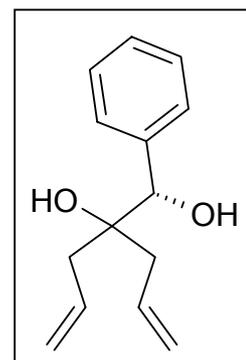
**GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 115 (M<sup>+</sup>-All, 25), 69 (87), 41 (100).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: C: 77.0 %, H: 8.3 %, gefunden: C: 76.5 %, H: 8.4 %.

**Synthese von *S*-4-(Hydroxy-phenyl-methyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1d**)**

1.50 g (9.0 mmol) *S*-Mandelsäure-methylester in 10 ml Et<sub>2</sub>O werden nach AAV 1 mit 36 ml (4 eq) einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (2 M in THF) versetzt. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 1 : 1) werden 1.05 g (54 %) **1d** als farbloses Öl isoliert. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: +15.2 ° (c = 1.25, DCM, 20 °C)

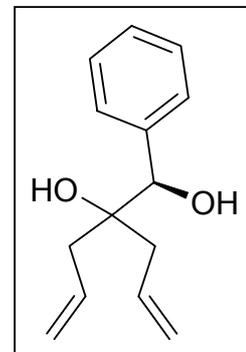
Die weiteren Analytik-Daten sind identisch zu den für **1c** aufgeführten.



**Synthese von *R*-4-(Hydroxy-phenyl-methyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (1e)**

2.00 g (9.5 mmol) *R*-Mandelsäure-isopropylester in 10 ml Et<sub>2</sub>O werden nach AAV 1 mit 48 ml (4 eq) einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (2 M in THF) versetzt. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 1 : 1) werden 1.95 g (94 %) **1e** als farbloses Öl isoliert.  $[\alpha]_D^{20}$ : -18.4 ° (c = 1.05, DCM, 21 °C)

Die weiteren Analytik-Daten sind identisch zu den für **1c** aufgeführten.

**Synthese von *S*-4-(1-Hydroxy-ethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (1f)**

10.0 g (84.7 mmol) *S*-Milchsäure-ethylester in 50 ml THF werden nach AAV 1 mit 170 ml (4 eq) einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (2 M in THF) versetzt. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 1 : 1) werden 11.4 g (86 %) **1f** als farblose Flüssigkeit isoliert.  $[\alpha]_D^{20}$ : +23.6 ° (c = 2.0, DCM, 20 °C)

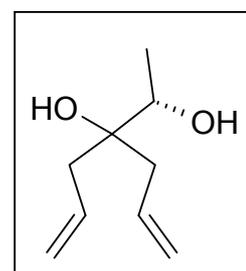
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 5.93-5.83 (2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.18-5.08 (4 H, CHH=CH), 3.71 (q, 1 H, *J* = 6.4, CHOH), 2.39 (dd, 1 H, *J* = 14.2, 7.3, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 2.34 (dd, 1 H, *J* = 14.2, 7.3, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 2.25 (dd, 1 H, *J* = 14.2, 7.3, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 2.15 (dd, 1 H, *J* = 14.2, 7.3, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 2.04 (br, 2 H, OH), 1.17 (t, 3 H, *J* = 6.4, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 133.6, 133.5 (1, HC=CH<sub>2</sub>), 118.8, 118.5 (2, H<sub>2</sub>C=CH), 75.4 (0, COH), 71.6 (1, CHMe), 40.9, 38.9 (2, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 16.9 (3, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3473 (s), 3076 (s), 2979 (s), 1640 (s), 1047 (s), 914 (s).

**GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 218 (M<sup>+</sup>, 2), 131 (35), 108 (74), 69 (100).

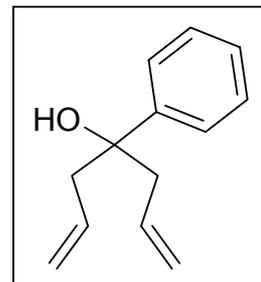
**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: C: 69.2 %, H: 10.3 %, gefunden: C: 68.8 %, H: 10.5 %.

**Synthese von 4-Phenyl-hepta-1,6-dien-4-ol (1g)**

2.90 g (18.5 mmol) Benzoesäure-ethylester in 20 ml THF werden nach AAV 1 mit 37 ml (4 eq) einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (2 M in THF) versetzt. Nach

Chromatographie (CHX / MTBE 5 : 1) werden 2.60 g (75 %) **1g** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.42 (d, 2 H, *J* = 8.2, Ph), 7.34 (dd, 2 H, *J* = 8.2, 7.5, Ph), 7.23 (t, 1 H, *J* = 7.5, Ph), 5.91 (dddd, 2 H, *J* = 17.7, 10.0, 8.2, 6.3, CH=CH<sub>2</sub>), 5.11 (dm, 2 H, *J* = 17.7, CHH=CH), 5.08 (dm, 2 H, *J* = 10.0, CHH=CH), 2.71 (dd, 2 H, *J* = 13.9, 6.3, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 2.54 (dd, 2 H, *J* = 13.9, 8.2, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 1 H, OH).



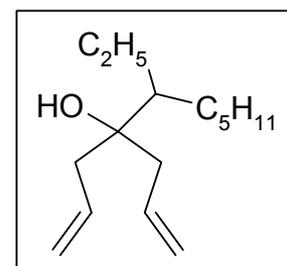
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 145.7 (0, Ph), 133.3, 128.0, 126.5, 125.2 (1, Ph, HC=CH<sub>2</sub>), 119.0 (2, H<sub>2</sub>C=CH), 75.0 (0, COH), 46.7 (2, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[140]</sup>.

### **Synthese von *rac*-4-(1-Ethyl-hexyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (1h)**

0.72 g (4.2 mmol) *rac*-2-Ethyl-heptansäure-methylester in 10 ml THF werden nach AAV 1 mit 9 ml (4 eq) einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (2 M in THF) versetzt. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 10 : 1) werden 0.67 g (70 %) **1h** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.85 (dddd, 2 H, *J* = 17.4, 10.2, 7.3, 7.3, CH=CH<sub>2</sub>), 5.11 (dm, 2 H, *J* = 10.3, CHH=CH), 5.09 (dm, 2 H, *J* = 17.6, CHH=CH), 2.29 (ddm, 2 H, *J* = 14.1, 7.5, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 2.19 (ddm, 2 H, *J* = 14.1, 7.5, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 1.60 (m, 1 H, CH), 1.52 (m, 1 H, CHH), 1.47 (s, 1 H, OH), 1.38 (m, 1 H, CHH), 1.31–1.12 (8 H, CHH), 0.93 (t, 3 H, *J* = 7.5, CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, 3 H, *J* = 7.2, CH<sub>3</sub>).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 134.3 (1, HC=CH<sub>2</sub>), 118.4 (2, H<sub>2</sub>C=CH), 76.3 (0, C-OH), 47.5 (1, CH-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 41.5, 41.4 (2, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 32.6, 30.1, 29.3, 23.1, 22.6 (2, CH<sub>2</sub>), 14.1, 13.9 (3, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3494 (br w), 2930 (m), 2873 (w), 998 (w), 912 (m).

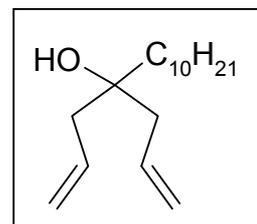
**GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 223 (M<sup>+</sup>-1, <5), 207 (6), 141 (44), 71 (100), 57 (69).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{15}H_{28}O$ : C: 80.3 %, H: 12.6 %, gefunden: C: 80.3 %, H: 12.7 %.

### Synthese von 4-Allyl-tetradecen-4-ol (1i)

380 mg (1.8 mmol) Undecansäure-ethylester in 10 ml THF werden nach AAV 1 mit 3.6 ml (4 eq) einer Allylmagnesiumbromid-Lösung (2 M in THF) versetzt. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 10 : 1) werden 290 mg (66 %) **1i** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.81 (dddd, 2 H,  $J = 16.6$ , 10.7, 7.4, 7.4,  $CH=CH_2$ ), 5.09 (dm, 2 H,  $J = 10.7$ ,  $CHH=CH$ ), 5.07 (dm, 2 H,  $J = 16.6$ ,  $CHH=CH$ ), 2.18 (d, 4 H,  $J = 7.3$ ,  $CHH-CH=CH_2$ ), 1.58 (ddm, 2 H,  $J = 13.5$ , 6.7,  $CH_2$ ), 1.31-1.17 (15 H,  $OH$ ,  $CH_2$ ), 0.84 (t, 3 H,  $J = 6.5$ ,  $CH_3$ ).

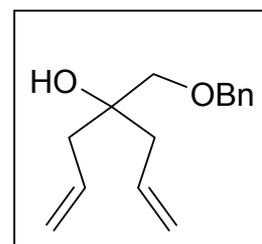


Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[141,142]</sup>.

### Synthese von 4-(Benzyloxy-methyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (1j)

1.00 g (7.0 mmol) des Diallylcarbinols **1b** werden gemäß AAV 3 in 20 ml THF gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 0.38 g (9.4 mmol) NaH (60 mass% in Mineralöl) und von 0.9 ml (7.5 mmol) Benzylbromid. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 2 : 1) werden 0.80 g (50 %) **1j** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.42-7.28 (5 H, Ph), 5.86 (dddd, 2 H,  $J = 17.0$ , 10.5, 7.3, 7.3,  $CH=CH_2$ ), 5.12 (d, 2 H,  $J = 10.5$ ,  $CHH=CH$ ), 5.10 (d, 2 H,  $J = 17.0$ ,  $CHH=CH$ ), 4.56 (s, 2 H,  $CH_2Ph$ ), 3.35 (s, 2 H,  $CH_2OBn$ ), 2.37-2.27 (5 H,  $CHH-CH=CH_2$ ,  $OH$ ).



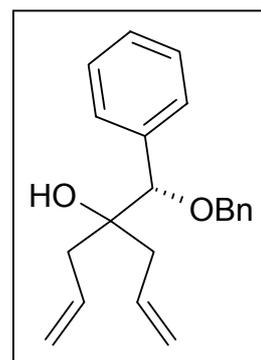
**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 138.0 (0, Ph), 133.5, 128.3, 127.7, 127.6 (1, Ph,  $HC=CH_2$ ), 118.4 (2,  $H_2C=CH$ ), 74.9, 73.4 (2,  $CH_2O$ ), 73.2 (0,  $COH$ ), 41.3 (2,  $CH_2CH=CH_2$ ).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[143]</sup>.

**Synthese von S-4-(Benzyloxy-phenyl-methyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (1k)**

1.10 g (5.0 mmol) des Diallylcarbinols **1c** werden gemäß AAV 3 in 30 ml THF gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 0.4 g (10.0 mmol) NaH (60 mass% in Mineralöl) und von 0.9 ml (7.5 mmol) Benzylbromid. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 2 : 1) werden 1.00 g (69 %) **1j** als farblose Flüssigkeit erhalten.  $[\alpha]_D^{20}$ : +39.9 ° (c = 0.9, DCM, 20 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.43–7.29 (10 H, Ph), 5.92–5.82 (2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.11 (dm, 1 H, J = 10.2, CHH=CH), 5.07 (dm, 1 H, J = 9.2, CHH=CH), 5.06 (dm, 1 H, J = 17.2, CHH=CH), 5.02 (dm, 1 H, J = 17.2, CHH=CH), 4.46 (d, 1 H, J = 11.5, CHH-Ph), 4.36 (s, 1 H, CH-OBn), 4.26 (d, 1 H, J = 11.5, CHH-Ph), 2.48 (dd, 1 H, J = 14.2, 7.5, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 2.34 (s, 1 H, OH), 2.29–2.23 (2 H, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 2.04 (dd, 1 H, J = 14.2, 8.0).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 138.0, 137.5 (0, Ph), 134.1, 133.8, 128.8, 128.4, 128.1, 128.0, 127.9, 127.7 (1, Ph, HC=CH<sub>2</sub>), 118.2, 118.1 (2, H<sub>2</sub>C=CH), 84.6 (1, C-OBn), 75.7 (0, C-OH), 71.0 (2, CH<sub>2</sub>-Ph), 40.5, 40.0 (2, CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3546 (br w), 3028 (s), 1066 (s), 914 (m).

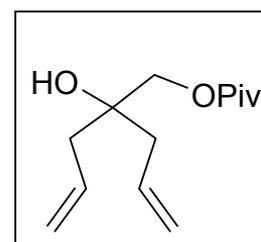
**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 223 (M<sup>+</sup>-1, 1), 207 (6), 141 (44), 71 (100), 57 (69).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: C: 81.8 %, H: 7.8 %, gefunden: C: 81.1 %, H: 7.9 %.

**Synthese von 4-(Pivaloyl-methyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (1l)**

1.16 g (8.2 mmol) des Diallylcarbinols **1b** werden gemäß AAV 2 in 20 ml DCM gelöst. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2.8 ml (20.4 mmol) Et<sub>3</sub>N, 100 mg (0.8 mmol) DMAP und von 1.5 ml (12.3 mmol) Pivaloylchlorid. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 2 : 1) werden 1.63 g (88 %) **1l** als gelbes Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.88-5.75 (m, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.16-5.06 (4 H, CHH=CH), 3.93 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 2.23 (d, 4 H, J = 7.5, CHH-CH=CH<sub>2</sub>), 1.20 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu), kein Signal für OH zu beobachten.



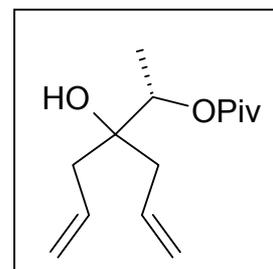
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 178.3 (0, C=O), 132.6 (1, HC=CH<sub>2</sub>), 119.3 (2, H<sub>2</sub>C=CH), 72.7 (0, COH), 68.4 (2, CH<sub>2</sub>O), 41.5 (2, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 38.9 (0, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.2 (3, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3480 (br m), 3077 (w), 2983 (s), 1722 (s), 1169 (s), 925 (m).

### Synthese von S-4-(1-Pivaloyl-ethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (1n)

430 mg (2.75 mmol) S-4-(1-Hydroxy-ethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1f**) werden in 25 ml DCM gelöst und gemäß AAV 2 mit 0.5 ml (6.25 mmol) Pyridin und 596 mg (3.50 mmol) Pivaloylchlorid versetzt. Nach Säulenchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 641 mg (97 %) **1n** als farblose Flüssigkeit erhalten.  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ : +12.1 ° (c = 2.2, DCM, 22 °C)

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.82 (m, 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.14–5.07 (3 H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.05 (dd, 1 H,  $J$  = 10.0, 1.8, CH=CH<sub>2</sub>), 4.81 (q, 1 H,  $J$  = 6.4, CHOPiv), 2.32 (dd, 1 H,  $J$  = 14.3, 6.8, CHH-CH=), 2.28–2.25 (2 H, CHH-CH=), 2.16 (dd, 1 H,  $J$  = 14.1, 8.3, CHH-CH=), 1.18 (t, 3 H,  $J$  = 6.4, HCCH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 9 H, O<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), ein Signal für OH wird nicht beobachtet.



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 177.5 (0, C=O), 133.0, 132.8 (1, HC=CH<sub>2</sub>), 119.1, 118.7 (2, H<sub>2</sub>C=CH), 74.7 (0, COH), 73.8 (1, CHOPiv), 40.6, 39.9 (2, CH<sub>2</sub>CH=), 38.8 (0, O<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.1 (3, O<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14.0 (3, HCCH<sub>3</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3516 (br w), 2972 (m), 1806 (m), 1734 (s), 1160 (m), 996 (m).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 241 ( $\text{M}^+ + 1$ , <5), 199 (18), 115 (14), 85 (31), 69 (47), 57 (100), 41 (38).

**HR-MS** (FAB):  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3 + \text{H}^+$ : 241.1804, gefunden: 241.1804,

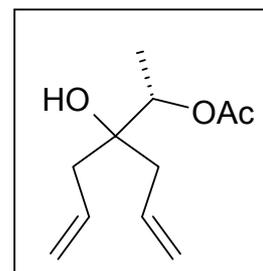
$m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3 + \text{Na}^+$ : 263.1623, gefunden: 263.1623.

### Synthese von S-4-(1-Acetyl-ethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (1o)

420 mg (2.69 mmol) S-4-(1-Hydroxy-ethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1f**) werden nach AAV 2 in 25 ml DCM gelöst und mit 0.5 ml (3.5 mmol) Triethylamin, 0.25 ml (3.0 mmol)

Acetanhydrid und 26 mg (0.27 mmol) DMAP versetzt. Nach Säulenchromatographie (Cyclohexan / MTBE 10:1) werden 485 mg (91 %) **1o** als farblose Flüssigkeit erhalten.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-5.4^\circ$  ( $c = 1.1$ , DCM,  $24^\circ\text{C}$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.79 (m, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.11–4.98 (4 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.82 (q, 1 H,  $J = 6.4$ ,  $\text{CHOAc}$ ), 2.30 (dd, 1 H,  $J = 14.2, 6.7$ ,  $\text{CHH-CH=}$ ), 2.25–2.20 (2 H,  $\text{CHH-CH=}$ ), 2.13 (dd, 1 H,  $J = 14.2, 8.5$ ,  $\text{CHH-CH=}$ ), 2.02 (s, 3 H,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ), 1.95 (s, 1 H,  $\text{OH}$ ), 1.18 (t, 3 H,  $J = 6.5$ ,  $\text{HCCH}_3$ ).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 170.0 (0,  $\text{C}=\text{O}$ ), 133.0, 132.7 (1,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 118.9, 118.7 (2,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 74.5 (0,  $\text{COH}$ ), 74.2 (1,  $\text{CHOAc}$ ), 40.5, 39.8 (2,  $\text{CH}_2\text{CH=}$ ), 16.8 (3,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ), 14.1 (3,  $\text{HCCH}_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3504 (br w), 2973 (m), 1746 (s), 1371 (s), 1250 (s).

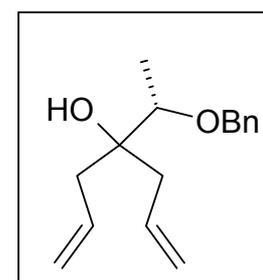
**GC-MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 221 ( $\text{M}^+\text{Na}^+$ , 15), 199 ( $\text{M}^+\text{H}^+$ , 100), 181 (90), 154 (60), 137 (65), 98 (30), 44 (30).

**HR-MS** (FAB):  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3+\text{H}^+$ : 199.1334, gefunden: 199.1334.

### Synthese von S-4-(1-Benzoyl-ethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1p**)

500 mg (3.2 mmol) S-4-(1-Hydroxy-ethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1f**) werden gemäß AAV 3 in 25 ml THF gelöst und mit 180 mg (4.5 mmol) NaH (60 mass% in Paraffinöl) und 0.48 ml (4.0 mmol) Benzylbromid versetzt. Nach Säulenchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 592 mg (75 %) **1p** als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+66.2^\circ$  ( $c = 1.95$ , DCM,  $23^\circ\text{C}$ )

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.38–7.32 (4H, Ph), 7.30 (m, 1 H, Ph), 5.90 (m, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.14–5.05 (4 H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.66 (d, 1 H,  $J = 11.3$ ,  $\text{CHHPh}$ ), 4.43 (d, 1 H,  $J = 11.3$ ,  $\text{CHHPh}$ ), 3.50 (q, 1 H,  $J = 6.4$ ,  $\text{CHOBn}$ ), 2.45 (dd, 1 H,  $J = 14.0, 6.3$ ,  $\text{CHH-CH=}$ ), 2.41 (dd, 1 H,  $J = 14.3, 6.0$ ,  $\text{CHH-CH=}$ ), 2.38 (s, 1 H,  $\text{OH}$ ), 2.30 (dd, 1 H,  $J = 14.3, 7.5$ ,  $\text{CHH-CH=}$ ), 2.14 (dd, 1 H,  $J = 14.0, 8.3$ ,  $\text{CHH-CH=}$ ), 1.21 (t, 3 H,  $J = 6.4$ ,  $\text{HCCH}_3$ ).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 138.4 (0, Ph), 134.1, 133.8, 128.3, 127.6, 127.5 (1,  $\text{HC=}$ , Ph), 118.0, 117.7 (2,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 78.9 (1,  $\text{CHOBn}$ ), 75.5 (0,  $\text{COH}$ ), 71.2 (2,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 40.5, 39.5 (2,  $\text{CH}_2\text{CH=}$ ), 13.1 (3,  $\text{HCCH}_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3561 (br w), 2983 (m), 1448 (m), 1094 (s), 912 (s).

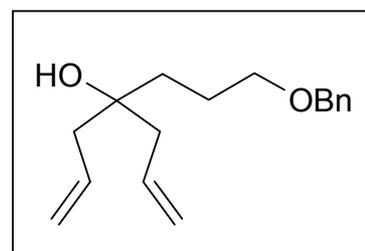
**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 246 ( $M^+$ , <5), 205 (3), 111 (18), 91 (100), 69 (39), 41 (22).

**HR-MS** (FAB):  $m/z$ : berechnet für  $C_{16}H_{22}O_2+H^+$ : 247.1698, gefunden: 247.1698,  
 $m/z$ : berechnet für  $C_{16}H_{22}O_2+Na^+$ : 269.1517, gefunden: 269.1517.

### Synthese von 4-Allyl-7-benzyloxy-hepten-4-ol (1r)

450 mg (2.6 mmol) des Carbinols **1q** in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden nach AAV 3 120 mg (3.0 mmol) NaH (60 mass% in Paraffinöl) und 0.4 ml (3.3 mmol) Benzylbromid versetzt. Nach Säulenchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 402 mg (60 %) **1r** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.33–7.31 (5 H, Ph), 5.84 (dddd, 2 H,  $J = 17.8, 10.3, 7.4, 7.4$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.12 (dm, 2 H,  $J = 10.3$ ,  $\text{CHH}=\text{CH}$ ), 5.10 (dm, 2 H,  $J = 17.8$ ,  $\text{CHH}=\text{CH}$ ), 4.47 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 3.47 (t, 2 H,  $J = 6.2$ ,  $\text{CH}_2\text{OBn}$ ), 2.22 (d, 4 H,  $J = 7.4$ ,  $\text{CHH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 2.14 (s, 1 H, OH), 1.70 (tt, 2 H,  $J = 6.2, 6.0$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OBn}$ ), 1.53 (t, 2 H,  $J = 6.0$ ,  $\text{CH}_2\text{COH}$ ).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 138.3 (0, Ph), 133.8, 128.3, 127.6, 127.5 (1, Ph,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 118.5 (2,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 73.0 (0, COH), 72.8, 70.7 (2,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 43.7 (2,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 35.9 (2,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OBn}$ ), 23.7 (2,  $\text{OHCCH}_2$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3440 (br w), 2930 (m), 2857 (m), 1100 (s), 914 (s).

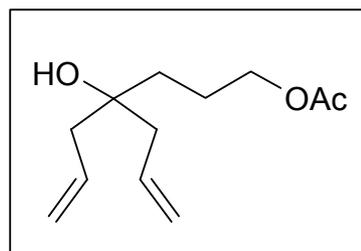
**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 261 ( $M^++1$ , 7), 111 (18), 91 (100), 79 (10).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{17}H_{24}O_2$ : C: 78.4 %, H: 9.3 %, gefunden: C: 78.1 %, H: 9.5 %.

### Synthese von 7-Acetoxy-4-allyl-hepten-4-ol (1s)

450 mg (2.6 mmol) des Carbinols **1q** in 10 ml DCM werden gemäß AAV 2 0.3 ml (1.2 eq)  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 0.7 ml (2 eq)  $\text{Et}_3\text{N}$  und 10 mg (3.5 mol%) DMAP gegeben. Chromatographie des Rohproduktes (CHX / MTBE 5 : 1) liefert 473 mg (84 %) **1s** als farblose Flüssigkeit.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.79 (dddd, 2 H,  $J$  = 17.5, 10.2, 7.3, 7.3,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.10 (dm, 2 H,  $J$  = 10.2,  $\text{CHH}=\text{CH}$ ), 5.09 (dm, 2 H,  $J$  = 17.5,  $\text{CHH}=\text{CH}$ ), 4.01 (t, 2 H,  $J$  = 6.5,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 2.20 (dd, 2 H,  $J$  = 13.9, 7.3,  $\text{CHH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 2.17 (dd, 2 H,  $J$  = 13.9, 7.3,  $\text{CHH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 2.00 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.71-1.65 (3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ ,  $\text{OH}$ ), 1.45 (2 H,  $\text{CH}_2\text{COH}$ ).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 171.1 (0,  $\text{C}=\text{O}$ ), 133.4 (1,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 118.8 (2,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 73.0 (0,  $\text{COH}$ ), 64.7 (2,  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 43.6 (2,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 35.1 (2,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 22.7 (2,  $\text{OHCCH}_2$ ), 20.9 (3,  $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3498 (br w), 2926 (w), 2869 (m), 1740 (s), 1245 (s).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 212 ( $\text{M}^+$ , 5), 134 (25), 110 (100), 67(30).

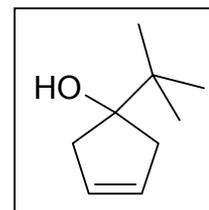
**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ : C: 67.9 %, H: 9.5 %, gefunden: C: 67.9 %, H: 9.5 %.

## 4.6 Synthese von Cyclopentenolen durch RCM mit dem G2

### Synthese von *tert*-Butyl-cyclopent-3-enol (2a)

1.00 g (5.9 mmol) 4-*tert*-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) werden nach AAV 4 in 10 ml DCM gelöst und mit 54 mg (1.1 mol%) G2 versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit und anschließender Kugelrohrdestillation ( $p = 0.5$  mbar) bei RT werden 770 mg (92 %) **2a** als farblose Flüssigkeit isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.67 (s, 2 H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 2.67 (d, 2 H,  $J = 16.5$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.13 (d, 2 H,  $J = 16.5$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.51 (s, 1 H,  $\text{OH}$ ), 0.92 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 128.6 (1,  $\text{C}=\text{C}$ ), 86.5 (0,  $\text{C}-\text{OH}$ ), 43.1 (2,  $\text{CH}_2$ ), 36.4 (0,  $\text{CMe}_3$ ), 25.7 (3,  $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3476 (br w), 2918 (m), 1439 (w), 1063 (w).

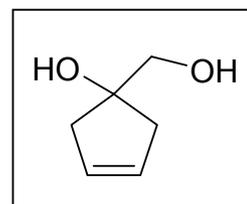
**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 139 ( $\text{M}^+-1$ , <5), 123 (95), 83 (70), 57 (100).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ : C: 77.1 %, H: 11.5 %, gefunden: C: 76.8 %, H: 11.5 %.

**Synthese von (Hydroxymethyl)-cyclopent-3-enol (2b)**

1.97 g (13.9 mmol) 4-(Hydroxymethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1b**) werden nach AAV 4 in 30 ml DCM gelöst und mit 236 mg (2.0 mol%) G2 versetzt. Nach Flashchromatographie (CHX / MTBE 2 : 1) werden 1.07 g (68 %) **2b** als farblose Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.60 (s, 2 H, HC=CH), 3.81 (br s, 1 H, OH), 3.64 (br s, 1 H, OH), 3.51 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 2.42 (d, 2 H, J = 16.1, CH<sub>2</sub>), 2.31 (d, 2 H, J = 16.1, CH<sub>2</sub>).



**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 128.2 (1, C=C), 81.5 (0, C-CH<sub>2</sub>OH), 69.0 (2, CH<sub>2</sub>OH), 43.7 (2, CH<sub>2</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3385 (br m), 2927 (m), 1432 (w), 1107 (m).

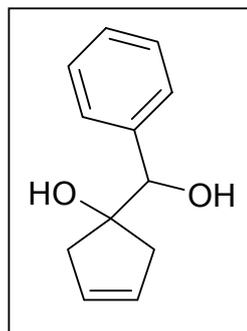
**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 114 (M<sup>+</sup>, <5), 96 (20), 83 (95), 79 (30), 55 (100).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>: C: 63.2 %, H: 8.8 %, gefunden: C: 62.8 %, H: 8.8 %.

**Synthese von rac-(Hydroxybenzyl)-cyclopent-3-enol (2c)**

160 mg (0.73 mmol) *rac*-4-(Hydroxybenzyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1c**) werden nach AAV 4 in 10 ml DCM gelöst und mit 18 mg (2.9 mol%) G2 versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit und Flashchromatographie (CHX / MTBE 2 : 1) werden 136 mg (74 %) **2c** als farbloser Feststoff (mp. 91 °C) isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.41–7.29 (5 H, Ph), 5.67 (m, 1 H, HC=), 5.61 (m, 1 H, =CH), 4.68 (s, 1 H, CHPh), 2.80 (ddd, 1 H, J = 17.0, 2.0, 1.8, CHH), 2.59 (ddd, 1 H, J = 17.2, 2.0, 1.8, CHH), 2.51 (s, 1 H, OH), 2.40 (dd, 1 H, J = 17.0, 1.8, CHH), 2.05 (dm, 1 H, J = 17.2, CHH), 1.60 (s, 1 H, OH).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 140.6 (0, Ph), 128.4, 128.2, 128.2, 128.0, 127.5 (1, Ph, C=C), 86.8 (0, C-CHPh), 79.1 (1, CHOH), 45.0, 43.5 (2, CH<sub>2</sub>).

**IR** (Pressling, KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3436 (s), 3289 (m), 3059 (w), 2901 (w), 1281 (m), 1019 (s).

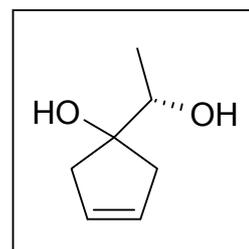
**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 173 (M<sup>+</sup>-17 (OH), 100), 156 (25), 108 (85), 79 (50).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{12}H_{14}O_2$ : C: 75.8 %, H: 7.4 %, gefunden: C: 75.5 %, H: 7.3 %.

### Synthese von S-(1-Hydroxyethyl)-cyclopent-3-enol (2f)

500 mg (3.2 mmol) S-4-(1-Hydroxyethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1f**) werden nach AAV 4 in 10 ml DCM gelöst und mit 51 mg (1.9 mol%) G2 versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit und Kugelrohrdestillation (75 °C, 0.3 mbar) werden 320 mg (78 %) **2f** als farblose Flüssigkeit isoliert.  $[\alpha]_D$ : -3.4° (c=2.7, DCM, 20 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.62 (s, 2 H,  $HC=CH$ ), 3.71 (q, 1 H,  $J = 6.3$ ,  $CHOH$ ), 2.85 (br s, 2 H,  $OH$ ), 2.50 (d, 1 H,  $J = 16.0$ ,  $CHH$ ), 2.47 (d, 1 H,  $J = 16.0$ ,  $CHH$ ), 2.33 (d, 1 H,  $J = 16.0$ ,  $CHH$ ), 2.19 (d, 1 H,  $J = 16.0$ ,  $CHH$ ), 1.12 (d, 3 H,  $J = 6.3$ ,  $CH_3$ ).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 128.5, 128.3 ( $C=C$ ), 83.5 (0,  $C-CH_2OH$ ), 73.1 (1,  $CHOH$ ), 45.2, 42.4 (2,  $CH_2$ ), 17.8 (3,  $CH_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3408 (br s), 2939 (m), 1454 (w), 1058 (w).

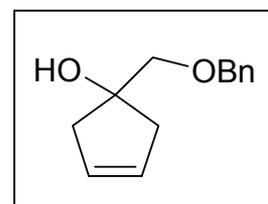
**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 128 ( $M^+$ , <5), 83 (100), 82 (60), 55 (50).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_7H_{12}O_2$ : C: 65.6 %, H: 9.4 %, gefunden: C: 65.3 %, H: 9.2 %.

### Synthese von (Benzyloxymethyl)-cyclopent-3-enol (2j)

400 mg (1.72 mmol) 4-(Benzyloxymethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1j**) werden nach AAV 4 in 10 ml Toluol gelöst und mit 40 mg (2.7 mol%) G2 versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit und Flashchromatographie(CHX / MTBE 10 : 1) werden 311 mg (89 %) **2j** als blassgelbe Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.38–7.30 (5 H, Ph), 5.65 (s, 2 H,  $HC=CH$ ), 4.58 (s, 2 H,  $CH_2Ph$ ), 3.47 (s, 2 H,  $CH_2OBn$ ), 2.70 (s, 1 H,  $OH$ ), 2.49 (d, 2 H,  $J = 16.2$ ,  $CH_2$ ), 2.42 (d, 2 H,  $J = 16.2$ ,  $CH_2$ ).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 138.0 (0, Ph), 128.4, 128.2, 127.7, 127.6 (1, Ph,  $C=C$ ), 80.3 (0,  $C-CH_2OBn$ ), 76.7, 73.4 (2,  $CH_2O$ ), 44.3 (2,  $CH_2$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3441 (br w), 2856 (m), 1453 (w), 1098 (s).

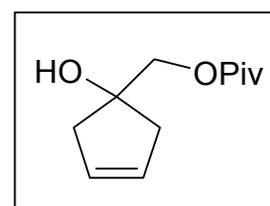
**LR-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 173 ( $M^+ - 17$  (OH), 2), 91 (100), 83 (55).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{12}H_{14}O_2$ : C: 75.7 %, H: 7.4 %, gefunden: C: 75.4 %, H: 7.9 %.

### Synthese von (Pivaloyloxymethyl)-cyclopent-3-enol (2I)

1.63 g (7.2 mmol) 4-(Pivaloyloxymethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1I**) werden nach AAV 4 in 20 ml DCM gelöst und mit 122 mg (2.0 mol%) G2 versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit und Flashchromatographie (CHX / MTBE 10 : 1) werden 1.26 mg (89 %) **2I** als farbloses Öl isoliert.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.62 (s, 2 H,  $HC=CH$ ), 4.08 (s, 2 H,  $CH_2OPiv$ ), 2.46 (d, 2 H,  $J = 16.4$ ,  $CH_2$ ), 2.41 (d, 2 H,  $J = 16.4$ ,  $CH_2$ ), 1.18 (s, 9 H,  $tBu$ ), kein Signal für OH zu beobachten.



**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 178.5 (0, C=O), 128.1 (1, C=C), 80.0 (0, C- $CH_2OPiv$ ), 70.0 (2,  $CH_2O$ ), 44.1 (2,  $CH_2$ ), 38.8 (0,  $CMe_3$ ), 27.1 (3,  $CH_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3470 (br s), 3068 (m), 2977 (s), 1713 (s), 1480 (s), 1296 (s), 1179 (s), 914 (s).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 198 ( $M^+$ , 10), 143 (35), 101 (45), 78 (100), 57 (75).

## 4.7 Synthese von geschützten Diallylcarbinolen

### Synthese von 4-Methoxy-4-tert-butyl-hepta-1,6-dien (11a)

Zu einer Lösung aus 300 mg (1.8 mmol) 4-tert-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) in 5 ml THF werden nach AAV 3 120 mg (3.0 mmol) NaH (60% in Paraffinöl) gegeben, und es wird zum Rückfluss erhitzt. Nach 30 min erfolgt die Zugabe von 0.13 ml (2 mmol) Mel, und es wird weitere 4 h refluxiert. Das Rohprodukt wird kugelrohrdestilliert (25 °C,  $p = 0.03$  mbar). Es werden 222 mg (68 %) **11a** als farblose Flüssigkeit erhalten.

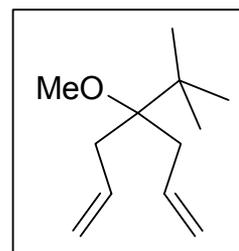
**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.94 (dddd, 2 H,  $J = 17.3, 10.3, 7.2, 7.2$ ,  $CH=CH_2$ ), 5.04 (ddd, 2 H,  $J = 10.3, 3.5, 1.5$ ,  $CHH=CH$ ), 5.10 (dm, 2 H,  $J = 17.3$ ,  $CHH=CH$ ), 3.32 (s, 3 H,  $OCH_3$ ), 2.44 (ddd, 4 H,  $J = 7.0, 3.5, 1.5$ ,  $CHH-CH=CH_2$ ), 0.96 (s, 9 H,  $tBu$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 136.4 (1,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 116.1 (2,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 81.3 (0,  $\text{COMe}$ ), 51.6 (3,  $\text{OCH}_3$ ), 39.7 (0,  $\text{CMe}_3$ ), 38.0 (2,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 27.1 (3,  $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2961 (s), 1630 (w), 1083 (m), 909 (m).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 167 ( $\text{M}^+ - \text{Me}$ , <5), 143 (35), 126 (25), 110 (100), 92 (90), 74 (80), 68 (75).

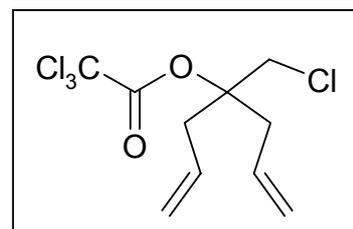
**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ : C: 79.1 %, H: 12.2 %, gefunden: C: 78.9 %, H: 12.2 %.



### **Synthese von 4-(Chlormethyl)-4-(trichlor-acetyl)-hepta-1,6-dien (11b)**

2.88 g (18 mmol) 4-Chlormethyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1m**) werden nach AAV 2 in 30 ml DCM gelöst und mit 2.0 ml (25 mmol) Pyridin und 2.5 ml (25 mmol) Trichloressigsäurechlorid versetzt. Nach Chromatographie CHX / MTBE 10 : 1) werden 4.14 g (75 %) 4-(Chlormethyl)-4-(trichlor-acetyl)-hepta-1,6-dien als gelbes Öl erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.73 (ddd, 2 H,  $J = 17.2, 10.0, 7.2$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.23 (dm, 2 H,  $J = 17.2$ ,  $\text{CHH}=\text{CH}$ ), 5.22 (dm, 2 H,  $J = 10.0$ ,  $\text{CHH}=\text{CH}$ ), 3.86 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.75 (dd, 4 H,  $J = 7.2, 2.2$ ,  $\text{CHH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 159.8 (0,  $\text{C}=\text{O}$ ), 130.1 (1,  $\text{HC}=\text{CH}_2$ ), 120.9 (2,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 88.9 (0,  $\text{CCl}_3$ ), 45.1 (2,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 37.4 (2,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), kein Signal für  $\text{C}(\text{all})_2$ .

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1760 (s), 1438 (w), 1241 (s).

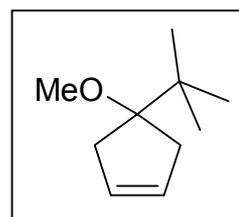
**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 305 ( $\text{M}^+ - 1$ , <5), 143 (50), 117 (45), 107 (100), 91 (60), 79 (50).

## 4.8 RCM geschützter Diallylcarbinole mit dem G1

### Synthese von 4-Methoxy-4-tert-butyl-cyclopenten (12a)

106 mg (0.6 mmol) 4-Methoxy-tert-butyl-hepta-1,6-dien (**11a**) werden nach AAV 4 in 1.7 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 23 mg G1 versetzt. Nach 10 h Reaktionszeit und anschließender Kugelrohrdestillation (50 °C, p = 0.04 mbar) werden 60 mg (71 %) **12a** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.64 (s, 2 H, CH=CH), 3.02 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.49 (d, 2 H, J = 17.0, CHH-CH=), 2.22 (d, 2 H, J = 17.0, CHH-CH=), 0.89 (s, 9 H, tBu).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 129.3 (1, HC=CH), 89.7 (0, COMe), 50.1 (3, OCH<sub>3</sub>), 37.3 (0, CMe<sub>3</sub>), 37.1 (2, CH<sub>2</sub>CH=), 25.5 (3, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2955 (s), 2930 (s), 1196 (m), 1092 (s).

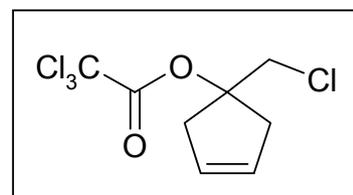
**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 123 (M<sup>+</sup>-OMe, 82), 97 (100), 67 (98), 57 (50), 92 (90), 74 (80), 68 (75).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O: C: 77.9 %, H: 11.8 %, gefunden: C: 77.8 %, H: 11.7 %.

### Synthese von (Chlormethyl)-(trichlor-acetyl)-cyclopent-3-en (12b)

306 mg (1.0 mmol) 4-(Chlormethyl)-4-(trichlor-acetyl)-hepta-1,6-dien (**11b**) werden nach AAV 4 in 10 ml Toluol gelöst und mit 43 mg (5 mol%) G1. Nach Chromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 261 mg (94 %) (Chlormethyl)-(trichlor-acetyl)-cyclopent-3-en als hellgelbe Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.68 (s, 2 H, CH=CH), 4.01 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Cl), 2.88 (d, 2 H, J = 15.8, CH<sub>2</sub>-CH=), 2.82 (d, 2 H, J = 15.8, CH<sub>2</sub>-CH=).



**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 160.7 (0, C=O), 127.6 (1, HC=), 93.3 (0, CCl<sub>3</sub>), 47.3 (2, CH<sub>2</sub>Cl), 42.6 (2, CH<sub>2</sub>CH=), kein Signal für CCH<sub>2</sub>Cl.

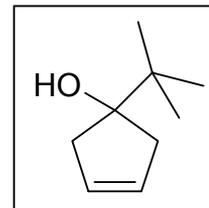
**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1765 (s), 1428 (w), 1225 (s), 820 (m).

**GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 278 (M<sup>+</sup>, <5), 125 (10), 115 (40), 79 (100).

## 4.9 Synthese von Cyclopentenolen via RCM mit dem G1 in HSiCl<sub>3</sub>

### Synthese von *tert*-Butyl-cyclopent-3-enol (**2a**)

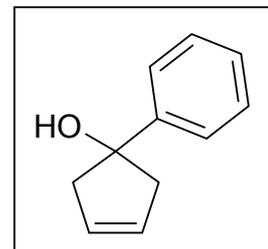
Nach AAV 5 werden 50 mg (0.30 mmol) **1a** in 0.58 ml (24 eq.) HSiCl<sub>3</sub> gelöst. In zwei Portionen werden 13 mg (5 mol%) G 1 zugegeben. Nach 2 h Reaktionszeit und Säulenchromatographie (CHX / MTBE 10 : 1) werden 34 mg (82 %) **2a** als farblose Flüssigkeit erhalten. Analytik: s. Kapitel 4.6.



### Synthese von Phenyl-cyclopent-3-enol (**2g**)

Nach AAV 5 werden 122 mg (0.65 mmol) **1g** in 1.57 ml (24 eq.) HSiCl<sub>3</sub> gelöst. In zwei Portionen werden 27 mg (5 mol%) G 1 zugegeben. Nach 1 h Reaktionszeit und Säulenchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 64 mg (61 %) **2g** als farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.48 (d, 2 H, *J* = 7.0, Ph), 7.33 (t, 2 H, *J* = 7.0, Ph), 7.23 (m, 1 H, Ph), 5.81 (s, 2 H, CH=CH), 2.94 (d, 2 H, *J* = 17.0, CHH-CH=), 2.73 (d, 2 H, *J* = 17.0, CHH-CH=), 1.90 (br s, 1 H, OH).

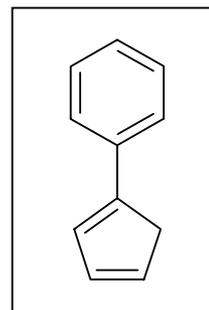


<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 128.5, 128.2, 126.8, 124.9 (1, HC=CH, Ph), 84.0 (0, COH), 50.2 (2, CH<sub>2</sub>CH=).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[144]</sup>.

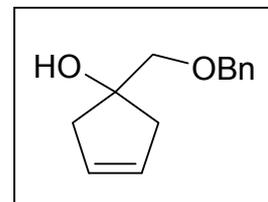
Als Nebenprodukt wird Phenylcyclopentadien (**15**) erhalten, welches nicht isoliert wurde. Aus diesem Grund werden nur ausgewählte NMR-Signale für **15** angegeben, diese entsprechen den Literaturangaben<sup>[67]</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6.88 (dd, 1 H, *J* = 2.0, 1.2, cp), 6.58 (ddd, 1 H, *J* = 5.3, 2.0, 1.5, cp), 6.43 (ddm, 1 H, *J* = 5.3, 1.2, cp), 3.37 (dd, 2 H, *J* = 2.8, 1.5, CH<sub>2</sub>).



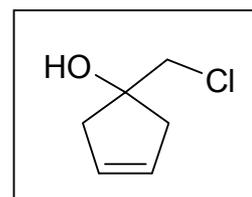
**Synthese von (Benzyloxymethyl)-cyclopent-3-enol (2j)**

Nach AAV 5 werden 150 mg (0.65 mmol) **1j** in 1.57 ml (24 eq.)  $\text{HSiCl}_3$  gelöst. In zwei Portionen werden 27 mg (5 mol%) **G 1** zugegeben. Nach 2 h Reaktionszeit und Chromatographie (CHX / MTBE 10 : 1) werden 97 mg (73 %) **2j** als farblose Flüssigkeit erhalten. Analytik: s. Kapitel 4.6.

**Synthese von 4-Chlormethyl-cyclopenten-4-ol (2m)**

Nach AAV 5 werden 200 mg (1.24 mmol) 4-Chlormethyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1m**) in 3.0 ml (24 eq.)  $\text{HSiCl}_3$  gelöst. In zwei Portionen werden 48 mg (5 mol%) **G 1** zugegeben. Nach 2.5 h Reaktionszeit und Säulenchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 129 mg (78 %) **2m** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.67 (s, 2 H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.67 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.55 (d, 2 H,  $J = 16.2$ ,  $\text{CHH}-\text{CH}=\text{}$ ), 2.47 (d, 2 H,  $J = 16.2$ ,  $\text{CHH}-\text{CH}=\text{}$ ), 2.36 (s, 1 H,  $\text{OH}$ ).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 128.2 (1,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 80.6 (0,  $\text{COH}$ ), 53.9 (2,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 45.1 (2,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2963 (s), 2931 (m), 1433 (w), 1220 (m).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 132 ( $\text{M}^+$ , 10), 115 (70), 106 (14), 97 (30), 83 (95), 79 (85), 55 (100).

**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_9\text{OCl}$ : C: 54.4 %, H: 6.8 %, gefunden: C: 54.3 %, H: 7.3 %.

**Versuchte Synthese von 4-Chlormethyl-cyclopenten-4-ol (2m) in verdünnter  $\text{HSiCl}_3$ -Lösung**

Es werden 50 mg (0.31 mmol) 4-Chlormethyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1m**) in 0.31 ml (10 eq.)  $\text{HSiCl}_3$  und 6.2 ml DCM gelöst. Anschließend werden 13 mg (5 mol%) **G 1** zugegeben. Nach 2.5 h Reaktionszeit bei rt wird das Reaktionsgemisch NMR-

spektroskopisch untersucht. Es ist ein Umsatz von 7 % zu **2m** zu verzeichnen, welches das einzige Produkt darstellt.

### Versuchte Synthese von 4-Chlormethyl-cyclopenten-4-ol (**2m**) in Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>

Es werden 200 mg (1.24 mmol) 4-Chlormethyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1m**) in 3.0 ml (20 eq.) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> gelöst. Nach Zugabe von 48 mg (5 mol%) G 1 wird das Gemisch 3 h bei rt gerührt und anschließend 14 h zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird NMR-spektroskopisch untersucht. Es ist kein Umsatz des Startmaterials zu verzeichnen.

### Versuchte Synthese von 4-Chlormethyl-cyclopenten-4-ol (**2m**) in DCM

Es werden 50 mg (0.31 mmol) 4-Chlormethyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1m**) in 6.2 ml DCM gelöst. Anschließend werden 13 mg (5 mol%) G 1 zugegeben. Nach 2.5 h Reaktionszeit bei rt wird das Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht. Es ist kein Umsatz des Startmaterials zu verzeichnen.

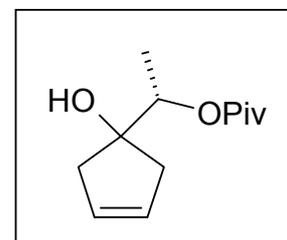
### Synthese von S-(1-Pivaloyl-ethyl)-cyclopent-3-enol (**2n**)

Nach AAV 5 werden 240 mg (1.00 mmol) **1n** in 2.4 ml (24 eq.) HSiCl<sub>3</sub> gelöst. In zwei Portionen werden 42 mg (5 mol%) G 1 zugegeben. Nach 2 h Reaktionszeit und Säulenchromatographie (CHX / MTBE 15 : 1) werden 167 mg (82 %) **2n** als farblose Flüssigkeit erhalten. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: -2.8° (c = 1.9, DCM, 20 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 5.65 (s, 2 H, CH=CH), 4.89 (q, 1 H, *J* = 6.3, CHOPiv), 2.51 (d, 1 H, *J* = 16.7, CHH-CH=), 2.45 (d, 1 H, *J* = 16.7, CHH-CH=), 2.29 (d, 1 H, *J* = 16.7, CHH-CH=), 2.28 (d, 1 H, *J* = 16.7, CHH-CH=), 1.89 (s, 1 H, OH), 1.22 (t, 3 H, *J* = 6.3, HCCH<sub>3</sub>), 1.18 (s, 9 H, O<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 177.7 (0, C=O), 128.2, 128.1 (1, HC=), 82.4 (0, COH), 75.2 (1, CHOPiv), 45.2, 43.6 (2, CH<sub>2</sub>CH=), 38.8 (0, O<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.1 (3, O<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14.8 (3, HCCH<sub>3</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3468 (br w), 2974 (m), 1728 (s), 1286 (m), 1167 (s).



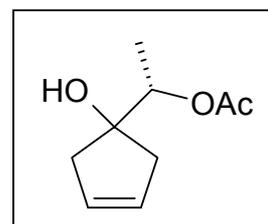
**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 212 ( $M^+$ , <5), 85 (35), 57 (100).

**Elementaranalyse** berechnet für  $C_{12}H_{20}O_3$ : C: 68.0 %, H: 9.5 %, gefunden: C: 67.9 %, H: 9.8 %.

### Synthese von S-(1-Acetyl-ethyl)-cyclopent-3-enol (2o)

Nach AAV 5 werden 198 mg (1.00 mmol) **1o** in 2.4 ml (24 eq.)  $HSiCl_3$  gelöst. In zwei Portionen werden 42 mg (5 mol%) G 1 zugegeben. Nach 2 h Reaktionszeit und Säulenchromatographie (CHX / MTBE 10 : 1) werden 118 mg (69 %) **2o** als farblose Flüssigkeit erhalten.  $[\alpha]_D$ :  $-11.1^\circ$  ( $c = 1.2$ , DCM,  $21^\circ C$ ).

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.64 (s, 2 H,  $CH=CH$ ), 4.91 (q, 1 H,  $J = 6.3$ ,  $CHOAc$ ), 2.48 (d, 1 H,  $J = 17.0$ ,  $CHH-CH=$ ), 2.44 (d, 1 H,  $J = 17.0$ ,  $CHH-CH=$ ), 2.30 (d, 1 H,  $J = 17.0$ ,  $CHH-CH=$ ), 2.26 (d, 1 H,  $J = 17.0$ ,  $CHH-CH=$ ), 2.04 (s, 3 H,  $O_2CCH_3$ ), 1.82 (s, 1 H,  $OH$ ), 1.22 (t, 3 H,  $J = 6.3$ ,  $HCCH_3$ ).



**$^{13}C$ -NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 170.4 (0,  $C=O$ ), 128.2, 128.1 (1,  $HC=$ ), 82.2 (0,  $COH$ ), 75.7 (1,  $CHOAc$ ), 45.3, 43.5 (2,  $CH_2CH=$ ), 21.2 (3,  $O_2CCH_3$ ), 14.9 (3,  $HCCH_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3468 (br m), 2939 (w), 1734 (s), 1373 (s), 1248 (s), 1048 (s).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 171 ( $M^+ + 1$ , 10), 95 (85), 92 (80), 83 (100), 67 (60), 55 (60).

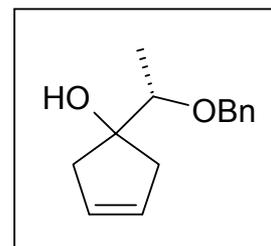
**Elementaranalyse** berechnet für  $C_9H_{14}O_3$ : C: 63.5 %, H: 8.3 %, gefunden: C: 63.6 %, H: 8.3 %.

### Synthese von S-(1-Benzoyloxy-ethyl)-cyclopent-3-enol (2p)

Nach AAV 5 werden 160 mg (0.65 mmol) **1p** in 1.6 ml (24 eq.)  $HSiCl_3$  gelöst. In zwei Portionen werden 27 mg (5 mol%) G 1 zugegeben. Nach 2.5 h Reaktionszeit und Säulenchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 82 mg (58 %) **2p** als farblose Flüssigkeit erhalten.  $[\alpha]_D$ :  $+36.8^\circ$  ( $c = 1.3$ , DCM,  $22^\circ C$ )

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.33 (4 H, Ph), 7.28 (m, 1 H, Ph), 5.66 (s, 2 H,  $CH=CH$ ), 4.68 (d, 1 H,  $J = 11.6$ ,  $CHHPh$ ), 4.44 (d, 1 H,  $J = 11.6$ ,  $CHHPh$ ), 3.51 (q,

1 H,  $J = 6.2$ ,  $\text{CHMe}$ ), 2.49 (d, 1 H,  $J = 16.9$ ,  $\text{CHH-CH=}$ ), 2.48 (d, 1 H,  $J = 16.9$ ,  $\text{CHH-CH=}$ ), 2.42 (d, 1 H,  $J = 16.9$ ,  $\text{CHH-CH=}$ ), 2.25 (d, 1 H,  $J = 16.9$ ,  $\text{CHH-CH=}$ ), 1.57 (s, 1 H,  $\text{OH}$ ), 1.20 (t, 3 H,  $J = 6.2$ ,  $\text{HCCH}_3$ ).



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 138.5 (0, Ph), 128.5, 128.4, 128.4, 127.7, 127.7 (1,  $\text{HC=}$ , Ph), 80.1 (1,  $\text{COBn}$ ), 75.4 (0,  $\text{COH}$ ), 70.9 (2,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 45.4, 42.9 (2,  $\text{CH}_2\text{CH=}$ ), 13.9 (3,  $\text{HCCH}_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3449 (br w), 2928 (w), 1383 (w), 1094 (w), 908 (s).

**GC-MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 241 ( $\text{M}^+ + \text{Na}^+$ , 3), 219 ( $\text{M}^+ + \text{H}^+$ , 4), 201 (10), 91 (100), 58 (10).

**HR-MS** (FAB):  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2 + \text{H}^+$ : 219.1385, gefunden: 219.1385.

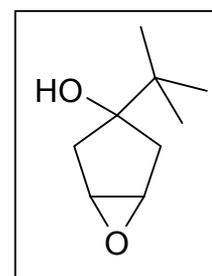
## 4.10 Epoxidierung der Cyclopentenole

### Synthese von 3-tert-Butyl-6-oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol (16a)

520 mg (3.7 mmol) **2a** werden nach AAV 6 in 50 ml DCM gelöst und mit 1.46 g (5.9 mmol) mCPBA (70 mass%) versetzt. Nach 6 h Reaktionszeit werden 556 mg (94 %) **16a** (*syn* : *anti* 20 :1) als farbloser Feststoff erhalten (mp. 42 °C). Das Rohprodukt ist nicht chromatographiestabil (Kieselgel), es muss aber nicht weiter aufgereinigt werden.

Analytische Daten für **syn-16a**:

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.56 (s, 2 H,  $\text{HCO}$ ), 2.78 (br s, 1 H,  $\text{OH}$ ), 1.91 (d, 2 H,  $J = 15.0$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (d, 2 H,  $J = 15.0$ ,  $\text{CH}_2$ ), 0.83 (s, 9 H,  $\text{tBu}$ ).



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 82.9 (0,  $\text{C-OH}$ ), 57.6 (1,  $\text{HCO}$ ), 36.3 (2,  $\text{CH}_2$ ), 35.5 (0,  $\text{CMe}_3$ ), 25.5 (3,  $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3527 (br m), 2961 (s), 1096 (s).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 157 ( $\text{M}^+$ , <5), 99 (75), 97(80), 71 (55), 57 (100).

Ausgewählte NMR-Signale für **anti-16a**:

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.49 (s, 2 H,  $\text{HCO}$ ), 2.02 (d, 2 H,  $J = 15.0$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.63 (d, 2 H,  $J = 15.0$ ,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 59.3 (1, HCO), 39.1 (2,  $\text{CH}_2$ ), 25.3 (3,  $\text{CH}_3$ ).

### Synthese von 3-tert-Butyl-6-oxa-bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol (16a) mit VO(acac) $_2$

480 mg (2.2 mmol) **2a** werden in 15 ml Toluol gelöst und mit 18 mg (2 mmol%) VO(acac) $_2$  und 400 mg (4.4 mmol)  $^t\text{BuOOH}$  (5.5 M in Decan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird zum Rückfluss erhitzt. Nach 5 h Reaktionszeit wird die Lösung auf gesättigte  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung gegossen. Die organische Phase wird im Anschluss zweimal mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung gewaschen, die vereinigten wässrigen Phasen werden dann mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird entfernt. Ein aufgenommenes NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt **16a** als alleiniges Reaktionsprodukt (*syn* : *anti* 20 :1). Da das Epoxid nicht chromatographiestabil (Kieselgel) ist, konnte keine erfolgreiche Isolierung vorgenommen werden.

### Synthese von 3-Hydroxy-6-oxa-bicyclo[3.1.0]hex-3-ylmethyl-2,2-dimethylpropanoat (16l)

1.26 g (6.4 mmol) **2l** werden nach AAV 6 in 150 ml DCM gelöst und mit 2.19 g (12.7 mmol) mCPBA (70 mass%) versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit werden 1.33 g (98 %) **16l** (*syn* : *anti* 5 :1) als gelbes Öl erhalten. Das Rohprodukt ist nicht chromatographiestabil (Kieselgel), es muss aber nicht weiter aufgereinigt werden.

Analytische Daten für **syn-16l**:

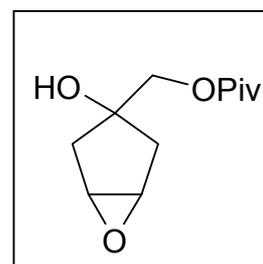
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.99 (s, 2 H,  $\text{H}_2\text{COPiv}$ ), 3.65 (s, 2 H, HCO), 2.87 (br s, 1 H, OH), 2.11 (d, 2 H,  $J = 15.0$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.94 (d, 2 H,  $J = 15.0$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.18 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 178.1 (0, C=O), 72.7 (0, C-OH), 67.3 (2,  $\text{CH}_2\text{OPiv}$ ), 57.3 (1, HCO), 38.8 (2,  $\text{CH}_2$ ), 38.3 (0,  $\text{CMe}_3$ ), 27.1 (3,  $\text{CH}_3$ ).

IR (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3532 (br w), 2977 (m), 1722 (s), 1557 (s), 826 (m).

Ausgewählte NMR-Signale für **anti-16l**:

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.00 (s, 2 H,  $\text{H}_2\text{COPiv}$ ), 3.47 (s, 2 H, HCO), 2.25 (d, 2 H,  $J = 15.0$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.88 (d, 2 H,  $J = 15.0$ ,  $\text{CH}_2$ ).



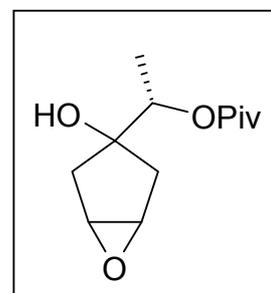
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 56.1 (1, HCO).

### Synthese von S-3-Hydroxy-6-oxa-bicyclo[3.1.0]hex-3-ylethyl-1-(-2,2-dimethylpropanoat) (16n)

3.29 g (15.6 mmol) **2n** werden nach AAV 6 in 100 ml DCM gelöst und mit 5.76 g (23.4 mmol) mCPBA (70 mass%) versetzt. Nach 15 h Reaktionszeit werden 2.88 g (81 %) **16n** (*syn* : *anti* 12 :1) als farbloses Öl erhalten. Das Rohprodukt ist nicht chromatographiestabil (Kieselgel), es muss aber nicht weiter aufgereinigt werden.

Analytische Daten für **syn-16n**:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.76 (dq, 1 H,  $J$  = 5.0, 1.4,  $\text{HCOPIv}$ ), 3.62 (s, 2 H, HCO), 2.78 (br s, 1 H, OH), 2.02 (d, 1 H,  $J$  = 14.8,  $\text{CH}_2$ ), 1.95 (d, 1 H,  $J$  = 14.8,  $\text{CH}_2$ ), 1.92 (d, 1 H,  $J$  = 14.8,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (d, 1 H,  $J$  = 14.8,  $\text{CH}_2$ ), 1.16 (d, 3 H,  $J$  = 1.4, Me), 1.15 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ).



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 177.2 (0, C=O), 78.9 (0, C-OH), 72.3 (1,  $\text{CHOPiv}$ ), 56.9 (1, HCO), 38.6 (2,  $\text{CH}_2$ ), 38.4 (0,  $\text{CMe}_3$ ), 37.4 (2,  $\text{CH}_2$ ), 26.8 (3,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 14.5 (3,  $\text{HCCH}_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3522 (br m), 2978 (s), 1722 (s), 1486 (m), 1282 (s), 1165 (s), 1048 (s), 826 (s).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 229 ( $\text{M}^+ + 1$ , 10), 130 (50), 115 (95), 99 (24), 88 (26), 57 (100).

Ausgewählte NMR-Signale für **anti-16n**:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.68 (dq, 1 H,  $J$  = 5.0, 1.5,  $\text{HCOPIv}$ ), 3.50 (s, 2 H, HCO).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 57.2 (1, HCO), 13.8 (3,  $\text{HCCH}_3$ ).

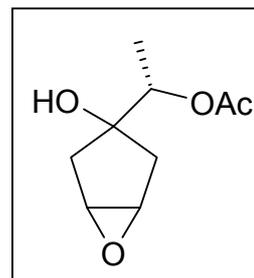
### Synthese von S-3-Hydroxy-6-oxa-bicyclo[3.1.0]hex-3-ylethyl-1-acetat (16o)

1.72 g (11.2 mmol) **2o** werden nach AAV 6 in 50 ml DCM gelöst und mit 4.40 g (17.8 mmol) mCPBA (70 mass%) versetzt. Nach 15 h Reaktionszeit werden 1.55 g (77 %) **16o** erhalten.

**16o** (*syn* : *anti* 13 :1) als farbloses Öl erhalten. Das Rohprodukt ist nicht chromatographiestabil (Kieselgel), es muss aber nicht weiter aufgereinigt werden.

Analytische Daten für **syn-16o**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 4.77 (q, 1 H, *J* = 6.2, HCOAc), 3.62 (s, 2 H, HCO), 2.82 (br s, 1 H, OH), 2.04 (d, 1 H, *J* = 14.8, CH<sub>2</sub>), 2.02 (s, 3 H, (O=C)CH<sub>3</sub>), 1.95 (d, 1 H, *J* = 15.0, CH<sub>2</sub>), 1.91 (d, 1 H, *J* = 14.8, CH<sub>2</sub>), 1.82 (d, 1 H, *J* = 15.0, CH<sub>2</sub>), 1.19 (d, 3 H, *J* = 6.2, HCCH<sub>3</sub>).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 170.4 (0, C=O), 79.0 (0, C-OH), 73.6 (1, CHOAc), 57.3 (1, HCO), 38.8, 38.2 (2, CH<sub>2</sub>), 21.2 (3, (O=C)CH<sub>3</sub>), 14.9 (3, HCCH<sub>3</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3522 (br w), 2962 (w), 1732 (s), 1373 (m), 1257 (s), 1056 (s), 830 (m).

**GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 187 (M<sup>+</sup>+1, 5), 125 (15), 108 (20), 99 (100), 88 (92), 70 (98), 61 (42), 55 (70).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>: C: 58.0 %, H: 7.6 %, gefunden: C: 57.6 %, H: 7.5 %.

Ausgewählte NMR-Signale für **anti-16o**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 4.73 (q, 1 H, *J* = 6.2, HCOAc), 3.51 (s, 2 H, HCO), 2.18 (d, 1 H, *J* = 15.8, CH<sub>2</sub>), 2.15 (d, 1 H, *J* = 15.2, CH<sub>2</sub>).

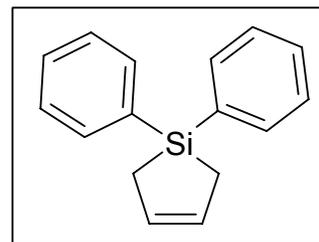
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 57.2 (1, HCO), 40.4, 38.6 (2, CH<sub>2</sub>), 14.1 (3, HCCH<sub>3</sub>).

## 4.11 RCM zu Heterocyclen

### Synthese von Diphenyl-silacyclopent-3-en (14a)

450 mg (1.7 mmol) **13a** werden nach AAV 4 in 10 ml Toluol gelöst und mit 58 mg (4 mol%) G2 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt kugelrohrdestilliert (*p* = 0.3 mbar, 120 °C). Es werden 280 mg (70 %) **14a** als farblose Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.62 (d, 4 H, *J* = 8.0, Ph), 7.45-7.40 (6 H, Ph), 6.09 (s, 2 H, HC=CH), 1.89 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>).



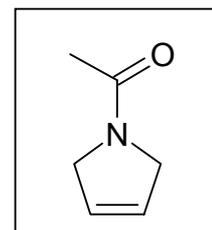
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 135.8 (O, Ph), 134.7, 131.0, 129.5, 127.9 (1, Ph, C=C), 16.8 (2, CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[65a]</sup>.

### Synthese von *N*-Acetyl-dihydropyrrol (19a)

600 mg (4.3 mmol) Diallyl-acetamid (**18a**) werden nach AAV 4 in 10 ml Toluol gelöst und mit 74 mg (2 mol%) G2 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei rt gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt kugelrohrdestilliert (*p* = 0.5 mbar, 80 °C). Es werden 423 mg (89 %) **19a** als farblose Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.82 (m, 1 H, HC=CH), 5.76 (m, 1 H, HC=CH), 4.30-4.21 (4 H, CH<sub>2</sub>), 2.08 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).



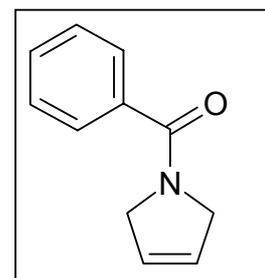
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 168.9 (O, C=O), 126.5, 125.0 (1, C=C), 54.0, 52.7 (2, CH<sub>2</sub>), 22.4 (3, CH<sub>3</sub>).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[145]</sup>.

### Synthese von *N*-Benzoyl-dihydropyrrol (19b) mit dem G1

205 mg (1.0 mmol) Diallyl-benzamid (**18b**) werden nach AAV 4 in 5 ml Toluol gelöst und mit 16 mg (2 mol%) G1 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei rt gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt kugelrohrdestilliert (*p* = 0.5 mbar, 120 °C). Es werden 149 mg (86 %) **19a** als farblose Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.42 (2 H, Ph), 7.28 (3 H, Ph), 5.79 (dm, 1 H, *J* = 10.0, HC=CH), 5.63 (dm, 1 H, *J* = 10.0, HC=CH), 4.35 (dm, 2 H, *J* = 11.5, CH<sub>2</sub>), 4.08 (dm, 2 H, *J* = 11.5, CH<sub>2</sub>).



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 169.8 (0, C=O), 136.8 (0, Ph), 129.7, 128.3, 126.7, 125.8, 125.1 (1, Ph, C=C), 55.7, 53.3 (2,  $\text{CH}_2$ ).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[146]</sup>.

### Synthese von *N*-Benzoyl-dihydropyrrol (19b) mit dem G2

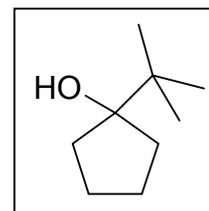
327 mg (1.6 mmol) Diallyl-benzamid (**18b**) werden nach AAV 4 in 5 ml Toluol gelöst und mit 28 mg (2 mol%) G2 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei rt gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt kugelrohrdestilliert ( $p = 0.5$  mbar,  $120$  °C). Es werden 241 mg (87 %) **19a** als farblose Flüssigkeit isoliert.

## 4.12 RCM-Hydrierungssequenz zu Cyclopentanol

### Synthese von *tert*-Butyl-cyclopentanol (20a)

589 mg (3.5 mmol) 4-*tert*-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) werden nach AAV 7 in 10 ml Toluol gelöst und mit 50 mg (1.7 mol%) **C** versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit werden 20 mg NaH (14 mol%, 60% in Paraffin) zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrierung erfolgt Kugelrohrdestillation ( $p = 0.3$  mbar, rt). Es werden 461 mg (92 %) **20a** als farblose Flüssigkeit isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.73 – 1.81 (4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.24 (br s, 1 H, OH), 0.94 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ).



$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 87.5 (0, C-OH), 36.5 (0,  $\text{CMe}_3$ ), 35.0 (2,  $\text{CH}_2$ ), 25.6 (3,  $\text{CH}_3$ ), 24.4 (2,  $\text{CH}_2$ ).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[147]</sup>.

**Synthese von *tert*-Butyl-cyclopentanol (20a) unter Einsatz von LiAlH<sub>4</sub>**

510 mg (3.0 mmol) 4-*tert*-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) werden analog AAV 7 in 10 ml Toluol gelöst und mit 40 mg (1.5 mol%) **C** versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit werden 15 mg LiAlH<sub>4</sub> (13 mol%) zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrierung wird ein NMR-Spektrum des Rohproduktes aufgenommen. Es wird ein Gemisch aus **20a** und dem entsprechenden Cyclopentenol **2a** (2 : 1) erhalten.

**Versuchte Synthese von *tert*-Butyl-cyclopentanol (20a) unter Einsatz von CaH<sub>2</sub>**

467 mg (2.8 mmol) 4-*tert*-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) werden analog AAV 7 in 10 ml Toluol gelöst und mit 40 mg (1.6 mol%) **C** versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit werden 15 mg CaH<sub>2</sub> (13 mol%) zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrierung wird ein NMR-Spektrum des Rohproduktes aufgenommen. Es wird ausschließlich das Metatheseprodukt **2a** detektiert.

**Versuchte Synthese von *tert*-Butyl-cyclopentanol (20a) unter Einsatz von NaBH<sub>4</sub>**

500 mg (3.0 mmol) 4-*tert*-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) werden analog AAV 7 in 10 ml Toluol gelöst und mit 50 mg (2.0 mol%) **C** versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit werden 10 mg CaH<sub>2</sub> (9 mol%) zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrierung wird ein NMR-Spektrum des Rohproduktes aufgenommen. Es wird ausschließlich das Metatheseprodukt **2a** detektiert.

**Versuchte Synthese von *tert*-Butyl-cyclopentanol (20a) ohne Einsatz eines Additivs**

566 mg (3.4 mmol) 4-*tert*-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) werden analog AAV 7 in 10 ml Toluol gelöst und mit 50 mg (1.7 mol%) **C** versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit werden Hydrierungsbedingungen angelegt. Anschließend wird ein NMR-Spektrum des

Rohproduktes aufgenommen. Es wird ausschließlich das Metatheseprodukt **2a** erhalten.

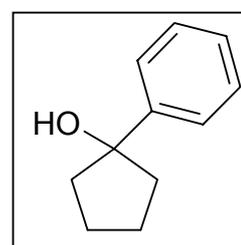
### Synthese von Phenylcyclopentanol (20g)

550 mg (2.9 mmol) 4-Phenyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1g**) werden nach AAV 7 in 10 ml Toluol gelöst und mit 50 mg (2.0 mol%) **C** versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit werden 20 mg NaH (17 mol%, 60% in Paraffin) zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrierung erfolgt Flashchromatographie (CHX / MTBE 15 : 1). Es werden 381 mg (81 %) **20g** als farblose Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.50 (d, 2 H, *J* = 8.0, Ph), 7.35 (t, 2 H, *J* = 8.0, Ph), 7.25 (m, 1 H, Ph), 2.05–1.80 (9 H, OH, CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 147.0 (0, Ph), 128.1, 126.7, 125.0 (1, Ph), 83.4 (0, C-OH), 41.7, 23.8 (2, CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[148]</sup>.



### Synthese von rac-1-(1-Ethyl-pentyl)-cyclopentanol (20h)

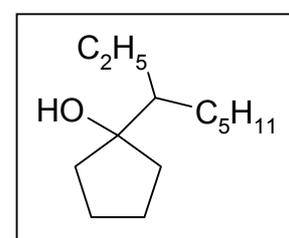
200 mg (1.2 mmol) 4-Allyl-5-ethyl-decen-4-ol (**1h**) werden nach AAV 7 in 5 ml Toluol gelöst und mit 15 mg (2.0 mol%) **C** versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit werden 15 mg NaH (42 mol%, 60% in Paraffin) zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrierung erfolgt Säulenchromatographie (CHX / MTBE 10 : 1). Es werden 140 mg (78 %) **20h** als farblose Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 1.76 (2 H), 1.62–1.50 (7 H), 1.40 (2 H), 1.30–1.15 (8 H), 1.16 (s, 1H, OH), 0.91 (t, 3 H, *J* = 7.3, CH<sub>3</sub>), 0.84 (t, 3 H, *J* = 6.9, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 86.2 (0, C-OH), 49.3 (1, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-CH-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 38.7, 38.7, 32.5, 30.6, 28.8, 23.8, 23.8, 23.6, 22.6 (2, CH<sub>2</sub>), 14.1, 13.4 (3, CH<sub>3</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3463 (br w), 2959 (s), 2872 (m), 1465 (w).

**GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 198 (M<sup>+</sup>, 1), 181 (1), 141 (11), 85 (100), 57 (18).

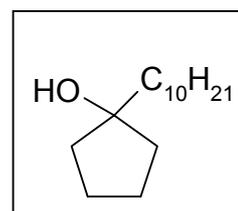


**HR-MS** (EI):  $m/z$ : berechnet für  $C_{13}H_{26}O$ : 198.1984, gefunden: 198.1984.

### Synthese von Decylcyclopentanol (20i)<sup>[149]</sup>

290 mg (1.2 mmol) 4-Allyl-tetradecen-4-ol (**1i**) werden nach AAV 7 in 10 ml Toluol gelöst und mit 20 mg (2.0 mol%) **C** versetzt. Nach 1.5 h Reaktionszeit werden 20 mg NaH (42 mol%, 60% in Paraffin) zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrierung erfolgt Kugelrohrdestillation (0.04 mbar, 85 °C). Es werden 189 mg (70 %) **20i** als farbloses Öl isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1.78 (2 H), 1.65–1.46 (7 H), 1.37 (2 H), 1.30–1.15 (15 H), 0.84 (d, 3 H,  $J = 7.0$ ,  $CH_3$ ). Das OH-Proton ist nicht erkennbar.



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 82.5 (0, C-OH), 41.5, 39.6, 31.9, 30.2, 29.6, 29.6, 29.3, 24.7, 23.8, 22.7 (2,  $CH_2$ ), 14.1 (3,  $CH_3$ ).

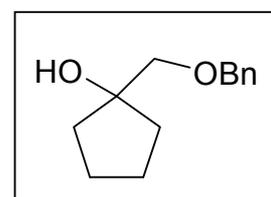
**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $cm^{-1}$ ] = 3374 (br w), 2918 (s), 2844 (m), 1465 (w).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 210 ( $M^+$ -OH, 5), 171 (20), 96 (35), 86 (40), 68 (100).

### Synthese von (Benzyloxymethyl)-cyclopentanol (20i)

400 mg (1.72 mmol) 4-(Benzyloxymethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1i**) werden nach AAV 7 in 10 ml Toluol gelöst und mit 40 mg (2.7 mol%) **C** versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit werden 19 mg NaH (28 mol%, 60% in Paraffin) zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrierung erfolgt Säulenchromatographie (Kieselgel, CHX / MTBE 10 : 1). Es werden 289 mg (81 %) **20i** als farblose Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.38-7.27 (5 H, Ph), 4.58 (s, 2 H,  $CH_2Ph$ ), 3.41 (s, 2 H,  $CH_2OBn$ ), 2.43 (br s, 1 H, OH), 1.82 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.71 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.62-1.51 (4 H,  $CH_2$ ).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 138.2 (0, Ph), 128.3, 127.6, 127.5 (1, Ph), 81.5 (0, C-OH), 77.1, 73.4 (2,  $CH_2O$ ), 37.2, 24.1 (2,  $CH_2$ ).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[150]</sup>.

### Versuchte Synthese von (Benzyloxymethyl)-cyclopentanol (20i) ohne Einsatz eines Additivs

400 mg (1.72 mmol) 4-(Benzyloxymethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1i**) werden analog AAV 7 in 10 ml Toluol gelöst und mit 40 mg (2.7 mol%) **C** versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit werden Hydrierungsbedingungen angelegt. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, CHX / MTBE 10 : 1) wird ausschließlich das Metatheseprodukt **2a** (311 mg, 89 %) erhalten.

### Synthese von (S)-(Benzyloxy-benzyl)cyclopentanol (20k)

400 mg (1.3 mmol) (S)-4-(Benzyloxy-benzyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1k**) werden nach AAV 7 in 10 ml Toluol gelöst und mit 23 mg (2.0 mol%) **C** versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit werden 20 mg NaH (38 mol%, 60% in Paraffin) zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrierung erfolgt Säulenchromatographie (Kieselgel, CHX / MTBE 10 : 1). Es werden 224 mg (61 %) **20k** als gelbe Flüssigkeit isoliert.

$[\alpha]_D^{20}$ : +65.5° (c = 2.0, DCM, 20 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.43–7.30 (10 H, Ph), 4.54 (d, 1 H, *J* = 11.7, CHH-Ph), 4.31 (s, 1 H, CH-OBn), 4.28 (d, 1 H, *J* = 11.7, CHH-Ph), 2.16 (s, 1 H, OH), 1.80–1.50 (8 H, CH<sub>2</sub>).

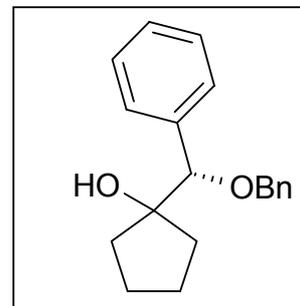
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 138.4, 138.2 (0, Ph),

128.4, 128.3 128.0, 127.8, 127.8, 127.6 (1, Ph), 86.2 (1, C-OBn), 84.2 (0, C-OH), 70.7 (2, CH<sub>2</sub>-Ph), 37.4, 35.7 (2, CH<sub>2</sub>-COH), 23.5 (2, CH<sub>2</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2961 (m), 2869 (m), 1495 (w), 1453 (m), 1066 (s).

**GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 282 (M<sup>+</sup>, <5), 198 (20), 107 (85), 91 (100), 79 (45), 77(25).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: C: 80.8 %, H: 7.8 %, gefunden: C: 80.4 %, H: 7.5 %.

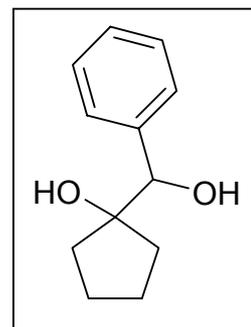


**Synthese von *rac*-(Hydroxybenzyl)-cyclopentanol (20c)**

571 mg (2.61 mmol) *rac*-4-(Hydroxybenzyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1c**) werden nach AAV 8 in 10 ml Toluol gelöst und mit 44 mg (2.0 mol%) **C** versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit werden 188 mg NaH (3 eq, 60% in Paraffin) zugesetzt. Im Anschluss an die Hydrierung erfolgt Säulenchromatographie (Kieselgel, CHX / MTBE 2 : 1). Es werden 403 mg (81 %) **20c** als farbloser Feststoff erhalten (mp. 75 °C).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.33-7.25 (5 H, Ph), 4.44 (s, 1 H, HC-OH), 3.71 (br s, 1 H, OH), 2.60 (br s, 1 H, OH), 1.75–1.64 (4 H, CH<sub>2</sub>), 1.50 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.24 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 141.0 (0, Ph), 127.8, 127.6, 127.3 (1, Ph), 84.7 (0, C-OH), 79.2 (1, HC-OH), 37.1, 35.3, 23.4, 23.3 (2, CH<sub>2</sub>).



Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[151]</sup>.

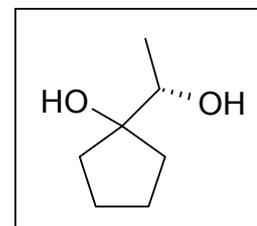
**Synthese von *S*-(1-Hydroxyethyl)-cyclopentanol (20f)**

531 mg (3.4 mmol) **1f** werden in 10 ml Toluol mit 44 mg (2 mol%) **C** analog AAV 8 zur Reaktion gebracht. Nach vollständigem Umsatz der RCM (1.5 h) werden 408 mg NaH (3 eq, 60% in Paraffin) zugeben und anschließend wird die Hydrierung vorgenommen. Nach Kugelrohrdestillation (40 °C, 0.4 mbar) werden 240 mg (55 %) **20f** als farblose Flüssigkeit erhalten.

[α]<sub>D</sub>: +2.3° (c = 1.5, DCM, 20 °C)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.66 (q, 1 H, J = 6.5, CH-OH), (s, 1 H, HC-OH), 2.25 (br s, 1 H, OH), 2.02 (br s, 1 H, OH), 1.80 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.67–1.58 (4 H, CH<sub>2</sub>), 1.51 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.17 (t, 3 H, J = 6.5, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 84.8 (0, C-OH), 73.5 (1, HC-OH), 38.2, 35.4, 24.3, 24.1 (2, CH<sub>2</sub>), 18.0 (3, CH<sub>3</sub>).



Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[152]</sup>.

#### 4.13 RCM-Hydrierungssequenz mit *in situ* erzeugtem Wasserstoff

##### Synthese von *rac*-(Hydroxybenzyl)-cyclopentanol (**20c**)<sup>[83]</sup>

210 mg (0.9 mmol) *rac*-4-(Hydroxybenzyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1c**) werden nach AAV 9 in 10 ml Toluol gelöst und mit 29 mg (3.6 mol%) **C** versetzt. Nach beendeter RCM werden 144 mg NaH (4 eq, 60% in Paraffin) zugesetzt. Das Gefäß wird verschlossen und nach 1 h Reaktionszeit werden 30 eq Wasser zugesetzt. Nach weiteren 16 h erfolgt die Aufarbeitung mit Flashchromatographie (Kieselgel, CHX / EtOAc 3 : 1). Es werden 140 mg (78 %) **20c** als farbloser Feststoff erhalten.

##### Versuchte Synthese von *S*-(1-Hydroxyethyl)-cyclopentanol (**20f**)

500 mg (3.3 mmol) **1f** werden in 12 ml Toluol mit 55 mg (2 mol%) **C** zur Reaktion gebracht. Nach vollständigem Umsatz der RCM (1.5 h) werden 208 mg NaH (1.6 eq, 60% in Paraffin) in zwei Portionen im Abstand von 15 min zugegeben. Nach 4 h Rühren bei rt wird ein NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aufgenommen. Diese zeigt ein Produktverhältnis von **20f** zum entsprechenden Cyclopentenol **2f** von 2 : 1.

##### Versuchte Synthese von *S*-(1-Hydroxyethyl)-cyclopentanol (**20f**) in Ethanol

650 mg (4.3 mmol) **1f** werden in 10 ml EtOH mit 60 mg (1.6 mol%) **C** zur Reaktion gebracht. Der Umsatz dieser heterogen-geführten RCM war auch durch eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 16 h nicht zu vervollständigen. In Intervallen von 15 min wurden dreimal 170 mg NaH (1 eq., 60% in Paraffin) zugeben, nach weiteren 15 min erfolgt die Hydrolyse. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt ausschließlich das RCM-Produkt **2f** und nicht umgesetztes Startmaterial. Es werden 397 mg (75 %) des Cyclopentenols **2f** isoliert.

##### Versuchte Synthese von *S*-(1-Hydroxyethyl)-cyclopentanol (**20f**) in 2-Propanol

650 mg (4.3 mmol) **1f** werden in 10 ml <sup>i</sup>PrOH mit 58 mg (1.6 mol%) **C** zur Reaktion gebracht. Nach vollständigem Umsatz der RCM (16 h) werden unter Rühren portionsweise 500 mg NaH (2.9 eq., 60% in Paraffin) zugeben. Nach 30 min Rühren wird hydrolysiert und aufgearbeitet. Man erhält 477 mg eines Gemisches aus dem RCM-Produkt **2f** und dem Zielprodukt **20f** mit einer Zusammensetzung von 3 : 1.

#### Synthese von S-(1-Hydroxyethyl)-cyclopentanol (**20f**)<sup>[83]</sup>

380 mg (2.5 mmol) **1f** werden in Toluol mit 51 mg (2.4 mol%) **C** analog AAV 9 zur Reaktion gebracht. Nach vollständigem Umsatz der RCM werden 400 mg NaH (4 eq, 60% in Paraffin) zugegeben. Nach 1 h Rühren bei rt werden 30 eq Wasser zugesetzt und weitere 16 h bei rt gerührt. Nach Kugelrohrdestillation (40 °C, 0.4 mbar) werden 240 mg (74 %) **20f** als farblose Flüssigkeit erhalten

### 4.14 RCM-Hydrierungssequenz zu Cyclohexanen

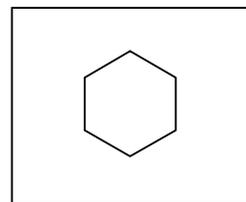
#### Synthese von Cyclohexan (**25a**)

200 mg (1.8 mmol) 1,7-Octadien (**24a**) werden in 0.4 ml Toluol gelöst und mit 30 mg (2.0 mol%) **C** versetzt. Nach 80 min Reaktionszeit werden 10 mg NaH (14 mol%, 60% in Paraffin) zugesetzt. Dieses Gemisch wird bei 30 °C für 16 h einem Wasserstoffdruck von 10 bar ausgesetzt. Ein im Anschluss aufgenommenes NMR-Spektrum zeigt ausschließlich Cyclohexan als Produkt dieser Reaktionssequenz.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 1.38 (s, 12 H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 26.9 (2, CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[153]</sup>.



## 4.15 RCM-Hydrierungssequenz zu Heterocyclen

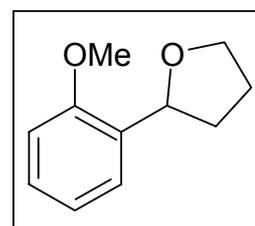
### Versuchte Synthese von Diphenyl-silacyclopentan

350 mg (1.3 mmol) **13a** werden in 10 ml Toluol mit 56 mg (5 mol%) **C** zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird 5 h zum Rückfluss erhitzt und anschließend mit 16 mg NaH (0.3 eq., 60% in Paraffin) zugeben. Dann wird für 16 h bei rt eine Wasserstoffatmosphäre angelegt. Ein NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt ausschließlich die Bildung des RCM-Produktes **14a**.

### Synthese von 2-(2-Methoxy-phenyl)-tetrahydrofuran (28a)

600 mg (3.0 mmol) **27a** werden in 10 ml Toluol mit 50 mg (2 mol%) **C** analog AAV 10 zur Reaktion gebracht. Nach vollständigem Umsatz der RCM (2.5 h) werden 30 mg NaH (25 mol%, 60% in Paraffin) zugeben und anschließend wird die Hydrierung vorgenommen. Nach Kugelrohrdestillation (140 °C, 0.2 mbar) werden 409 mg (74 %) **28a** als farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.43 (d, 1 H, *J* = 7.5, Ar), 7.23 (ddd, 1 H, *J* = 8.0, 7.5, 1.5, Ar), 6.96 (dd, 1 H, *J* = 7.5, 7.5, Ar), 6.86 (d, 1 H, *J* = 7.5, Ar), 5.18 (dd, 1 H, *J* = 7.0, 7.0, OCHAr), 4.11 (ddd, 1 H, *J* = 7.5, 6.7, 6.7, OCHH), 3.92 (ddd, 1 H, *J* = 7.5, 7.5, 7.5, OCHH), 3.83 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.38 (m, 1 H, CHH), 2.00-1.92 (2 H, CHH), 1.71 (m, 1 H, CHH).



<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 157.0 (0, COMe), 133.7 (0, Ar), 129.2, 127.0, 121.9, 111.5 (1, Ar), 77.3 (1, HC-Ar), 70.0 (2, OCH<sub>2</sub>), 56.7 (3, OCH<sub>3</sub>), 34.6, 27.4 (2, CH<sub>2</sub>).

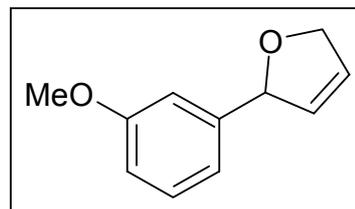
Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[154]</sup>.

### Versuchte Synthese von 2-(3-Methoxy-phenyl)-tetrahydrofuran (28b)

500 mg (2.4 mmol) **27b** werden in 10 ml Toluol mit 42 mg (2 mol%) **C** analog AAV 10 zur Reaktion gebracht. Nach vollständigem Umsatz der RCM (2.5 h) werden 12 mg

NaH (13 mol%, 60% in Paraffin) zugeben und anschließend wird die Hydrierung vorgenommen. Anhand des NMR-Spektrums des Rohproduktes wird ausschließlich das RCM-Produkt **29** identifiziert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.26 (dd, 1 H, *J* = 7.6, 7.6, Ar), 6.91-6.80 (3 H, Ar), 6.02 (d, 1 H, *J* = 4.7, CH), 5.88 (m, 1 H, CH), 5.76 (m, 1 H, CH), 4.87 (ddm, 1 H, *J* = 12.6, 6.0, OCHH), 4.76 (dm, 1 H, *J* = 12.6, OCHH), 3.79 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>).



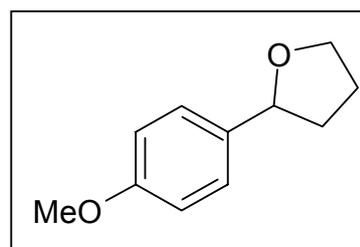
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 159.8 (0, COMe), 143.6 (0, Ar), 129.8, 129.4, 126.6, 118.5, 113.2, 111.7 (1, Ar, =CH), 87.7 (1, HC-Ar), 75.7 (2, OCH<sub>2</sub>), 55.1 (3, OCH<sub>3</sub>).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[44]</sup>.

### **Synthese von 2-(4-Methoxy-phenyl)-tetrahydrofuran (28c)**

993 mg (4.9 mmol) **27c** werden in 20 ml Toluol mit 103 mg (2 mol%) **C** analog AAV 10 zur Reaktion gebracht. Nach vollständigem Umsatz der RCM (1.5 h) werden 25 mg NaH (13 mol%, 60% in Paraffin) zugeben und anschließend wird die Hydrierung vorgenommen. Nach Kugelrohrdestillation (140 °C, 0.2 mbar) werden 772 mg (78 %) **28a** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.25 (d, 2 H, *J* = 8.5, Ar), 6.85 (d, 2 H, *J* = 8.5, Ar), 4.81 (dd, 1 H, *J* = 7.2, 7.2, OCHAr), 4.06 (dd, 1 H, *J* = 7.2, 7.2, OCHH), 3.88 (ddd, 1 H, *J* = 7.2, 6.0, 6.0, OCHH), 3.78 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.38 (dddd, 1 H, *J* = 12.3, 7.0, 6.0, 6.0, CHH), 2.03-1.94 (2 H, CHH), 1.71 (dddd, 1 H, *J* = 12.0, 7.5, 7.5, 7.5, CHH).

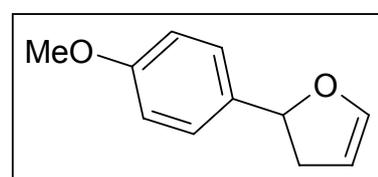


**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 158.7 (0, COMe), 135.2 (0, Ar), 126.9, 113.6 (1, Ar), 80.4 (1, HC-Ar), 68.4 (2, OCH<sub>2</sub>), 55.2 (3, OCH<sub>3</sub>), 34.4, 26.0 (2, CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[p]</sup>.

Daneben wird der Enolether **30** (5 %) gefunden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.28 (d, 2 H, *J* = 8.5, Ar), 6.85 (d, 2 H, *J* = 8.5, Ar), 6.40 (ddd, 1 H, *J* =

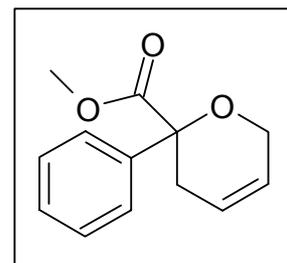


2.5, 2.5, 2.5, OCH=), 5.45 (dd, 1 H,  $J = 10.5, 8.5$ , OCHAr), 4.94 (ddd, 1 H,  $J = 2.5, 2.5, 2.5$ , =CHCH<sub>2</sub>), 3.72 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.01 (dddd, 1 H,  $J = 15.1, 10.5, 2.5, 2.5$ , CHH), 2.59 (dddd, 1 H,  $J = 15.1, 8.5, 2.5, 2.5$ , CHH).

### Versuchte Synthese von *rac*-2-Phenyl-tetrahydropyran-2-carbonsäuremethyl-ester (32)

500 mg (2.0 mmol) *rac*-2-Allyloxy-2-phenyl-pent-4-ensäuremethyl-ester (**31**) werden in 10 ml Toluol gelöst und mit 40 mg (2.3 mol%) G2 versetzt. Nach 2.5 h Reaktionszeit werden 160 mg NaH (2 eq, 60% in Paraffin) zugegeben. Anschließend wird dieses Reaktionsgemisch bei 30 °C und 30 bar Wasserstoffdruck für 16 h gerührt. Nach Kugelrohrdestillation (175 °C, 0.1 mbar) wird nur das Metathese-Produkt *rac*-2-Phenyl-3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carbonsäuremethylester (376 mg, 86 %) als farbloser Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7.59-7.51 (2 H, Ph), 7.39-7.27 (3 H, Ph), 5.90 (dm, 1 H,  $J = 10.3$ , =CH), 5.74 (dm, 1 H,  $J = 10.3$ , =CH), 4.52 (ddm, 1 H,  $J = 17.0, 2.5$ , OCHH), 4.28 (ddm, 1 H,  $J = 17.0, 2.5, 2.5$ , OCHH), 3.72 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.09 (dddd, 1 H,  $J = 17.0, 2.5, 2.5, 2.5$ , CHH), 2.59 (dddd, 1 H,  $J = 17.0, 2.5, 2.5, 2.5$ , CHH).



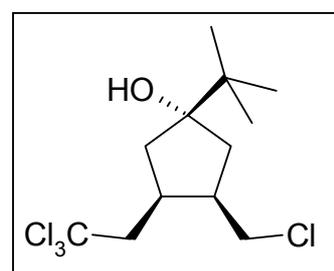
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 172.5 (0, C=O), 140.2 (0, Ar), 128.5, 128.0, 125.5, 125.1, 122.3, (1, Ar, =CH), 78.3 (0, C-Ph), 63.3 (2, OCH<sub>2</sub>), 52.2 (3, OCH<sub>3</sub>), 32.4 (2, CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[21]</sup>.

## 4.16 Radikalische Cyclisierung von Diallylcarbinolen mit $\text{CCl}_4$

### Synthese von 3-Chlormethyl-1-tert-butyl-4-(2,2,2-trichlorethyl)-cyclopentanol (33a)

100 mg (0.6 mmol) 4-tert-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) werden nach AAV 11 in 1.2 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit 25 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 10 h Reaktionszeit und anschließender Säulenchromatographie (CHX / MTBE 10 : 1) werden 146 mg (76 %) **33a** als schwach gelbe Flüssigkeit isoliert.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.64 (dd, 1 H,  $J = 11.0, 4.5$ ,  $\text{HCHCl}$ ), 3.49 (dd, 1 H,  $J = 11.0, 7.3$ ,  $\text{HCHCl}$ ), 3.01 (dd, 1 H,  $J = 14.3, 4.9$ ,  $\text{HCHCCl}_3$ ), 2.96 (m, 1 H,

$\text{CHCH}_2\text{CCl}_3$ ), 2.79 (m, 1 H,  $\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ), 2.74 (dd, 1 H,  $J = 14.3, 6.3$ ,  $\text{HCHCCl}_3$ ), 1.98 (dd, 1 H,  $J = 14.3, 6.3$ ,  $\text{H}_5$ ), 1.83 (ddd, 1 H,  $J = 11.3, 6.5, 1.5$ ,  $\text{H}_2$ ), 1.80 (dm, 1 H,  $J = 11.3$ ,  $\text{H}_2'$ ), 1.73 (ddd, 1 H,  $J = 14.3, 8.4, 2.0$ ,  $\text{H}_5'$ ), 1.39 (s, 1 H,  $\text{OH}$ ), 0.96 (s, 9 H,  $^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 99.8 (0,  $\text{CCl}_3$ ), 85.6 (0,  $\text{COH}$ ), 54.9 (2,  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ ), 47.2 (2,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 41.5 (2,  $\text{C}_5$ ), 41.2 (1,  $\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ), 38.6 (2,  $\text{C}_2$ ), 38.0 (1,  $\text{CHCH}_2\text{CCl}_3$ ), 36.5 (0,  $\text{CMe}_3$ ), 25.6 (3,  $\text{CH}_3$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3480 (br w), 2964 (m), 1477 (w), 1370 (m), 1069 (w), 780 (m), 705 (m).

**GC-MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 305 ( $\text{M}^+\text{-OH}$ , <5), 265 (25), 227 (70), 191 (30), 127 (50), 91 (55), 57 (100).

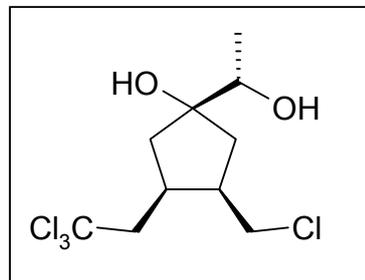
**Elementaranalyse** berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O Cl}_4$ : C: 44.8 %, H: 6.3 %, gefunden: C: 44.9 %, H: 6.4 %.

### Synthese von 3-Chlormethyl-1-(1-hydroxyethyl)-4-(2,2,2-trichlorethyl)-cyclopentanol (33f)

200 mg (1.3 mmol) S-4-(1-Hydroxyethyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1f**) werden nach AAV 11 in 2.6 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit 53 mg **1** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit wird das

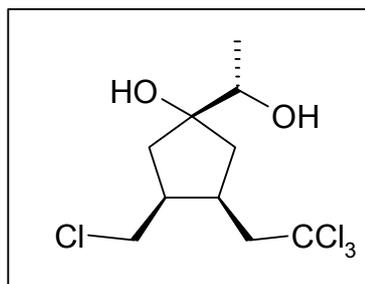
Rohprodukt chromatographiert (Cyclohexan / MTBE 20:1), und es werden 310 mg (78 %) eines Isomergemisches als gelbes Öl isoliert, in welchem die *all-syn*-Isomere (1 : 1) von **33f** in einem Verhältnis von 6 : 1 bevorzugt sind.

**<sup>1</sup>H-NMR für 33f-1** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.74 (q, 1 H, *J* = 6.4, CH<sub>3</sub>CH), 3.64 (dd, 1 H, *J* = 11.2, 4.4, HCHCl), 3.54 (dd, 1 H, *J* = 11.2, 6.9, HCHCl), 3.02 (dd, 1 H, *J* = 14.3, 4.7, HCHCCl<sub>3</sub>), 2.99 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 2.84 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>Cl), 2.77 (dd, 1 H, *J* = 14.3, 7.0, HCHCCl<sub>3</sub>), 2.11 (ddd, 1 H, *J* = 13.1, 6.7, 1.7, H<sub>5</sub>), 1.95 (s, 1 H, OH), 1.86 (ddd, 1 H, *J* = 14.5, 8.2, 1.8, H<sub>2</sub>), 1.77 (dd, 1 H, *J* = 14.5, 6.0, H<sub>2</sub>'), 1.74 (d, 1 H, *J* = 13.1, H<sub>5</sub>'), 1.61 (s, 1 H, OH), 1.23 (d, 3 H, *J* = 6.4, CH<sub>3</sub>).



**<sup>13</sup>C-NMR für 33f-1** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 96.0 (0, CCl<sub>3</sub>), 82.4 (0, COH), 73.4 (1, COHCH<sub>3</sub>), 54.9 (2, CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 47.1 (2, CHCH<sub>2</sub>Cl), 44.9 (2, C<sub>5</sub>), 41.6 (1, CHCH<sub>2</sub>Cl), 39.2 (2, C<sub>2</sub>), 38.1 (1, CHCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 18.0 (3, CH<sub>3</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR für 33f-2** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.75 (q, 1 H, *J* = 6.5, CH<sub>3</sub>CH), 3.63 (dd, 1 H, *J* = 11.3, 4.5, HCHCl), 3.55 (dd, 1 H, *J* = 11.3, 6.5, HCHCl), 3.02 (dd, 1 H, *J* = 14.5, 4.7, HCHCCl<sub>3</sub>), 2.97 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 2.84 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>Cl), 2.77 (dd, 1 H, *J* = 14.5, 6.8, HCHCCl<sub>3</sub>), 1.99 (ddd, 1 H, *J* = 14.5, 6.5, 1.7, H<sub>5</sub>), 1.94 (ddd, 1 H, *J* = 11.6, 6.4, 1.5, H<sub>2</sub>), 1.93 (s, 1 H, OH), 1.77 (dd, 1 H, *J* = 11.6, 6.3, H<sub>2</sub>'), 1.68 (dd, 1 H, *J* = 14.5, 2.7, H<sub>5</sub>'), 1.40 (s, 1 H, OH), 1.22 (d, 3 H, *J* = 6.5, CH<sub>3</sub>).



**<sup>13</sup>C-NMR für 33f-2** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 92.0 (0, CCl<sub>3</sub>), 83.2 (0, COH), 73.4 (1, COHCH<sub>3</sub>), 55.0 (2, CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 47.1 (2, CHCH<sub>2</sub>Cl), 42.4 (2, C<sub>5</sub>), 41.8 (2, C<sub>2</sub>), 41.7 (1, CHCH<sub>2</sub>Cl), 38.3 (1, CHCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 18.3 (3, CH<sub>3</sub>).

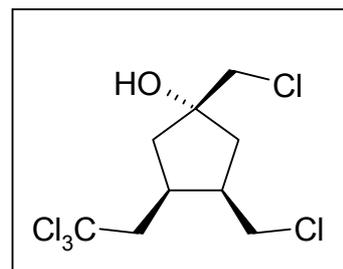
**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3423 (br m), 2932 (m), 1796 (w), 1090 (s).

### **Synthese von 1,3-Di-(chlormethyl)-4-(2,2,2-trichlorethyl)-cyclopentanol (33m)**

250 mg (1.6 mmol) 4-Chlormethyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1m**) werden nach AAV 11 in 3.0 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 60 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit wird das Rohprodukt chromatographiert (CHX / MTBE 10 : 1), und es werden 269 mg (55

%) eines Isomerengemisches als gelbes Öl isoliert, in welchem **33m** das mit 5 : 1 deutlich bevorzugte Diastereomer ist.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.69 (d, 1 H, *J* = 11.0, HOCCHHCl), 3.64 (d, 1 H, *J* = 11.0, HOCCHHCl), 3.62 (dd, 1 H, *J* = 11.3, 4.5, HCHCl), 3.56 (dd, 1 H, *J* = 11.3, 7.0, HCHCl), 3.02 (dd, 1 H, *J* = 14.0, 4.6, HCHCCl<sub>3</sub>), 3.01 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 2.86 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>Cl), 2.76



(dd, 1 H, *J* = 14.0, 8.0, HCHCCl<sub>3</sub>), 2.26 (s, 1 H, OH), 2.14 (ddd, 1 H, *J* = 13.5, 6.5, 1.7, H5), 2.06 (ddd, 1 H, *J* = 14.4, 8.5, 1.8, H2), 1.90 (dd, 1 H, *J* = 14.4, 6.0, H2'), 2.14 (dd, 1 H, *J* = 13.5, 10.5, H5').

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 99.5 (0, CCl<sub>3</sub>), 79.7 (0, COH), 54.7 (2, CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 53.8 (2, COHCH<sub>2</sub>Cl), 46.8 (2, CHCH<sub>2</sub>Cl), 44.9 (2, C5), 41.8 (1, CHCH<sub>2</sub>Cl), 41.4 (2, C2), 38.3 (1, CHCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>).

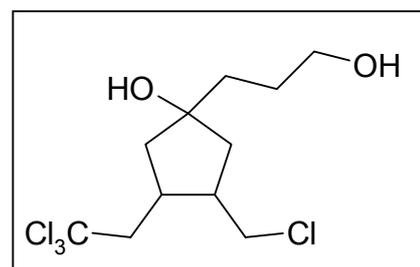
**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3439 (br w), 2927 (s), 2849 (w), 1432 (w), 757 (m).

**GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 297 (M<sup>+</sup>-OH, 3), 263 (34), 229 (100), 191 (38), 139 (50), 127 (83), 91 (69), 77 (44).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>OCl<sub>4</sub>: C: 34.4 %, H: 4.2 %, gefunden: C: 34.6 %, H: 4.4 %.

### Versuchte Synthese von 1-Hydroxypropyl-3-chlormethyl-4-(2,2,2-trichlorethyl)-cyclopentanol (33q)

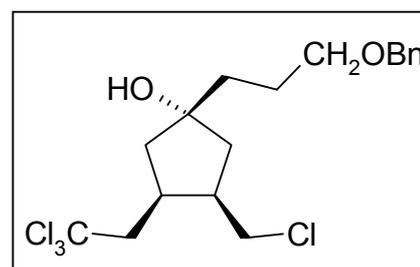
200 mg (1.0 mmol) 4-(3-Hydroxypropyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1q**) werden nach AAV 11 in 1.2 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 42 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit wird ein NMR-Spektrum des Rohprodukt vermessen. Hierbei konnte das gewünschte Produkt nicht identifiziert werden.



### Synthese von 1-Benzyloxypropyl-3-chlormethyl-4-(2,2,2-trichlorethyl)-cyclopentanol (33r)

190 mg (0.7 mmol) 4-(3-Benzyloxypropyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1r**) werden nach AAV 11 in 1.5 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 29 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit wird das Rohprodukt chromatographiert (CHX / MTBE 20 : 1), und es werden 217 mg (72 %) eines Isomerengemisches mit einem 4 : 1 Überschuss an **33r** als gelbe Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.34–7.27 (5 H, Ph), 4.51 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.63 (dd, 1 H, *J* = 11.1, 4.5, HCHCl), 3.53 (dd, 1 H, *J* = 11.1, 6.5, HCHCl), 3.52 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OBn), 3.02 (dd, 1 H, *J* = 14.6, 4.8, HCHCCl<sub>3</sub>), 2.95 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 2.80 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>Cl), 2.74 (dd, 1 H, *J* = 14.6, 6.9, HCHCCl<sub>3</sub>), 2.66 (s, 1 H, OH), 2.06 (ddd, 1 H, *J* = 13.1, 6.5, 1.8, H<sub>5</sub>), 1.98 (ddd, 1 H, *J* = 14.1, 8.3, 2.0, H<sub>2</sub>), 1.77–1.71 (5 H, H<sub>2</sub>', CH<sub>2</sub>COH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OBn), 1.62 (m, 1 H, H<sub>5</sub>').



**<sup>13</sup>C-NMR für 4c** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 137.9 (0, Ph), 128.4, 127.7, 127.7 (1, Ph), 99.9 (0, CCl<sub>3</sub>), 79.6 (0, COH), 73.1 (2, CH<sub>2</sub>Ph), 70.8 (2, CH<sub>2</sub>OBn), 55.0 (2, CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 47.3 (2, CH<sub>2</sub>Cl), 46.8 (2, C<sub>5</sub>), 43.6 (2, C<sub>2</sub>), 41.5 (1, CHCH<sub>2</sub>Cl), 39.4 (2, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OBn), 38.0 (1, CHCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 25.4 (2, CH<sub>2</sub>COH).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3415 (br w), 2923 (m), 2855 (w), 1458 (w), 1242 (s), 1101 (m), 695 (s).

**GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 414 (M<sup>+</sup>, 25), 272 (40), 229 (72), 212 (60), 91 (100), 77 (40).

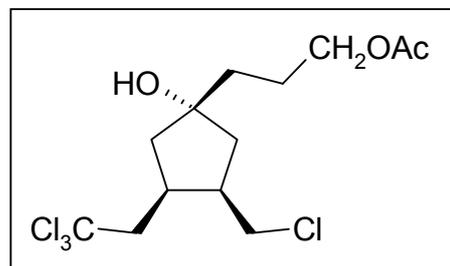
**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: C: 52.2 %, H: 5.8 %, gefunden: C: 52.3 %, H: 5.8 %.

### Synthese von 1-(3-Acetoxypropyl)-3-chlormethyl-4-(2,2,2-trichlorethyl)-cyclopentanol (33s)

300 mg (1.4 mmol) 4-(3-Acetoxypropyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1s**) werden nach AAV 11 in 2.8 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 57 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit

wird das Rohprodukt chromatographiert (CHX / MTBE 20 : 1), und es werden 366 mg (71 %) eines Isomerenmischtes als farblose Flüssigkeit isoliert, in welchem **33s** das mit 5:1 deutlich bevorzugte Diastereomer ist.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 4.06 (t, 2 H, *J* = 6.4, CH<sub>2</sub>OAc), 3.62 (dd, 1 H, *J* = 11.3, 4.5, HCHCl), 3.53 (dd, 1 H, *J* = 11.3, 6.5, HCHCl), 3.02 (dd, 1 H, *J* = 14.6, 4.5, HCHCCl<sub>3</sub>), 2.94 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 2.80 (m, 1 H, CHCH<sub>2</sub>Cl), 2.74 (dd, 1



H, *J* = 14.6, 7.0, HCHCCl<sub>3</sub>), 2.03 (ddd, 1 H, *J* = 13.1, 6.6, 1.6, H5), 2.02 (s, 3 H, Ac), 1.95 (ddd, 1 H, *J* = 14.3, 8.3, 2.0, H2), 1.76 (3 H, H2', CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 1.67–1.61 (4 H, H5', CH<sub>2</sub>COH, OH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 171.2 (0, C=O), 99.7 (0, CCl<sub>3</sub>), 79.9 (0, COH), 64.7 (2, CH<sub>2</sub>OAc), 54.9 (2, CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 47.1 (2, CH<sub>2</sub>Cl), 46.7 (2, C5), 43.2 (2, C2), 41.4 (1, CHCH<sub>2</sub>Cl), 38.0 (2, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 37.9 (1, CHCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>), 24.0 (2, CH<sub>2</sub>COH), 21.0 (3, CH<sub>3</sub>).

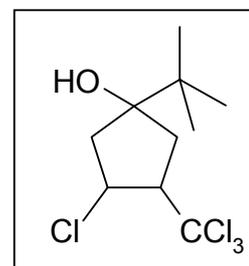
**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3464 (br w), 2953 (m), 1735 (s), 1242 (s), 1033 (m).

**GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 367 (M<sup>+</sup>+1, 5), 288 (40), 236 (60), 163 (75), 88 (100).

**Elementaranalyse** berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>: C: 42.7 %, H: 5.5 %, gefunden: C: 43.1 %, H: 5.7 %.

### Versuchte Synthese von 3-Chlor-1-*tert*-butyl-4-(2,2,2-trichlormethyl)-cyclopentanol (35)

100 mg (0.7 mmol) von 4-(*tert*-Butyl)-cyclopenten-4-ol (**2a**) werden analog AAV 11 in 1.4 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 30 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 10 h Reaktionszeit wird ein NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aufgenommen, anhand dessen kein Umsatz des Ausgangsmaterials festgestellt werden kann.

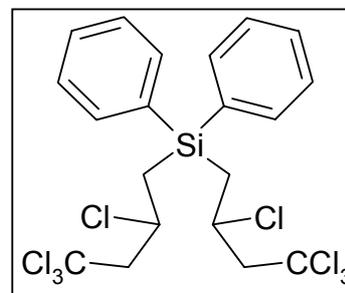


## 4.17 Radikalische Addition von $\text{CCl}_4$ an Diallylsilane

### Synthese von Diphenyl-di-(2,4,4,4-tetrachlorbutyl)-silan (37a)

320 mg (1.2 mmol) Diallyl-diphenyl-silan (**13a**) werden nach AAV 11 in 3.7 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit 50 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit wird das Rohprodukt chromatographiert (CHX / MTBE 10 : 1), und es werden 446 mg (65 %) eines Isomerengemisches als farbloses Öl isoliert, in welchem die *meso*-Form und das optisch aktive Diastereomer von **37a** in einem Verhältnis von 1 : 1 vorliegen. Die Isomere sind durch Chromatographie nicht zu trennen.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.70-7.50 (2x 4 H, Ph), 7.50-7.30 (2x 6 H, Ph), 4.41-4.32 (2x 2 H,  $\text{CHCl}$ ), 3.27 (dd, 2 H,  $J = 15.5, 6.0$ ,  $\text{HCHCCl}_3$ ), 3.19 (dd, 2 H,  $J = 15.7, 6.0$ ,  $\text{HCHCCl}_3$ ), 3.13 (dd, 2 H,  $J = 15.7, 5.5$ ,  $\text{HCHCCl}_3$ ), 3.12 (dd, 2 H,  $J = 15.5, 4.2$ ,  $\text{HCHCCl}_3$ ), 2.22-2.06 (2x 4 H,  $\text{SiCH}_2$ ).



$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 135.2, 135.0 (1, Ph), 133.0, 132.5 (0, Ph), 130.2, 130.1, 128.3, 128.1 (1, Ph), 96.5, 96.4 (0,  $\text{CCl}_3$ ), 64.5, 64.1 (2,  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ ), 55.4, 55.3 (1,  $\text{CHCl}$ ), 26.0, 25.9 (2,  $\text{SiCH}_2$ ).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3070 (w), 1428 (s), 1112 (s), 950 (w), 777(m).

### Synthese von Dimethyl-di-(2,4,4,4-tetrachlorbutyl)-silan (37b)

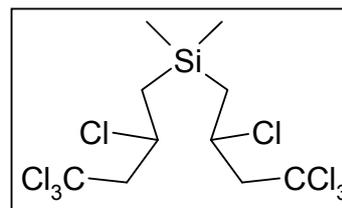
500 mg (3.6 mmol) Diallyl-dimethyl-silan (**13b**) werden nach AAV 11 in 6.9 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit 146 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit wird das Rohprodukt chromatographiert (CHX / MTBE 20 : 1), und es werden 912 mg (58 %) eines Isomerengemisches als farblose Flüssigkeit isoliert, in welchem die *meso*-Form und das optisch aktive Diastereomer von **37b** in einem Verhältnis von 1 : 1 vorliegen. Die Isomere sind durch Chromatographie nicht zu trennen.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.50-4.41 (2x 2 H,  $\text{CHCl}$ ), 3.34 (dd, 2 H,  $J = 15.6, 5.8$ ,  $\text{HCHCCl}_3$ ), 3.33 (dd, 2 H,  $J = 15.6, 5.8$ ,  $\text{HCHCCl}_3$ ), 3.13 (dd, 2 H,  $J = 15.6$ ,

4.8,  $\text{HCHCl}_3$ ), 3.12 (dd, 2 H,  $J = 15.6, 5.3$ ,  $\text{HCHCl}_3$ ), 1.56-1.41 (2x 4 H,  $\text{SiCH}_2$ ), 0.26 (s, 6 H,  $\text{SiMe}_2$ ), 0.24 (s, 3 H,  $\text{SiMe}$ ), 0.23 (s, 3 H,  $\text{SiMe}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 96.6, 96.6 (0,  $\text{CCl}_3$ ), 65.1, 65.0 (2,  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ ), 55.7, 55.5 (1,  $\text{CHCl}$ ), 28.2, 28.2 (2,  $\text{SiCH}_2$ ), -1.5, -1.8, -2.0 (3,  $\text{SiMe}$ ).

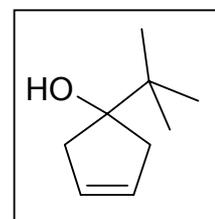
**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2952 (w), 1416 (w), 1257 (m), 951 (m), 847 (s).



## 4.18 RCM unter den Bedingungen der Radikalreaktion

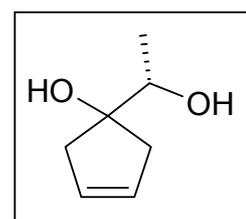
### Synthese von 4-(*tert*-Butyl)-cyclopenten-4-ol (2a) in $\text{CCl}_4$

120 mg (0.7 mmol) 4-(*tert*-Butyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) werden nach AAV 12 in 1.42 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit 30 mg (5 mol%) G2 versetzt. Nach 6 h Reaktionszeit und anschließender Flashchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 83 mg (83 %) **2a** als farblose Flüssigkeit erhalten.



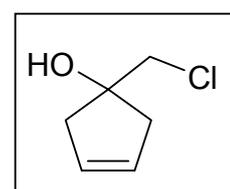
### Synthese von S-4-(1-Hydroxyethyl)-cyclopenten-4-ol (2f) in $\text{CCl}_4$

120 mg (0.8 mmol) S-4-(1-Hydroxyethyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1f**) werden nach AAV 12 in 1.54 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit 32 mg (5 mol%) G2 versetzt. Nach 8 h Reaktionszeit und anschließender Flashchromatographie (CHX / MTBE 5 : 1) werden 75 mg (76 %) **2f** als farblose Flüssigkeit erhalten.



### Synthese von 4-Chlormethyl-cyclopenten-4-ol (2m) in $\text{CCl}_4$

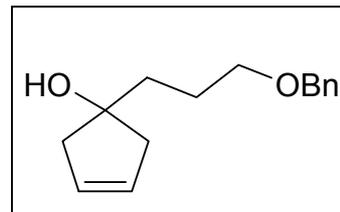
100 mg (0.6 mmol) 4-Chlormethyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1m**) werden nach AAV 12 in 1.24 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit 26 mg (5 mol%) G2 versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit und anschließender Kugelrohrdestillation (50°C, 0.2 mbar) werden 58 mg (71 %) **2m** als farblose Flüssigkeit erhalten.



**Synthese von 4-(3-Benzyloxypropyl)-cyclopenten-4-ol (2r) in CCl<sub>4</sub>**

94 mg (0.4 mmol) 4-(3-Benzyloxypropyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1r**) werden nach AAV 12 in 0.72 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 15 mg (5 mol%) G2 versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit und anschließender Flashchromatographie (CHX / MTBE 10 : 1) werden 59 mg (71 %) **2r** als farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.32 (4H, Ph), 7.26 (m, 1H, Ph), 5.67 (s, 2 H, CH=CH), 4.50 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Ph), 3.52 (2 H, CH<sub>2</sub>OBn), 2.44 (d, 2 H, J = 15.9, CHH-CH=), 2.36 (d, 2 H, J = 15.9, CHH-CH=), 1.71-1.80 (4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 1.61 (s, 1 H, OH).

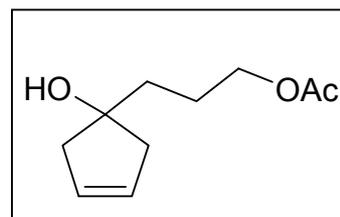


<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 138.2 (0, Ph), 133.8, 128.7, 128.4, 127.7, 127.6 (1, Ph, HC=), 80.1 (0, COH), 73.0, 70.8 (2, CH<sub>2</sub>O), 47.1 (2, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 38.3 (2, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 25.3 (2, OHCCH<sub>2</sub>).

**Synthese von 4-(3-Acetoxypropyl)-cyclopenten-4-ol (2s) in CCl<sub>4</sub>**

89 mg (0.4 mmol) 4-(3-Acetoxypropyl)-hepta-1,6-dien-4-ol (**1s**) werden nach AAV 12 in 0.84 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 18 mg (5 mol%) G2 versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit und anschließender Flashchromatographie (CHX / MTBE 10 : 1) werden 53 mg (68 %) **2s** als farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.67 (s, 2 H, CH=CH), 4.07 (t, 2 H, J = 6.0, CH<sub>2</sub>OAc), 2.43 (d, 2 H, J = 15.8, CHH-CH=), 2.35 (d, 2 H, J = 15.8, CHH-CH=), 2.02 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.81 (s, 1 H, OH), 1.75 (2 H, CH<sub>2</sub>COAc), 1.69 (2 H, CH<sub>2</sub>COH).



<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 171.2 (0, CO<sub>2</sub>Me), 128.6 (1, HC=CH), 80.9 (0, COH), 64.8 (2, CH<sub>2</sub>OAc), 50.1 (3, OCH<sub>3</sub>), 47.0 (2, CH<sub>2</sub>CH=), 37.2 (CH<sub>2</sub>COAc), 24.1 (CH<sub>2</sub>COH), 20.1 (3, CH<sub>3</sub>).

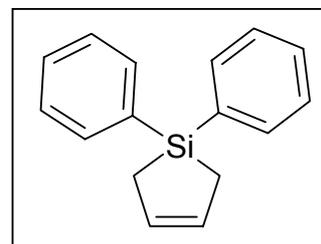
IR (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3460 (br w), 2913 (w), 1735 (s), 1237 (s).

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 185 (M<sup>+</sup>+1, 5), 124 (17), 106 (14), 95 (100), 91 (63), 82 (76).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>: C: 65.2 %, H: 8.7 %, gefunden: C: 64.8 %, H: 8.6 %.

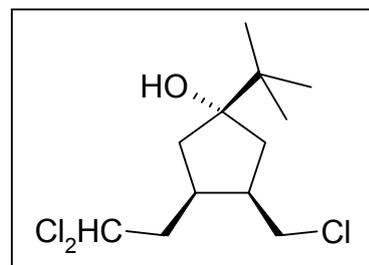
**Synthese von Diphenyl-silacyclopent-3-en (**14a**) in CCl<sub>4</sub>**

450 mg (1.7 mmol) **13a** werden nach AAV 12 in 3.4 ml CCl<sub>4</sub> gelöst und mit 73 mg (5 mol%) G2 versetzt. Nach 6 h Reaktionszeit und anschließender Flashchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 278 mg (70 %) **14a** als farblose Flüssigkeit erhalten.

**4.19 Verwendung weiterer Polyhylogenverbindungen zur ATRC****Synthese von 3-Chlormethyl-1-tert-butyl-4-(2,2-dichlorethyl)-cyclopentanol (**38a**)**

510 mg (3.0 mmol) 4-*tert*-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) werden analog AAV 11 in 7 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst und mit 125 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit und anschließender Säulenchromatographie (CHX / MTBE 10 : 1) werden 94 mg (11 %) des *all-syn*-Diastereomers **38a** als schwach gelbe Flüssigkeit isoliert. Zudem wurden 405 mg (81 %) des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.70 (dd, 1 H, *J* = 8.8, 4.5, HCCl<sub>2</sub>), 3.56 (dd, 1 H, *J* = 11.1, 5.5, HCHCl), 3.44 (dd, 1 H, *J* = 11.1, 7.0, HCHCl), 2.76-2.69 (2 H, H3, H4), 2.43 (ddd, 1 H, *J* = 14.1, 8.8, 4.5, CHHCHCl<sub>2</sub>), 2.18



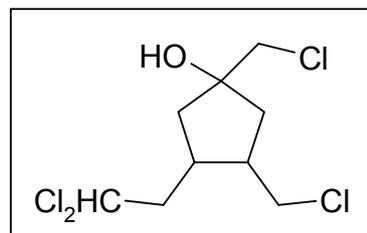
(ddd, 1 H, *J* = 14.1, 9.5, 4.5, CHHCHCl<sub>2</sub>), 1.86 (dd, 1 H, *J* = 14.5, 6.8, H5), 1.74 (ddd, 1 H, *J* = 14.5, 7.5, 1.5, H5'), 1.67 (ddd, 1 H, *J* = 13.2, 8.8, 1.5, H2'), 1.63 (dd, 1 H, *J* = 13.2, 9.8, H2), 1.39 (s, 1 H, OH), 0.95 (s, 9 H, <sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 86.0 (0, COH), 72.6 (1, CHCl<sub>2</sub>), 46.5 (2, CH<sub>2</sub>Cl), 44.2 (2, CH<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>), 41.5 (1, CHCH<sub>2</sub>Cl), 39.7 (2, C5), 39.0 (2, C2), 38.8 (1, CHCH<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>), 36.5 (0, CMe<sub>3</sub>), 25.6 (3, CH<sub>3</sub>).

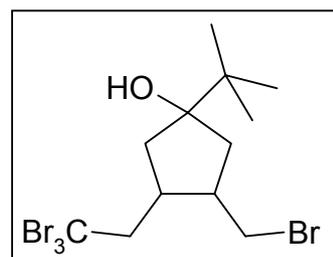
GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 219 (M<sup>+</sup>, 10), 157 (65), 139 (35), 129 (35), 121 (35), 93 (100).

**Synthese von 1,3-Di-(chlormethyl)-4-(2,2-dichlorethyl)-cyclopentanol (38m)**

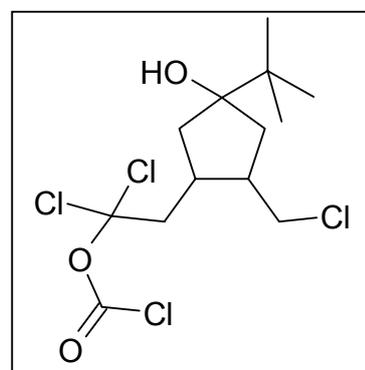
200 mg (1.2 mmol) 4-(Chlormethyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1m**) werden analog AAV 11 in 2 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst und mit 48 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit wird ein NMR-Spektrum des Rohproduktes vermessen. Es ist ein Umsatz von 7 % zum Zielprodukt **38m** zu verzeichnen, das übrige Startmaterial wurde nicht umgesetzt.

**Versuchte Synthese von 3-Brommethyl-1-tert-butyl-4-(2,2,2-tribromethyl)-cyclopentanol (39)**

200 mg (1.2 mmol) 4-tert-Butyl-hepta-1,6-dien-4-ol (**1a**) werden analog AAV 11 mit 8.0 g (20 eq)  $\text{CBr}_4$  und mit 20 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 10 h Reaktionszeit bei 85 °C wird ein NMR-Spektrum des Rohproduktes vermessen. Es ist kein Umsatz des Startmaterials zu verzeichnen. Lösungsmittelzusätze wie Toluol und 2-Propanol zeigten ein identisches Ergebnis.

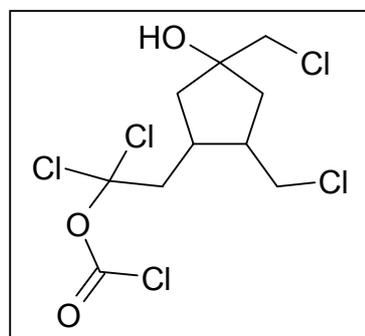
**Versuchte Synthese von Chloressigsäure-2-(4-tert-butyl-2-chlormethyl-4-hydroxy-cyclopentyl)-1,1-dichlorethylester (40a)**

200 mg (1.2 mmol) **1a** werden analog AAV 11 mit 1.6 ml (10 eq) Chlorameisen-säure-trichlormethylester und mit 48 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 15 h Reaktionszeit bei 85 °C wird ein NMR-Spektrum des Rohproduktes vermessen. Es ist hierbei äußerst unselektiver Umsatz des Startmaterials zu verzeichnen.



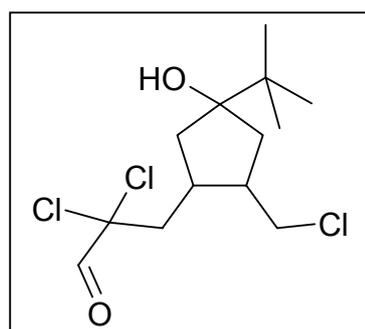
**Versuchte Synthese von Chloressigsäure-2-(2,4-bis-chlormethyl-4-hydroxy-cyclopentyl)-1,1-dichlorethylester (40m)**

150 mg (0.9 mmol) **1m** werden analog AAV 11 mit 1.3 ml (10 eq) Chlorameisen-säure-trichlormethylester und mit 37 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 10 h Reaktionszeit bei 85 °C wird ein NMR-Spektrum des Rohproduktes vermessen. Es ist hierbei äußerst unselektiver Umsatz des Startmaterials zu verzeichnen.



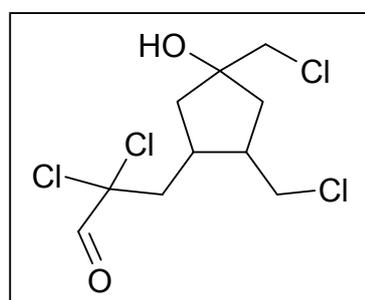
**Versuchte Synthese von 3-(4-tert-Butyl-2-chlormethyl-4-hydroxy-cyclopentyl)-2,2-dichlorpropionaldehyd (41a)**

200 mg (1.2 mmol) **1a** werden analog AAV 11 mit 4.1 g (20 eq) Chloral-Hydrat und mit 48 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 12 h Reaktionszeit bei 80 °C wird ein NMR-Spektrum des Rohproduktes vermessen. Es ist hierbei kein Umsatz des Startmaterials zu verzeichnen.



**Versuchte Synthese von 3-(2,4-Bis-chlormethyl-4-hydroxy-cyclopentyl)-2,2-dichlorpropionaldehyd (41m)**

200 mg (1.2 mmol) **1m** werden analog AAV 11 mit 4.1 g (20 eq) Chloral-Hydrat und mit 48 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 14 h Reaktionszeit bei 80 °C wird ein NMR-Spektrum des Rohproduktes vermessen. Es ist hierbei kein Umsatz des Startmaterials zu verzeichnen.

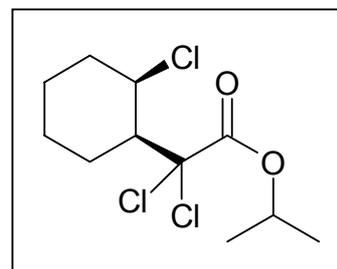


## 4.20 Radikalreaktionen mit Trichloressigsäureestern

### Synthese von 2,2-Dichlor-(2-chlor-cyclohexyl)-essigsäure-isopropylester (43)

152 mg (0.7 mmol) Trichloressigsäure-isopropylester (**42**) werden nach AAV 13 in 1.5 ml (20 eq) Cyclohexen gelöst und mit 30 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit bei 70 °C und anschließender Säulenchromatographie (CHX / MTBE 50 : 1) werden 189 mg (89 %) **43** als farblose Flüssigkeit isoliert, wobei das *all-syn*-Diastereomer mit 10 : 1 bevorzugt ist.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.07 (dq, 1 H, *J* = 6.3, 6.3, HCMe<sub>2</sub>), 3.94 (ddd, 1 H, *J* = 11.6, 10.0, 4.0, HCCl), 2.76 (ddd, 1 H, *J* = 10.5, 10.5, 3.3, CHCl<sub>2</sub>), 2.54 (ddd, 1 H, *J* = 10.5, 7.0, 3.0, H6'), 2.22 (dm, 1 H, *J* = 12.0, H3), 1.87 (m, 1 H, H5'), 1.78 (m, 1 H, H4'), 1.74 (ddm, 1 H, *J* = 12.0, 4.0, H3'), 1.35 (m, 1 H, H6), 1.34 (m, 1 H, H5), 1.33 (m, 1 H, H4), 1.32 (d, 3 H, *J* = 6.3, CH<sub>3</sub>), 1.30 (d, 3 H, *J* = 6.3, CH<sub>3</sub>).

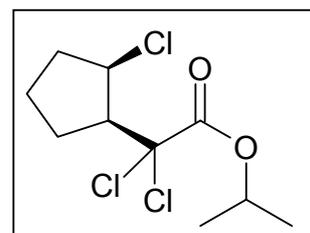


<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165.7 (0, C=O), 89.8 (0, CCl<sub>2</sub>), 72.0 (1, OCH), 61.5 (2, CHCCl<sub>2</sub>), 54.2 (1, CHCl), 37.6 (2, C3), 27.9 (2, C6), 26.2 (2, C4), 24.7 (2, C5), 21.2, 21.1 (3, CH<sub>3</sub>).

IR (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2959 (m), 2929 (m), 2858 (w), 1758 (s), 1106 (s).

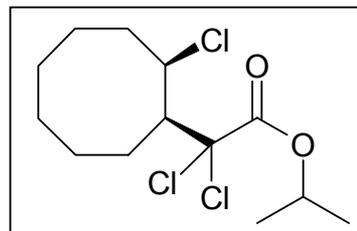
### Versuchte Synthese von 2,2-Dichlor-(2-chlor-cyclopentyl)-essigsäure-isopropylester (44)

152 mg (0.7 mmol) Trichloressigsäure-isopropylester (**42**) werden nach AAV 13 in 1.0 g (20 eq) Cyclopenten gelöst und mit 30 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach Zugabe des Katalysators beginnt spontan eine exotherme Reaktion. Nach wenigen Minuten wird ein schwarzer, kautschukartiger Feststoff erhalten, der weder in gebräuchlichen organischen Solventien noch in Protonensäuren löslich ist.



### Versuchte Synthese von 2,2-Dichlor-(2-chlor-cyclooctyl)-essigsäure-isopropylester (44)

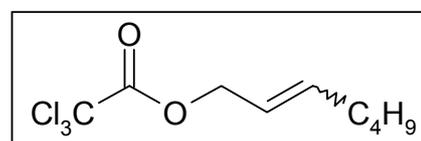
152 mg (0.7 mmol) Trichloressigsäure-isopropylester (**42**) werden nach AAV 13 in 1.6 g (20 eq) Cycloocten gelöst und mit 30 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 16 h Reaktionszeit bei 80 °C wird ein schwarzer, teerartiger Feststoff erhalten, der weder in gebräuchlichen organischen Solventien noch in Protonensäuren löslich ist.



### Versuchte Synthese von 3,3,5-Trichlor-2-butyl-furan-2-on (48)

150 mg (0.7 mmol) Trichloressigsäure-allylester (**46**) werden gemäß AAV 14 in 1.5 ml Toluol gelöst und anschließend mit 1.0 ml (10 eq) n-Hexen und mit 30 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit bei rt kann spektroskopisch die quantitative Bildung von Trichloressigsäure-hept-2-enylester (**47**) nachgewiesen werden (E / Z = 5 : 1). Ein weiteres Erhitzen führt zu einer unselektiven Reaktion ohne identifizierbares Hauptprodukt.

<sup>1</sup>H-NMR für **47** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.91 (dt, 1 H, J = 13.8, 6.8, HC=), 5.61 (dt, 1 H, J = 15.1,



13.3, 1.3, HC=), 4.76 (dd, 2 H, J = 6.8, 0.5, OCH<sub>2</sub>), 2.08 (dt, 2 H, J = 6.5, 6.5, =CHCH<sub>2</sub>), 1.37-1.24 (7 H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 3 H, J = 7.3, CH<sub>3</sub>).

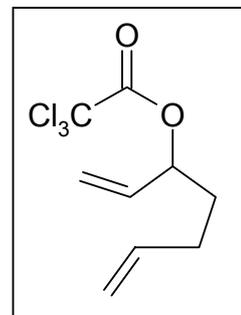
IR (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2962 (w), 2919 (w), 1765 (s), 1221 (m).

### Synthese von Trichloressigsäure-vinyl-pent-4-enylester (51a)

1.5 ml (14.8 mmol) 4-Brombuten werden in 20 ml THF gelöst und langsam zu einer Suspension aus 365 mg Mg-Spänen in 10 ml THF getropft. Nach Abschluss der Zudosierung wird 2 h nachgerührt. Dann werden 0.9 ml (14 mmol) Acrolein in 10 ml THF zudosiert. Nach weiteren 4 h Rühren bei rt wird die Lösung mit Ether verdünnt und mit Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abdestilliert und es wird rohes Hepta-1,6-dien-3-ol (**50a**) erhalten. Der

rohe Alkohol wird in 25 ml DCM gelöst und mit 2.6 ml (18 mmol) Et<sub>4</sub>N, 122 mg (1 mmol) DMAP und 1.6 ml (16 mmol) Trichloressigsäurechlorid versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit bei rt erfolgt Aufarbeitung nach AAV 2 und Säulenchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1). Es werden, berechnet über beide Stufen, 1.91 g (53 %) **51a** als farblose Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.84-5.73 (2 H, HC=), 5.38 (d, 1 H, *J* = 17.2, HHC=), 5.32 (dd, 1 H, *J* = 13.2, 6.5, HCO), 5.28 (d, 1 H, *J* = 10.7, HHC=), 5.02 (d, 1 H, *J* = 18.4, =CHH), 4.98 (d, 1 H, *J* = 11.2, =CHH), 2.16 (ddm, 1 H, *J* = 15.0, 7.0, CH), 2.13 (ddm, 1 H, *J* = 14.4, 7.0, CH), 1.89 (ddd, 1 H, *J* = 14.6, 8.0, 8.0, CH), 1.79 (ddd, 1 H, *J* = 14.0, 6.2, 6.2, CH).



**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 161.0 (0, C=O), 136.7, 134.1 (1, =CH), 118.8, 115.8 (2, =CH<sub>2</sub>), 90.1 (0, CCl<sub>3</sub>), 79.8 (1, OCH), 33.0, 29.0 (2, CH<sub>2</sub>).

**IR** (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2933 (w), 1767 (s), 1246 (s), 818 (m).

**GC-MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 139 (M<sup>+</sup>-118 (CCl<sub>3</sub>), 6), 121 (10), 118 (35), 117 (45), 95 (95), 79 (100), 77 (92), 67 (70).

### **Synthese von Trichloressigsäure-vinyl-hex-4-enylester (51b)**

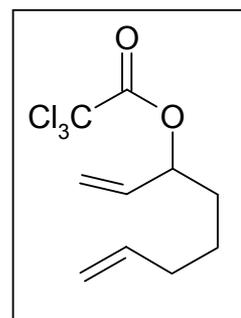
1.9 ml (16.0 mmol) 5-Brompenten werden in 20 ml THF gelöst und langsam zu einer Suspension aus 400 mg Mg-Spänen in 10 ml THF getropft. Nach Abschluss der Zudosierung wird 2 h nachgerührt. Dann werden 1.0 ml (15 mmol) Acrolein in 10 ml THF zudosiert. Nach weiteren 4 h Rühren bei rt wird die Lösung mit Ether verdünnt und mit Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abdestilliert und es wird rohes Octa-1,7-dien-3-ol (**50b**) erhalten. Der rohe Alkohol wird in 25 ml DCM gelöst und mit 2.9 ml (20 mmol) Et<sub>4</sub>N, 122 mg (1 mmol) DMAP und 2.0 ml (20 mmol) Trichloressigsäurechlorid versetzt. Nach 1 h Reaktionszeit bei rt erfolgt Aufarbeitung nach AAV 2 und Säulenchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1). Es werden, berechnet über beide Stufen, 2.61 g (64 %) **51b** als farblose Flüssigkeit isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 5.85-5.70 (2 H, HC=), 5.38 (ddd, 1 H, *J* = 17.1, 1.3, 1.3, HHC=), 5.32 (dd, 1 H, *J* = 13.3, 6.7, HCO), 5.27 (ddd, 1 H, *J* = 11.5, 1.0, 1.0,

HHC=), 5.00 (ddd, 1 H,  $J = 17.1, 3.3, 1.5$ , =CHH), 4.96 (dm, 1 H,  $J = 10.3$ , =CHH), 2.07 (dd, 2 H,  $J = 7.3, 7.3$ , CH<sub>2</sub>), 1.84-1.67 (2 H, CH<sub>2</sub>), 1.55-1.43 (2 H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 161.1 (0, C=O), 137.8, 134.2 (1, =CH), 118.7, 115.2 (2, =CH<sub>2</sub>), 90.1 (0, CCl<sub>3</sub>), 80.5 (1, OCH), 33.2, 33.1, 24.0 (2, CH<sub>2</sub>).

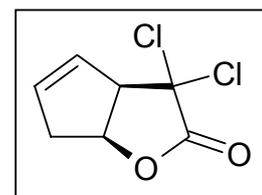
IR (Film, NaCl):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2931 (w), 1763 (s), 1240 (m), 821 (m).



### Synthese von 3,3-Dichlor-3,3a,6,6a-tetrahydro-cyclopenta[b]furan-2-on (49a)

387 mg (1.8 mmol) **51a** werden nach AAV 14 in 5 ml Toluol gelöst und mit 72 mg (5 mol%) G2 versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit bei rt erfolgt, wird für weitere 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Säulenchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 176 mg (61 %) **49a** als gelbes Öl isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 6.23 (ddd, 1 H,  $J = 7.7, 2.2, 2.2$ , HC=), 5.95 (ddd, 1 H,  $J = 7.7, 4.5, 2.2$ , HC=), 5.44 (ddd, 1 H,  $J = 5.7, 2.2, 2.2$ , HC), 3.61 (ddd, 1 H,  $J = 9.3, 6.3, 6.3$ , HC), 2.79 (dddd, 1 H,  $J = 18.1, 9.5, 2.2, 2.2$ , CHH), 2.66 (dddd, 1 H,  $J = 18.1, 4.5, 2.2, 2.2$ , CHH).



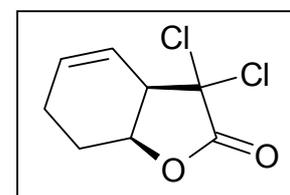
<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 167.8 (0, C=O), 140.3, 126.9 (1, =CH), 86.1 (1, CH), 69.4 (2, CCl<sub>2</sub>), 54.4 (1, CH), 35.3 (2, CH<sub>2</sub>).

GC-MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 149 (M<sup>+</sup> - 44 (CO<sub>2</sub>), 50), 123 (25), 109 (45), 97 (70), 82 (70), 70 (90), 56 (100), 44 (55).

### Synthese von 3,3-Dichlor-3a,6,7,7a-tetrahydro-3H-benzofuran-2-on (49b)

271 mg (1 mmol) **51b** werden nach AAV 14 in 2 ml Toluol gelöst und mit 42 mg (5 mol%) G1 versetzt. Nach 3 h Reaktionszeit bei rt erfolgt, wird für weitere 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Säulenchromatographie (CHX / MTBE 20 : 1) werden 131 mg (63 %) **49b** als farbloses Öl isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 6.22 (dd, 1 H,  $J = 8.0, 8.0$ , HC=), 5.94 (m, 1 H, HC=), 5.02 (m, 1 H, HC), 2.88 (ddd, 1 H,  $J = 14.2, 4.0, 4.0$ , HC), 2.26 (dm, 1 H,  $J = 16.9$ , CHH), 2.13-



2.05 (3 H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 163.3 (0, C=O), 136.3, 120.9 (1, =CH), 82.8 (2, CCl<sub>2</sub>), 73.1 (1, CH), 50.4 (1, CH), 23.8, 21.6 (2, CH<sub>2</sub>).

Die analytischen Daten sind identisch zu jenen, die in der Literatur angegeben werden<sup>[38]</sup>.

### **Synthese von 2,2-Dichlor-(2-chlor-cyclohexyl)-essigsäure-isopropylester (43)**

100 mg (0.5 mmol) Trichloressigsäure-isopropylester (**42**) werden nach AAV 14 in 1.1 g (20 eq) 1,7-Octadien gelöst und mit 20 mg (5 mol%) **B** versetzt. Nach 1 h Reaktionszeit bei rt wird das Gemisch für weitere 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Säulenchromatographie (CHX / MTBE 50 : 1) werden 108 mg (81 %) **43** als farblose Flüssigkeit isoliert, wobei das *all-syn*-Diastereomer mit 10 : 1 bevorzugt ist.

## Literaturverzeichnis

- [1] W.L. Truett, D.R. Johnson, I.M. Robinson, B.A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337-2340.
- [2] H.S. Eleuterio, DE-B 1,072.811 **1957** [*Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 16005].
- [3] a) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 765-772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 723; b) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Motroni, *Makromol. Chem.* **1963**, *69*, 163-179.
- [4] R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98-104.
- [5] a) J. Feldman, J.S. Murdzek, W.M. Davis, R.R. Schrock, *Organometallics* **1989**, *8*, 2260-2265; b) R.R. Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875-3886.
- [6] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Macromol. Chem.* **1971**, *141*, 161-176.
- [7] a) S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975; b) S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858-9859.
- [8] Review: A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3012-3043.
- [9] Review: M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124-2145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036-2056.
- [10] Review: R.H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450.
- [11] A. Fürstner in *Topics in Organometallic Chemistry. Alkene Metathesis in Organic Synthesis, Vol. 1* (Hrsg.: A. Fürstner), Springer, Berlin **1998**, 37-72.
- [12] Review: R.R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782.
- [13] O. Fujimura, G.C. Fu, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4029-4031.
- [14] a) J.S. Clark, J.G. Kettle, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 123-126; b) J.S. Clark, J.G. Kettle, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 127-130; c) J.S. Clark, J.G. Kettle, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8231-8248.
- [15] a) D. Calimante, M.H.D. Postema, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1770-1771; b) M.H.D. Postema, D. Calimante, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 127-130.
- [16] a) C.F. Sturino, J.C.Y. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 52, 9623-9626; b) A.K. Gosh, J. Cappiello, D. Shiu, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 26, 4651-4654; c) A.K. Gosh, C. Liu, *Chem. Comm.* **1999**, *17*, 1743-1744.

- [17] a) S.K. Armstrong, B.A. Christie, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9373-9376; b) S.K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 371-388; c) A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 7, 792-803.
- [18] a) A.G.M. Barrett, S.P.D. Baugh, D.C. Braddock, K. Flack, V.C. Gibson, M.R. Giles, E.L. Marshall, P.A. Procopiou, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7893-7907; b) K.L. Lee, J.B. Goh, S.F. Martin, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 1635-1638.
- [19] a) H. Werner, C. Grünwald, W. Stüer, J. Wolf, *Organometallics* **2003**, 22, 1558-1560; b) H.E. Blackwell, D.J. O'Leary, A.K. Chatterjee, R.A. Washenfelder, D.A. Bussmann, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 58-71.
- [20] D.L.J. Clive, H. Cheng, *Chem. Comm.* **2001**, 605.
- [21] B. Schmidt, H. Wildemann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 1050-1060.
- [22] A. Fürstner, A.F. Hill, M. Liebl, J.D.E.T. Wilton-Ely, *Chem. Comm.* **1999**, 17, 601-602.
- [23] J.S. Kingsbury, J.P.A. Harrity, P.J. Bonitatebus, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791-799.
- [24] a) M. Scholl, T.M. Trnka, J.P. Morgan, R.H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247-2250; b) M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R.H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 6, 953-956; c) A.K. Chatterjee, J.P. Morgan, M. Scholl, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3783-3784; d) J. Huang, E.D. Stevens, S.P. Nolan, J.L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674-2678.
- [25] a) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F.J. Kohl, W.A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4787-4790; b) T. Weskamp, F.J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W.A. Herrmann, *Angew. Chem.Int. Ed.* **1999**, 38, 2416-2419.
- [26] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9318-9325.
- [27] R. Grigg, V. Sridharan, M. York, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4139-4142.
- [28] a) J. Cossy, F.C. Bargiggia, S. BouzBouz, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6715-6717; b) J. Cossy, F.C. Bargiggia, S. BouzBouz, *Org. Lett.* **2003**, 5, 459.
- [29] Review: B.M. Trost, F.D. Toste, A.B. Pinkerton, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2067-2096.

- [30] Review: B. Schmidt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5146-5149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4996-4999.
- [31] Review: B. Alcaide, P. Almendros, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1258-1262.
- [32] J.A. Tallarico, L.M. Malnick, M.L. Snapper, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 344-345.
- [33] F. Simal, A. Demonceau, A.F. Noels, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5689-5693.
- [34] a) M.S. Kharash, E.V. Jensen, W.H. Urry, *Science* **1945**, *102*, 128; b) M.S. Kharash, E.V. Jensen, W.H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1864-1865.
- [35] R. Grigg, J. Devlin, A. Ramasubbu, R.M. Scott, P. Stevenson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 1515-1520.
- [36] a) N.O. Brace, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2711-2718; b) N.O. Brace, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2441-2445.
- [37] P. Quayle, D. Fengas, S. Richards, *Synlett* **2003**, *12*, 1797-1800.
- [38] Review: B.M. Trost, M.J. Krische, *Synlett* **1998**, 1-16.
- [39] S.V. Maifeld, R.L. Miller, D. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6363.
- [40] J. Louie, C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312-11313.
- [41] Review: B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865-1880.
- [42] a) S.D. Drouin, F. Zamanian, D.E. Fogg, *Organometallics* **2001**, *20*, 5495-5497; b) S.D. Drouin, G.P.A. Yap, D.E. Fogg, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5412.
- [43] A.E. Sutton, B.A. Seigal, D.F. Finnegan, M.L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13390-13391.
- [44] B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 816-819.
- [45] B. Schmidt, *Chem. Comm.* **2004**, 742-743.
- [46] H. Wildemann, *Dissertation*, Universität Dortmund, **2002**.
- [47] a) M.T. Crimmins, B.W. King, W.J. Zuercher, A.L. Choy, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 25, 8499-8509; b) M.T. Crimmins, B.W. King, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 13, 4192-4193; c) M.T. Crimmins, W.J. Zuercher, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 8, 1065-1068; d) R. Kuang, A.K. Ganguly, T.-M. Chan, B.N. Pramanik, D.J. Blythin, A.T. McPhail, A.K. Saksena, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 49, 9575-9580.
- [48] J.W. Jaroszewski, B. Jensen, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1985**, *39*, 10, 867-876.
- [49] K.C. Spencer, D.S. Seigler, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 1863-1864.

- [50] a) J.W. Jaroszewski, E.S. Olafsdottir, C. Cornett, K. Schaumburg, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1987**, *41*, 410-421; b) E.S. Olafsdottir, J. Vanggaard, J.W. Jaroszewski, *Phytochemistry* **1989**, *28*, 1, 127-132; c) L. Andersen, A. Adersen, J.W. Jaroszewski, *Phytochemistry* **1998**, *47*, 6, 1049-1050; d) J.W. Jaroszewski, E.S. Olafsdottir, P. Wellendorph, J. Christensen, H. Franzyk, B. Somanadhan, B.A. Budnik, L.B. Joergensen, V. Clausen, *Phytochemistry* **2002**, *59*, 5, 501-512.
- [51] a) J.W. Jaroszewski, E.S. Olafsdottir, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5297-5300; b) E.S. Olafsdottir, C. Cornett, J.W. Jaroszewski, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 51-55.
- [52] Sigma-Aldrich, *Laborchemikalien* **2003/2004**.
- [53] S. Saba, A.-M. Brescia, M.K. Kaloustain, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5031-5034.
- [54] K. Grela, M. Kim, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 963-966.
- [55] a) R. Tschesche, H. Machleidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *631*, 61-76; b) H.L. Yale, E.J. Pribyl, W. Braker, J. Bernstein, W.A. Lott, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 8, 3716-18.
- [56] J. Barluenga, J.R. Fernandez, J. Florez, M. Yus, *Synthesis* **1983**, 736-739.
- [57] J.O. Krause, S. Lubbad, O. Nuyken, M.R. Buchmeiser, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 8, 996-1004.
- [58] M. Michaut, M. Santelli, J.-L. Parrain, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 1, 93-96.
- [59] A.-M. Periers, P. Laurin, Y. Benedetti, S. Lachaud, D. Ferroud, A. Iltis, J.-L. Haesslein, M. Klich, G. L'Hermite, B. Musicki, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 867-872.
- [60] G. Sabitha, C.S. Reddy, R.S. Babu, J.S. Yadav, *Syn. Lett.* **2001**, *11*, 1787-1789.
- [61] G.-R. Chen, Z.B. Fei, X.-T. Huang, Y.-Y. Xie, J.-L. Xu, J. Gola, M. Steng, J.-P. Praly, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *15*, 2939-2946.
- [62] I. Ahmad, M.L. Falck-Pedersen, K. Undheim, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 2, 160-172.
- [63] Y. Landais, C. Mahieux, K. Schenk, S.S. Surange, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7, 2779-2789.

- [64] M. Leconte, S. Pagano, A. Mutch, F. Lefebvre, J.M. Basset, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 10, 1069-1072.
- [65] a) S. Mignani, D. Damour, J.-P. Bastart, G. Manuel, *Synth. Comm.* **1995**, 25, 3855-3861; b) S. Mignani, M. Barreau, D. Damour, A. Renaudon, V. Dejean, G. Manuel, *Synth. Comm.* **1998**, 28, 1163-1173.
- [66] a) Review: J. Hermanns, B. Schmidt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 2209-2230; b) Review: J. Hermanns, B. Schmidt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 81-102.
- [67] K.H. Holm, L. Skatteboel, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1984**, 38, 9, 786-794.
- [68] B.M. Lynch, K.H. Pausacker, *J. Chem. Soc.* **1955**, 109, 1525-1528.
- [69] K.B. Sharpless, R.C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6136-6137.
- [70] a) W. Zhang, E.N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2996-2998; b) N.H. Lee, A.R. Muci, E.N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5055-5058.
- [71] P. Köhling, A.M. Schmidt, P. Eilbracht, *Org. Lett.* **2003**, 5, 18, 3213-3216.
- [72] a) G.C. Fu, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 18, 7324-7325; b) G.C. Fu, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 21, 9856-9857.
- [73] S. Cerezo, J. Cortes, M. Moreno-Manas, R. Pleixats, A. Roglans, *Tetrahedron* **1998**, 54, 49, 14869-14884.
- [74] P. Evans, R. Grigg, M.I. Ramzan, V. Sridharan, M. York, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 15, 3021-3024.
- [75] P. Evans, R. Grigg, M. Monteith, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 28, 5247-5250.
- [76] V. Martinez, J.-C. Blais, D. Astruc, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4, 651-654.
- [77] B. Schmidt, M. Westhus, *Tetrahedron* **2000**, 56, 2421-2426.
- [78] a) A.D. Westwell, J.M.J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 1-2; b) A.D. Westwell, J.M.J. Williams, *Tetrahedron* **1997**, 53, 38, 13063-13078.
- [79] H. Suter, H. Zutter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1952**, 576, 215-216.
- [80] K. Nakatani, K. Arai, K. Yamada, S. Terashima, *Tetrahedron* **1992**, 48, 3045-3060.
- [81] a) G.F. Kolygina, N.P. Glazuniva, V.I. Mesheryakov, L.D. Gavrilov, L.I. Vereshchagin, *Pharm. Chem. J.* **1981**, 15, 2, 103-106; b) L.I. Vereshchagin et al., *J. Org. Chem. USSR* **1973**, 9, 2, 245-249.

- [82] R.R. Sicinski, J.M. Prah, C.M. Smith, H.F. DeLuca, *Steroids* **2002**, 67, 3-4, 247-256.
- [83] B. Schmidt, M. Pohler, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 2512-2517.
- [84] a) J.A. Staroscik, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 738-740; b) A.J. Highton, T.N. Majid, N.S. Simpkins, *Syn. Lett.* **1999**, 2, 237-239.
- [85] E.P. Balskus, J. Mendez-Andino, R.M. Arbit, L.A. Paquette, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 20, 6695-6704.
- [86] a) M.C. Elliott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 4175-4200; b) M.C. Elliott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 1291-1318; c) M.E. Maier, M. Bugl, *Synlett* **1998**, 56, 1390.
- [87] a) H. Matsumoto, T. Motegi, T. Nakano, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 174, 157; b) H. Matsumoto, Y. Nagai, T. Nakano, K. Takasu, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1734; c) H. Matsumoto, Y. Nagai, T. Nakano, T. Nikaido, *Chem. Lett.* **1978**, 115.
- [88] W.J. Bland, R. Davis, J.L.A. Durrand, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, C45-C48.
- [89] a) F.O.H. Pirrung, H. Hiemstra, W.N. Speckamp, *Tetrahedron* **1994**, 50, 12, 12415; b) N. Baldovini, M.-P. Bertrand, A. Carrière, R. Nougier, J.-M. Plancher, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3205.
- [90] J.-M. Surzur in *Reactive Intermediates*, ed. R.A. Abramovitch, Plenum Press, New York, **1982**, Vol. 2, Kap. 2.
- [91] B. Capon, *Chem. Soc. Q. Rev.* **1964**, 18, 45.
- [92] A.L.J. Beckwith, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3073.
- [93] M. Julia, C. Descoins, M. Baillarge, B. Jacquet, D. Uguen, F.A. Greoger, *Tetrahedron* **1975**, 31, 1739.
- [94] B.C. Gilbert, W. Kalz, C.I. Lindsay, P.T. McGrail, A.F. Parsons, D.T.E. Whittaker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 1187-1194.
- [95] J.-Y. Tsai, K.H. Bouhadir, J.-L. Zhou, T.R. Webb, Y. Sun, P.B. Shevlin, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1235-1241.
- [96] Review: G. Bar, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 251.
- [97] H. Matsumoto, T. Nakano, Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 51, 5147-5150.
- [98] D.J. Burton, L.J. Kehoe, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 5, 1339-1342.

- [<sup>99</sup>] a) M.S. Kharash, E.V. Jensen, W.H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 144-145; b) M.S. Kharash, E.V. Jensen, W.H. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1100-1104.
- [<sup>100</sup>] A.A. Bothner-By, D. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2342-2346.
- [<sup>101</sup>] G.A. Shvekhgeimer, K.I. Kobrakov, O.S. Kartseva, L.V. Balabanova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1991**, *27*, 3, 299-302.
- [<sup>102</sup>] P. Martin, E. Steiner, D. Bellus, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 7, 1947-1957.
- [<sup>103</sup>] S. Braveman, M. Cherkinsky, E. Nov, M. Sprecher, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8, 2353-2362.
- [<sup>104</sup>] Y. Ichinose, K. Oshima, K. Utimoto, *Chem. Lett.* **1988**, *8*, 1437-1440.
- [<sup>105</sup>] K. Maruoka, H. Sano, Y. Fukutani, H. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1985**, *5*, 1689-1692.
- [<sup>106</sup>] S. Ma, X. Lu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, *7*, 2031-2033.
- [<sup>107</sup>] H. Matsumoto, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 396-398.
- [<sup>108</sup>] a) H. Nagashima, K.-I. Ara, H. Wakamatsu, K. Itoh, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 518; b) H. Nagashima, M. Gondo, S. Masuda, H. Kondo, Y. Yamaguchi, K. Matsubara, *Chem. Comm.* **2003**, 442; c) H. Nagashima, K. Seki, N. Ozaki, H. Wakamatsu, K. Itoh, Y. Tomo, J. Tsuji, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 985.
- [<sup>109</sup>] I. Somech, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 153-159.
- [<sup>110</sup>] Z.Y. Yang, D.J. Burton, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 17, 5125-5132.
- [<sup>111</sup>] O. Kitagawa, A. Miura, Y. Kobayashi, T. Taguchi, *Chem. Lett.* **1990**, *6*, 1011-1014.
- [<sup>112</sup>] K.P.M. Vanhessche, K.B. Sharpless, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 4, 517-522.
- [<sup>113</sup>] H. Wynberg, E.G.J. Staring, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1984**, *17*, 1181-1182.
- [<sup>114</sup>] C. Charles, J.C. Braekman, D. Daloz, B. Tursch, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 88, 2133-2136.
- [<sup>115</sup>] M. Kameyama, N. Kamigata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 10, 3687-3692.
- [<sup>116</sup>] C.E. Song, J.K. Lee, S.H. Lee, S.-G. Lee, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 5, 1063-1066.
- [<sup>117</sup>] H. Claus, H.J. Schaefer, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 40, 4899-4902.
- [<sup>118</sup>] P. Martin, E. Steiner, D. Bellus, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 7, 1947-1957.

- [119] T. Shono, H. Ohmizu, N. Kise, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 46, 4801-4804.
- [120] U. Fechtel, K. Westphal, V. Rueger, H. Matschiner, *Synthesis* **1991**, 5, 399-401.
- [121] a) K. Krohn, B. Behnke, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 10, 1818-1838; b) K. Krohn, W. Priyono, *Tetrahedron* **1984**, 40, 22, 4609-4616.
- [122] C.L.L. Chai, D. Christen, B. Halton, R. Neidlein, M.A.E. Starr, *Aust. J. Chem.* **1995**, 48, 3, 577-592.
- [123] M. Aslam, W.F. Stansbury, R.J. Reiter, D.R. Larkin, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5, 1550-1552.
- [124] Z. Cao, *Synth. Commun.* **1997**, 27, 11, 2013-2020.
- [125] M. Buechner, A. Nixdorf, H.-F. Gruetzmacher, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 9, 1799-1809.
- [126] M. van der Puy, *J. Fluorine Chem.* **1997**, 81, 2, 187-192.
- [127] J. Chen, C.-M. Hu, J. Chen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 8, 1111-1114.
- [128] a) S. Elsheimer, D.K. Slattery, M. Michael, J. Weeks, K. Topoleski, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 16, 3992-3993; b) J. Gonzales, C.J. Foti, S. Elsheimer, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 13, 4322-4325; c) S. Elsheimer, C.J. Foti, M.D. Bartberger, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 18, 6252-6255.
- [129] T. Fuchikami, I. Ojima, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3, 303-306.
- [130] H. Kosugi, K. Takami, A. Takahashi, H. Kanna, H. Uda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 6, 935.
- [131] H.A. Kelly, R. Bolton, S.A. Brown, S.J. Coote, M. Dowle, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6979-3982.
- [132] B. Maurer, A. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 2, 462-476.
- [133] J.-Q. Dai, Z.-L. Liu, L. Yang, *Phytochemistry* **2002**, 59, 5, 537-542.
- [134] A. Bianco, A. de Luca, R.A. Mazzei, M. Nicoletti, P. Pasancatilli, R.A. de Lima, *Phytochemistry* **1994**, 35, 6, 1485-1488.
- [135] Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Aufl., Dt. Verlag der Wissenschaften, Leipzig – Berlin – Heidelberg, **1993**.
- [136] D.D. Perrin, W.L.F. Amarengo, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon, London, **1980**.
- [137] J. Barluenga, J. Florez, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 7, 3019.

- [138] R.L. Snowden, S.M. Linder, B.L. Müller, K.H. Schulte, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1858.
- [139] H. Tanaka, S. Yamashita, T. Hamatani, Y. Ikemoto, S. Torii, *Chem. Lett.* **1986**, 1611-1614.
- [140] C. Kashima, X.C. Huang, Y. Harada, A. Hosomi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 793.
- [141] J.S. Baran, I. Laos, D.D. Langford, J.E. Miller, C. Jett, *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 5, 597-601.
- [142] Patent, Searle & Co., US 3818080 **1972** [*Chem. Abstr.* **1972**, *81*, 104763].
- [143] V.J. Bryan, T.-H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 37, 6493-6496.
- [144] a) E. Peters, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 26, 7454-7457; b) T. Inamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatashima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 12, 4392-4398.
- [145] a) D. Kuppert, J. Sander, C. Roth, M. Woerle, T. Weyhermüller, G.J. Reiss, U. Schilde, I. Müller, K. Hegetschweiler, *Europ. J. Inorg. Chem.* **2001**, *10*, 2525-2542; b) T. Horiuchi, T. Ohta, E. Shirakawa, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 13, 4285-4292.
- [146] Y. Amino, S. Nishi, K. Izawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2, 620-623.
- [147] H.C. Brown, G.J. Lynch, W.J. Hammar, L.C. Liu, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1910-1915.
- [148] S. Celebi, D.A. Modarelli, S. Leyva, M.S. Platz, *J. Amer. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 44, 8613-8620.
- [149] C.R. McLellan, W.R. Edwards jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 3, 409-412.
- [150] T. Imamoto, T. Hatajima, N. Takiyama, T. Takeyama, Y. Kamiya, T. Yoshizawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, *12*, 3127-3135.
- [151] V. Nyzam, C. Belaud, F. Zammattio, J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 6, 583-592.
- [152] P. Le Gendre, T. Braun, C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 24, 8453-8455.
- [153] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 21, 7512-7515.
- [154] A. Inoue, H. Shinokubo, K. Ochima, *Syn. Lett.* **1999**, *10*, 1582-1584.