

**Entwicklung und Anwendung
neuartiger Präkatalysatoren für die
Olefinmetathese**

Dissertation

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

dem Fachbereich Chemie
der Universität Dortmund vorgelegt von

Lutz Ackermann

aus Kiel

2001

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Fürstner am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in der Zeit von Juni 1998 bis Juni 2001.

Mein herzlicher Dank gebührt meinem Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Fürstner

für die Aufnahme in den Arbeitskreis, das uneingeschränkte Vertrauen und sein fachliches Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank:

- Herrn Prof. Dr. P. Eilbracht, Universität Dortmund, für die freundliche Übernahme des Korreferates.
- Der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e. V. sowie der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften für die Gewährung von Promotionsstipendien.
- Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des PROCOPE-Programmes.
- Herrn Prof. Dr. P. H. Dixneuf und Herrn Dr. Christian Bruneau für die Aufnahme an das Institut de Chimie der Université de Rennes, Campus Beaulieu.
- Herrn Prof. Dr. Drs. h. c. W. A. Herrmann sowie Dr. Thomas Weskamp für die reibungslose Kooperation.
- Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Leitner und Herrn Dr. Carsten Beck für die interessante Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes „Olefinmetathese im überkritischen Kohlendioxid“.
- Herrn Prof Dr. S. P. Nolan für die Bereitstellung von Rutheniumverbindungen.
- Den Leitern der Serviceabteilungen des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung und ihren Mitarbeitern, insbesondere Herrn Dr. Lehmann, Herrn Claus, Herrn Dr. Mynott, Frau Garbor und Frau J. Rosentreter für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.
- Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das hervorragende Arbeitsklima, namentlich David El Tom und Jarek Grabowski für ihre kollegiale Hilfsbereitschaft.
- David El Tom, Andreas Leitner und Björn Schlummer für das gewissenhafte Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit, sowie Björn Schlummer für interessante Diskussionen.
- Dem Auszubildenden Christian Dahms für sein Engagement.
- Jérôme Le Notre, Karine Ulrich und David Semeril für die freundliche Hilfe und die kurzweiligen Unternehmungen während meines Aufenthaltes in Rennes.

Abschließend danke ich meinen Eltern für ihre uneingeschränkte und selbstlose Unterstützung.

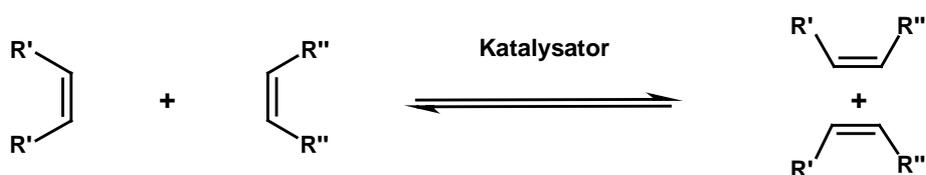
Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Diskussion der Ergebnisse	7
2.1	Ruthenium-Alkyliden-Komplexe mit zwei NHC-Liganden	7
2.2	Ruthenium-Alkyliden-Komplexe mit einem NHC-Liganden	11
2.3	Anwendungen auf die Organische Synthesechemie	25
2.4	Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid	41
2.5	Indenyliden-Präkatalysatoren	45
2.6	Synthese weiterer symmetrischer NHC-Komplexe	47
2.7	IR-Thermographie	52
2.8	Anwendungen auf die Katalyse	57
2.9	Anwendung auf die Naturstoffsynthese	62
2.10	Komplexe mit gesättigten NHC-Liganden	64
2.11	Unsymmetrische NHC-Komplexe	68
2.12	Vergleich der Kristallstrukturen	82
2.13	Photochemisch induzierter Präkatalysator	85
2.14	NHC- <i>p</i> -Cymol-Komplexe des Rutheniums	101
2.15	<i>E/Z</i> -Selektivität	116
3	Zusammenfassung	107
4	Experimenteller Teil	113
4.1	Allgemeine Hinweise	113
4.2	Analytische Methoden	113
4.3	Ausgangsmaterialien	115
4.4	RCM mit Benzyliden-NHC-Komplexen	116
4.5	Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid	146
4.6	Synthese der Imidazoliumsalze	147
4.7	Synthese der Präkatalysatoren	155
4.8	Reaktionen mit <i>in-situ</i> Systemen	167
4.9	IR-Thermographie	188
5	Literaturverzeichnis	190
6	Anhang	201

1 Einleitung

Die zahlreichen, während der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts entdeckten Metall-katalysierten Synthesemethoden^[1], erleichterten in eindrucksvoller Weise den Aufbau von komplizierten Molekülstrukturen. Zu den herausragendsten derartigen Reaktionen gehört neben den Palladium-katalysierten Verfahren zur C-C-Verknüpfung^[2], sowie deren Erweiterung auf die C-N- und C-O-Bindungsbildung^[3], die Olefinmetathese^{[4][5]}.

Der Begriff Metathese^[6] wird in der Chemie generell auf Transformationen bezogen, in deren Verlauf Molekülfragmente wechselseitig ausgetauscht werden. Im speziellen Fall der Olefin-Metathese sind dies Alkylidengruppen (Schema 1.1).



Schema 1.1. Das Prinzip der Olefinmetathese.

Obleich die Metathese, die 1955 erstmals Erwähnung in der Patentliteratur fand,^[7] in der Polymerchemie seit langem in wohletablierten sowie industriell genutzten Prozessen zum Einsatz gekommen ist,^[8] konnte das Potential in der organischen Synthese über Jahrzehnte nicht ausgeschöpft werden. So erkannte *Villemin* 1980 zwar die der Methode inhärenten Vorteile („*Synthèse de macrolides par métathèse*“),^[9] jedoch verhinderte die Inkompatibilität der zu diesem Zeitpunkt bekannten Mischkatalysatoren gegenüber polaren Gruppen eine breitere Anwendung. Dies änderte sich nachhaltig mit der Entdeckung von Metallalkylidenverbindungen^[10] sowie der Erkenntnis, daß solche Komplexe definierte Zwischenstufen in der Olefinmetathese darstellen (Abbildung 1.1).^[11-14] Derartige Übergangsmetall-Verbindungen vereinen erstmalig eine hohe katalytische Aktivität mit einer erheblich verbesserten Stabilität. Des weiteren konnte die Jahrzehnte andauernde Debatte bezüglich des Mechanismus der Reaktion ein vorläufiges Ende finden, so daß der von *Chauvin* 1970 vorgeschlagene Mechanismus^[15] heute allgemein akzeptiert ist.

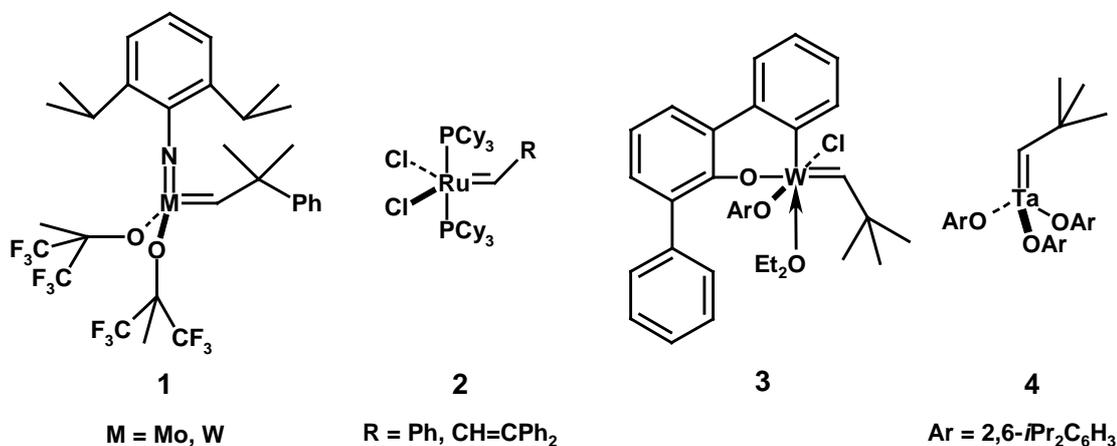
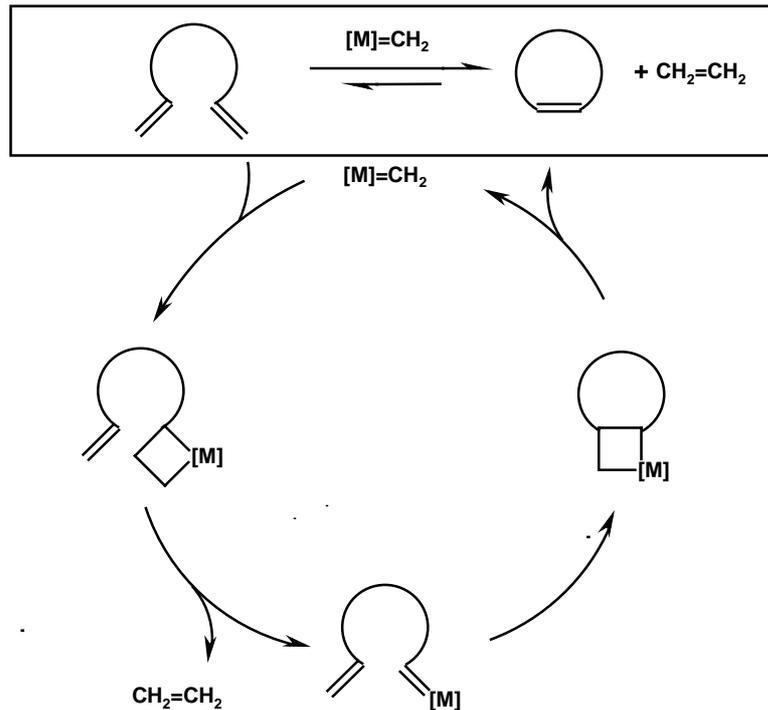
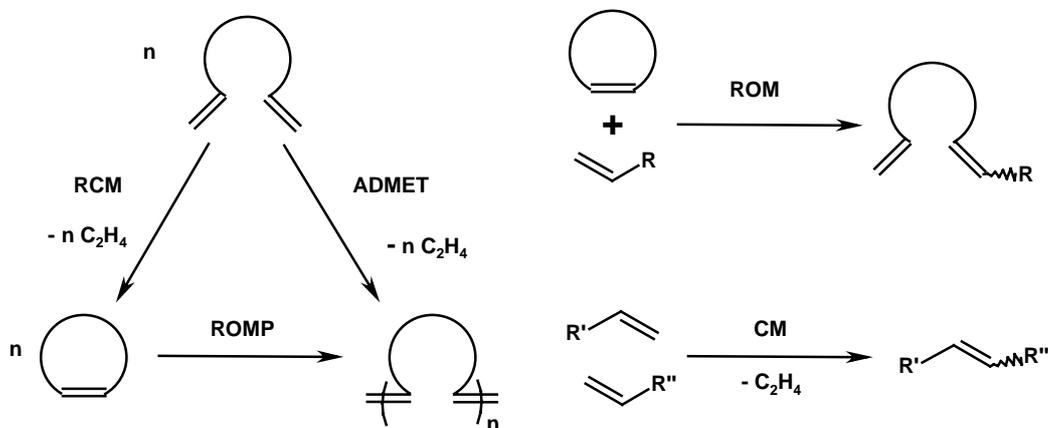


Abbildung 1.1. Ausgewählte Metathesepräkatalysatoren.



Schema 1.2. Postulierter Mechanismus der RCM nach *Chauvin* (Obwohl nicht explizit dargestellt, sind alle Elementarschritte reversibel).^[15]

Dieser für die Ringschlußmetathese (RCM) in Schema 1.2 illustrierte Mechanismus stellt eine konsequente Abfolge reversibler, formaler [2+2]-Cycloadditions- bzw. Cycloreversionsschritte dar, in deren Verlauf sowohl Metallcarben- als auch Metallacyclobutan-Zwischenstufen durchlaufen werden. Wie an Hand der Reaktionsgleichungen ersichtlich, bildet in der RCM sowie in der acyclischen Dienmetathese-Polymerisation (ADMET, acylic diene metathesis polymerization)^[16] die Entropie hauptsächlich die Triebkraft der Reaktion (Schema 1.3). Hingegen stellt sowohl in der Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP, ring opening metathesis polymerization)^[8] als auch in der Ringöffnungsmetathese (ROM, ring opening metathesis) und der Kreuzmetathese (CM, cross metathesis)^[17] die Reaktionsenthalpie primär die relevante thermodynamische Kenngröße dar.



Schema 1.3. Wichtige Varianten der Olefin-Metathese (Erläuterungen der Akronyme: siehe Text).

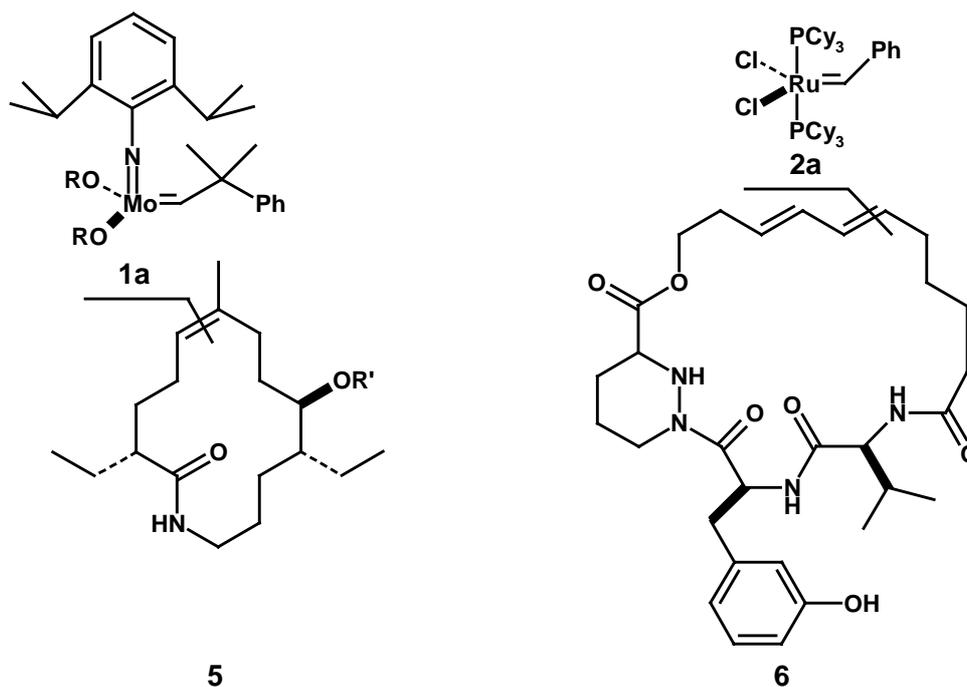


Abbildung 1.2. Schlüsselschritte der Synthese des Fluvirucin B₁ sowie eines Analogons des Sanglifehrin A.

Die populärsten Metathese-Präkatalysatoren sind zum einen der von *Schrock* entwickelte Molybdänkomplex **1a**^[11a,b], zum anderen der von *Grubbs* vorgestellte Rutheniumalkylydenkomplex **2a**^[12c,e]. Die wesentlichen Charakteristika dieser Verbindungen lassen sich an Hand von Beispielen aus der Naturstoffsynthese veranschaulichen.

Hoveyda konnte im Verlauf der Synthese des antifungal wirkenden Naturstoffes Fluvirucin B₁ die hervorragende Reaktivität des Komplexes **1a** durch den erfolgreichen Aufbau der trisubstituierten Doppelbindung des Makrolids **5** aufzeigen. Wurde hingegen der Präkatalysator **2a** verwendet, ließen sich nur dimere Verbindungen als Produkte einer Kreuzmetathese der niedriger substituierten Doppelbindungen isolieren.^[18] Dennoch fand der Komplex **2a** in der organischen Synthese in der Folge eine wesentlich breitere Anwendung. Dies liegt in der ungleich größeren Luft- bzw. Wasserstabilität sowie der exzellenten Toleranz gegenüber polaren Gruppen begründet. In beeindruckender Weise spiegeln sich diese Merkmale in der von Chemikern der Novartis durchgeführten formalen Synthese des Immunsuppressivums Sanglifehrin A (**6**) wider. In deren Verlauf werden im Schlüsselschritt sowohl eine Ester- und eine Amid-Funktionalität, als auch eine freie phenolische OH-Gruppe toleriert.^[19]

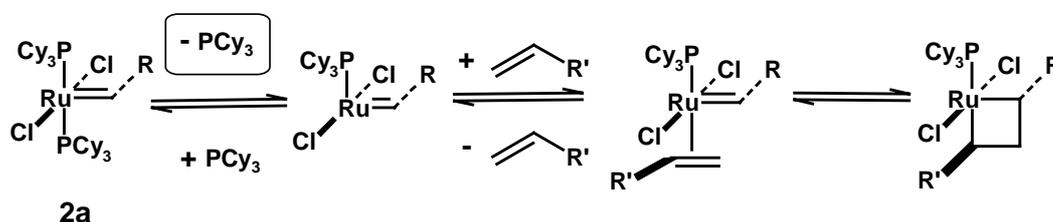
Letztlich gibt die differierende Kompatibilität gegenüber den hier betrachteten harten Lewis-Basen das von *Pearson* 1963 entwickelte HSAB-Prinzip (hard and soft acids and bases)^[20] wieder, das in Tabelle 1.1 dargestellt ist. Während Komplexe des frühen Übergangsmetalls Titan, beispielsweise das *Tebbe*-Reagenz,^[21] Ester olefinieren können, werden diese funktionellen Gruppen von Molybdän-Verbindungen in der Metathese toleriert.

Tabelle 1.1. Toleranz der Olefin-Metathese-Katalysatoren früher und später Übergangsmetalle gegenüber polaren Funktionalitäten.

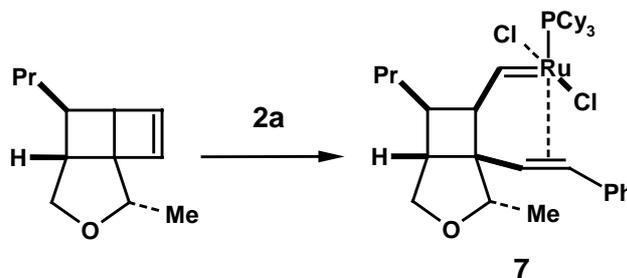
Titan	Wolfram	Molybdän	Ruthenium	
Säuren	Säuren	Säuren	Alkene	Toleranz polarer Gruppen
Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Säuren	
Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde	Alkohole, Wasser	
Ketone	Ketone	Alkene	Aldehyde	
Ester, Amide	Alkene	Ketone	Ketone	
Alkene	Ester, Amide	Ester, Amide	Ester, Amide	

Hingegen inhibieren polare Gruppen wie Alkohole oder Aldehyde, aber auch Verunreinigungen des verwendeten Lösungsmittels durch Wasser die katalytische Aktivität dieser Komplexe. Wählt man stattdessen Präkatalysatoren der achten Gruppe des Periodensystems der Elemente, werden alle relevanten Sauerstoff-Funktionalitäten toleriert sowie keine Inhibierungen der katalysierten Reaktionen durch Wasser beobachtet.^[22]

Daher fokussierten sich die Forschungsaktivitäten in erster Linie auf eine Optimierung dieser Präkatalysatoren. Hierbei konnte durch detaillierte mechanistische Untersuchungen das Verständnis der Elementarschritte des katalytischen Kreislaufs verfeinert werden (Schema 1.4).

**Schema 1.4.** Postulierter dissoziativer Mechanismus.^[23]

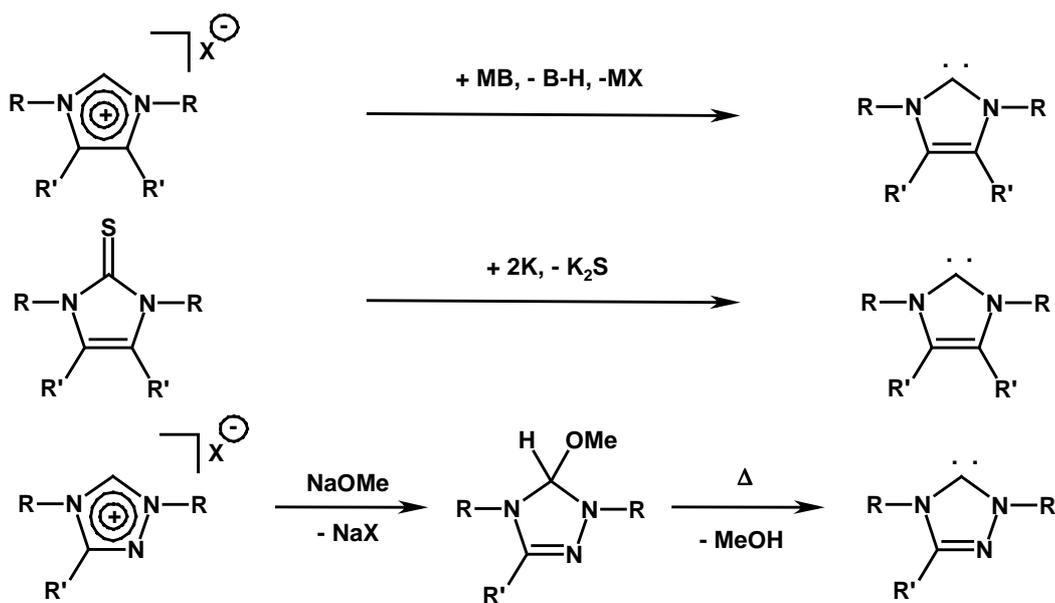
Neben den von *Grubbs* publizierten kinetischen Daten^[23] liefern die direkte Beobachtung von Zwischenstufen mittels Elektrospray-Tandem-MS^[24], theoretische Berechnungen der Reaktionskoordinate^[25] sowie die Isolierung der katalytisch aktiven Spezies **7** durch *Snapper*^[26] die aussagekräftigsten Indizien für den in Schema 1.4 dargestellten dissoziativen Mechanismus. Demnach wird im initiiierenden Elementarschritt eine formale 14-Elektronenverbindung generiert, die in der Folge durch Assoziation eines Alkens stabilisiert wird.^[23]



Diese Erkenntnis verdeutlicht, daß die Stabilisierung der Elektronenmangelverbindung als vorrangiges Ziel betrachtet werden sollte. Da sich im wesentlichen die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Neutralliganden als relevant für die Leistungsfähigkeit des Katalysators erwiesen,^[4a] wurde der Einsatz von räumlich anspruchsvollen und basischeren Phosphinanloga in Betracht gezogen. Insbesondere *N*-heterocyclische Carbene (NHC)^[27] erfüllen diese Kriterien, da sie Phosphinmimetika mit größeren σ -Donoreigenschaften darstellen.^[28]

Obgleich *Wanzlick* bereits 1960 derartige Carbene als Zwischenstufen der Synthese elektronreicher Tetraaminoethylene postulierte^[29] und sie in Form ihrer Metallkomplexe des Typs **8** stabilisieren konnte,^[30,31] gelang die erstmalige Isolierung eines stabilen Carbens, der Adamantyl-substituierten Verbindung **9**, erst im Jahr 1991 durch *Arduengo*^[32]. Aufbauend auf dieser Arbeit konnten die strukturellen und elektronischen Eigenschaften solcher Singulett-Carbene röntgenkristallographisch^[33] sowie durch Photoelektronenspektroskopie^[34] detailliert untersucht werden.

Während *Arduengo* zur Generierung der freien Carbene das Dimethyl-Anion^[32] oder Kalium-*tert*-butanolat^[35] verwendet, ermöglicht der Einsatz von Ammoniak als Lösungsmittel sowie Natriumhydrid als Base nach *Herrmann* die schonende Darstellung funktionalisierter Carbene.^[36] Ferner gelingt die Synthese divalenter Kohlenstoffspezies durch Entschwefelung von Thioharnstoffderivaten mit Kalium^[37] sowie durch die Thermolyse von „Carbenaddukten“^[38] (Schema 1.5).



Schema 1.5. Methoden zur Synthese *N*-heterocyclischer Carbene.

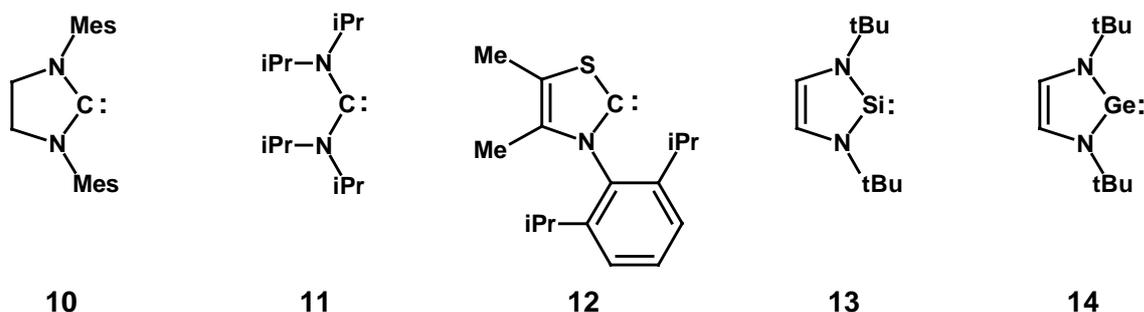
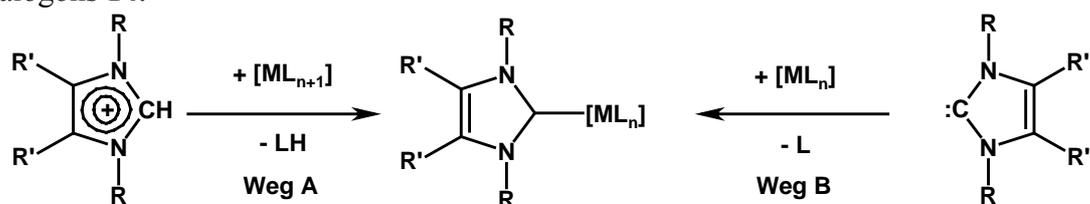


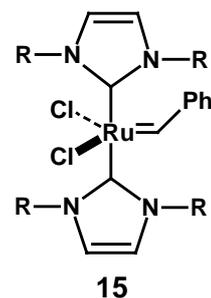
Abbildung 1.3. Ausgewählte divalente Spezies der 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente.

Jedoch ist das Grundgerüst des 1,3-disubstituierten Imidazolin-2-yliden für die Darstellung stabiler Carbene nicht notwendig. Wiederum leistete *Arduengo* mit der erstmaligen Synthese des Imidazolidin-2-ylidens **10** Pionierarbeiten.^[39] In der Folge konnte von *Alder* das acyclische Carben **11**^[40] sowie von *Arduengo* das 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden **12**^[41] isoliert werden. Des weiteren gelang *Denk*^[42] und *Lappert*^[43] bzw. *Herrmann*^[44] die Synthese der divalenten Silylen-Spezies **13** sowie des Germanium-Analogons **14**.



Schema 1.6. Ausgewählte Methoden zur Synthese von Metallkomplexverbindungen.

Die Synthese der Metallkomplexe orientiert sich, wie in Schema 1.6 veranschaulicht, primär an zwei Methoden.^[45] Dabei wird die Umsetzung einfacher Metallvorstufen mit Azoliumsalzen (Weg A)^[30,31,46] der sukzessiven Isolierung und Umsetzung der freien Carbene (Weg B)^[36,47-55] gegenüber bevorzugt. Hierbei ist die Möglichkeit der Synthese nach Methode A sowohl an die Existenz eines basischen Liganden gebunden, als auch von den Koordinationseigenschaften des Gegenions abhängig. Eine Renaissance der Koordinationschemie der NHC-Liganden stellten Arbeiten von *Herrmann* unter anderem über den Einsatz in der *Heck*-Reaktion^[56] sowie der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung^[57,58] dar. Ferner berichtete dieser Arbeitskreis über erste Anwendungen der NHC-Ruthenium-Komplexe in der ROMP.^[59] Allerdings erwiesen sich die von ihnen synthetisierten Komplexe des Typs **15**, in denen beide PCy₃-Einheiten von **2a** durch *N,N'*-disubstituierte 2,3-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yliden-Gruppen ersetzt sind, in der Polymerisationsreaktion als unwesentlich aktiver als der Präkatalysator **2a**.^[59,60] Des weiteren konnten von diesem Arbeitskreis keine präparativen Umsetzungen in der RCM durchgeführt werden.^[61]

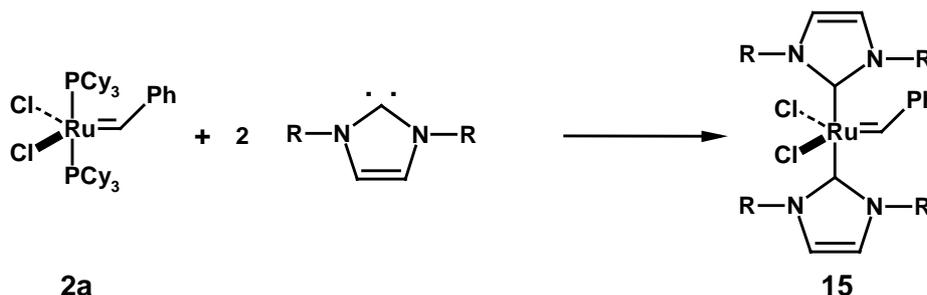


Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand somit zunächst darin, die Leistungsfähigkeit der NHC-Komplexe in der Olefin-Metathese detailliert zu untersuchen.

2 Diskussion der Ergebnisse

2.1 Ruthenium-Alkyliden-Komplexe mit zwei NHC-Liganden

Generell kann eine Vielzahl möglicher Metathese-Präkatalysatoren mittels der in Schema 2.1 veranschaulichten Substitution der Phosphinliganden des Komplexes **2a** durch das jeweilige freie Carben in einer irreversiblen Reaktion dargestellt werden.^[59,60]



Schema 2.1. Synthese der Präkatalysatoren nach *Herrmann*^[59,60].

Auf Grund der Variationsmöglichkeit der Substituenten am *N*-heterocyclischen Carben sollten zunächst durch vergleichende Umsetzungen die Parameter bestimmt werden, welche die Reaktivität determinieren. Um sterische und elektronische Einflüsse unterscheiden zu können, wurden die in Abbildung 2.1 aufgeführten Biscarbenkomplexe in einer Testreaktion, der Transformation des Sulfonamides **19**, eingesetzt.

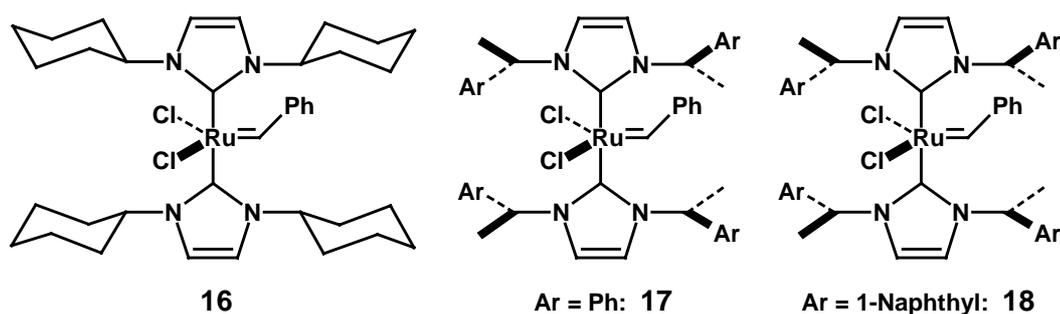


Abbildung 2.1. Variation des sterischen Anspruchs.

Die Ergebnisse in Tabelle 2.1 zeigen, daß durch den Einsatz dieser Carben-Komplexe die Umsetzung des Diens **19** selektiv und effizient katalysiert wird.

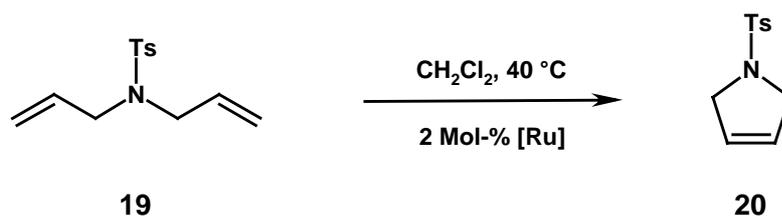


Tabelle 2.1. Resultate beim Einsatz verschiedener Ruthenium-Carben-Komplexe (GC-Ausbeute des Cycloalkens **20**).

Eintrag	Zeit / h	16 / %	17 / %	18 / %
1	2.5	80	16	70
2	5	82	17	70
3	24	93	21	71

Insbesondere der Vergleich der Reaktivitäten der Präkatalysatoren **17** und **18** erlaubt eine Korrelation der katalytischen Aktivität mit dem sterischen Anspruch des NHC. So steigt die Ausbeute an Cycloalken **20** von 21 % auf 71 %, sofern der Phenyl-Rest durch den sterisch anspruchsvolleren Naphthyl-Substituenten ersetzt wird. Es scheint plausibel, daß der größere sterische Anspruch des Liganden eine effektivere Stabilisierung reaktiver Intermediate bewirkt.

Ferner ist die Synthese von Präkatalysatoren mit enantiomerenreinen Carbenen, wie beispielsweise der Verbindungen **17** und **18**, in vergleichbar einfacher Weise ausgehend von den kommerziell erhältlichen Aminen möglich. Dies eröffnet prinzipiell die Anwendung derartiger Verbindungen auf die asymmetrische Metathesereaktion (ARCM).^[62-72]

Nach diesen ersten Hinweisen auf den Einfluß der räumlichen Parameter wurde die Prüfung der elektronischen Effekte in Erwägung gezogen. Hierfür wurde ein Vergleich der Präkatalysatoren **21** und **22** (Abbildung 2.2) angestellt.

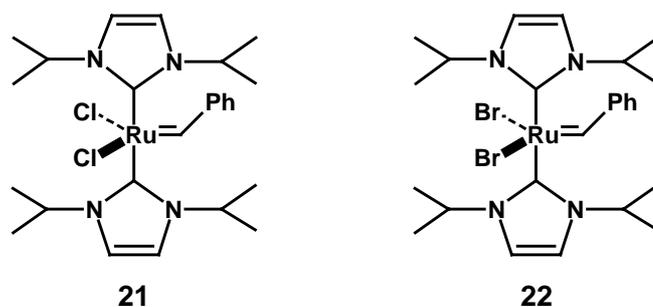


Abbildung 2.2. Variation des elektronischen Einflusses.

Nach literaturbekannten Verfahren können in dem Komplex $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})$ (**2a**) die beiden Chlor-Liganden durch Zusatz von LiBr oder NaI in einer anorganischen *Finkelstein*-Reaktion quantitativ ausgetauscht werden.^[73] In diese Analoga können wiederum durch Substitution der Phosphin-Liganden Carbene eingeführt werden.^[74]

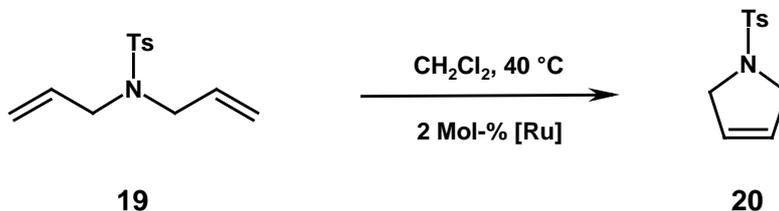
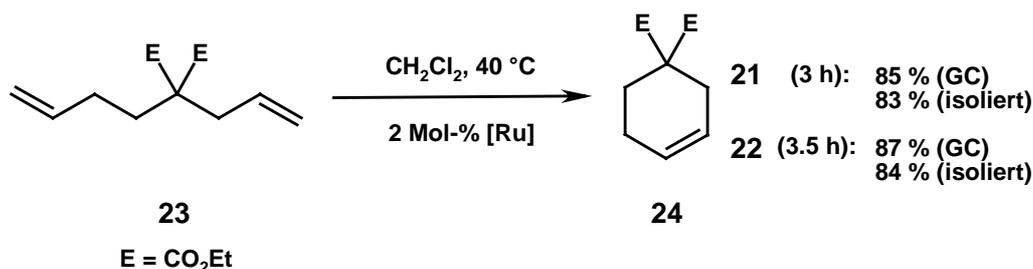


Tabelle 2.2. Resultate beim Einsatz der Ruthenium-Carben-Komplexe **21** und **22** (GC-Ausbeute des Cycloalkens **20**).

Eintrag	Zeit / h	21 / %	22 / %
1	2.5	18	77
2	5	44	79
3	24	90	89

Wie an Hand von Tabelle 2.2 ersehen werden kann, beeinflussen elektronische Variationen in der Ligandensphäre ebenfalls signifikant die katalytische Aktivität. Hierbei führt der weniger elektronegative „anionische“ Ligand zum effizienteren Präkatalysator. Dies ist wider der Erwartung, da für die Klasse der Bisphosphinkomplexe die umgekehrte Reihenfolge beschrieben wird^[75].

Um das erhaltene Ergebnis zu generalisieren, wurden die Präkatalysatoren **21** und **22** an weiteren Substraten getestet. Zunächst wurde hierfür die Darstellung des sechsgliedrigen Cycloalkens **24** in Betracht gezogen. Allerdings wurde festgestellt, daß beide Präkatalysatoren bereits nach 3.5 h das Substrat quasi vollständig umsetzen (Schema 2.2).



Schema 2.2. Synthese des Cycloalkens **24**.

Wegen des relativ großen Leistungsvermögens der neuartigen Präkatalysatoren mußte folglich ein Substrat verwendet werden, das auf Grund seines sterischen Anspruchs mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit umgesetzt wird.^[76,77]

Die Transformation der Verbindung **25**, in deren Verlauf das tri-substituierte Cycloalken **26** aufgebaut wird, erwies sich als geeignet für eine vergleichende Untersuchung (Tabelle 2.3).^[78]

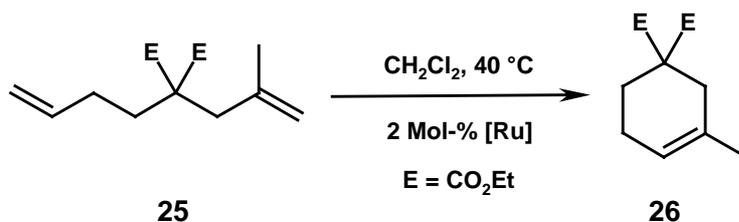
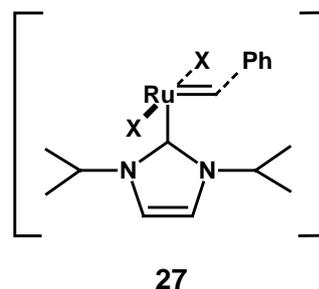


Tabelle 2.3. Synthese des tri-substituierten Cycloalkens **26** (GC-Ausbeute).

Eintrag	Zeit / h	21 / %	22 / %
1	3	37	71
2	5	50	90
3	48	98	98

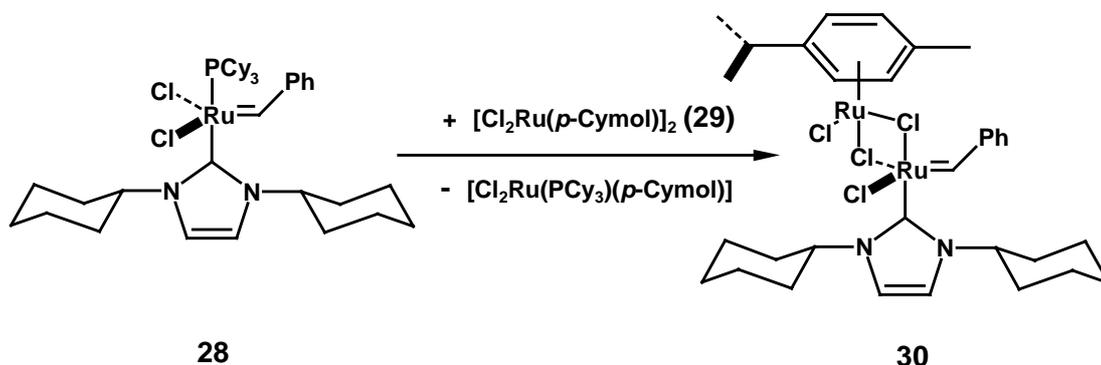
Es ist offensichtlich, daß die durch **22** katalysierte Umsetzung mit einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit verläuft. Eine Erklärung dieser Beobachtung könnte darauf beruhen, daß das postulierte Intermediat **27**, eine Elektronenmangel-Verbindung, durch den Übergang vom Bromo- zu dem elektronegativeren Chloro-Liganden destabilisiert wird.



2.2 Ruthenium-Alkyliden-Komplexe mit einem NHC-Liganden

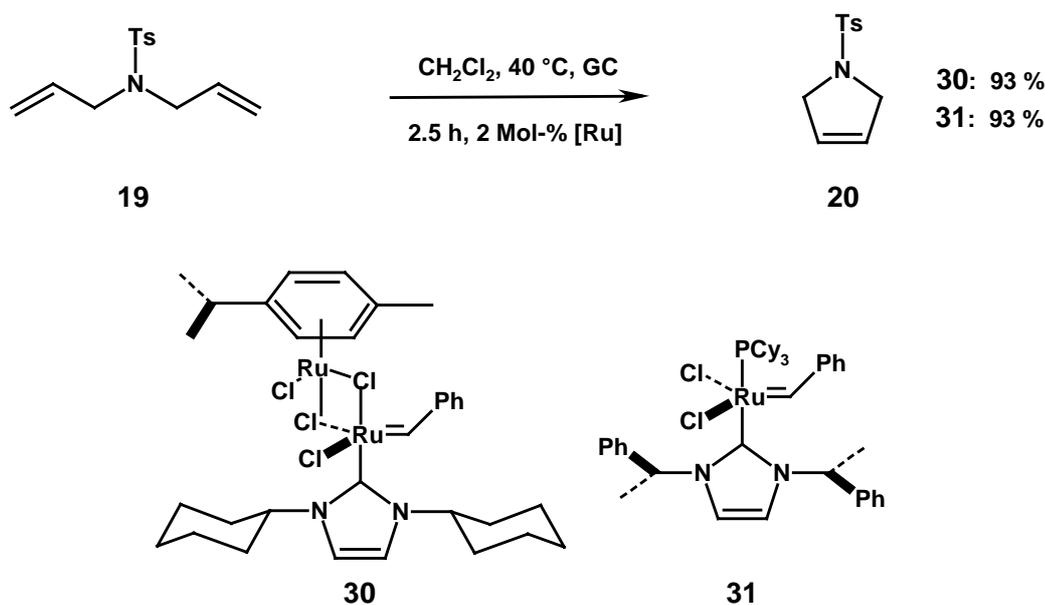
2.2.1 Alkyl-substituierte NHC-Komplexe

Neben den vorgestellten Biscarben-Komplexen des Rutheniums können selektiv Verbindungen dargestellt werden, in denen nur ein NHC-Ligand das Zentralatom koordiniert. Als repräsentativer Vertreter dieser Verbindungsklasse ist in Schema 2.3 der Carben-Komplex **28** angeführt.^[79] Derartige mono-Phosphin-Komplexe können durch Reaktion mit der dimeren Ruthenium-Aren-Verbindung **29** in homobimetallische Komplexe des Typs **30** überführt werden.^[80]



Schema 2.3. Synthese der homobimetallichen Verbindung **30**.

Bereits die Umsetzung des Sulfonamides **19** zeigt, daß die Reaktivität der Präkatalysatoren **30** und **31** sowohl die des Bisphosphin-Komplexes **2a** als auch jene der in Kapitel 2.1 vorgestellten Biscarbenverbindungen übertrifft (Schema 2.4).



Schema 2.4. Testreaktion mit den Präkatalysatoren **30** und **31**.

Wegen dieser herausragenden Aktivität wurden für Präkatalysator **31** Reaktionsparameter wie Temperatur und Art des Lösungsmittels optimiert (Tabelle 2.4).

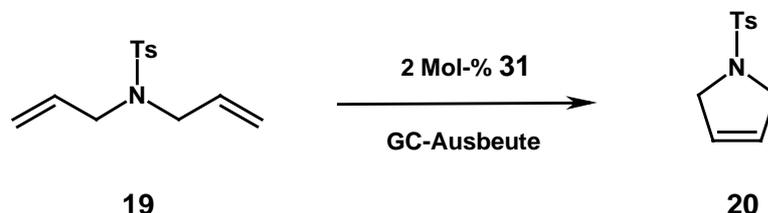


Tabelle 2.4. Einfluß des Solvens und der Temperatur.

Eintrag	Solvens	T / °C	Zeit / h	20 /%
1	CH ₂ Cl ₂	25	24	78
2	CH ₂ Cl ₂	25	24	72 ^[a]
3	CH ₂ Cl ₂	40	2.5	93
4	Toluol	80	20	64

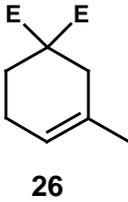
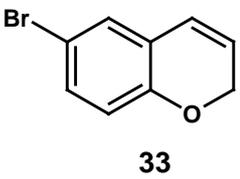
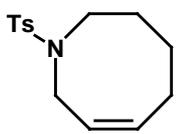
^[a] Langsames, kontinuierliches Leiten von Argon durch die Reaktionslösung.

Dabei zeigte sich, daß CH₂Cl₂ dem aromatischen Lösungsmittel Toluol überlegen ist, ein Effekt der in Kapitel 2.2.2 detaillierter betrachtet wird. Ferner beschleunigt eine Temperaturerhöhung die Reaktion stark (Eintrag 3). Hingegen führt langsames Leiten von Argon durch die Reaktionslösung zu keiner Verbesserung des Umsatzes (Eintrag 2). Dies wurde mit der Zielsetzung durchgeführt, das während der Reaktion freigesetzte Ethylen vollständig aus der Reaktionslösung zu entfernen und somit das Gleichgewicht der *per se* reversiblen Umsetzung zu Gunsten der Produkte zu verschieben.

Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden für weitere vergleichende Untersuchungen der katalytischen Aktivität der effizientesten Präkatalysatoren **30** und **31** verwendet.

An Hand der in Tabelle 2.5 aufgelisteten Beispiele läßt sich ersehen, daß mit den untersuchten Präkatalysatoren auch komplexere Substrate umgesetzt werden können. So werden zum einen die tri-substituierten Cycloalkene **32** und **26** (Eintrag 1, 2 und 3), zum anderen aber ausgehend von styrolischen Dienen auch Chromenderivate (Eintrag 4) in sehr guter Ausbeute erhalten.

Tabelle 2.5. Umsetzung komplexerer Substrate mit 2 Mol-% **30** bzw. **31** in CH₂Cl₂ bei 40 °C (E = CO₂Et).

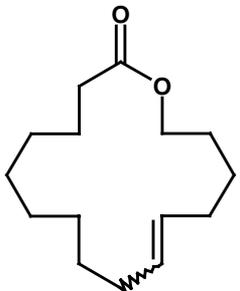
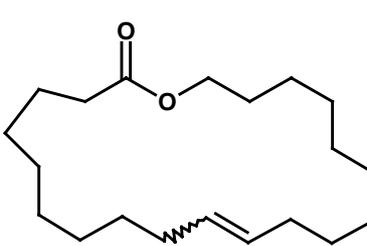
Eintrag	Produkt	Präkatalysator	Zeit / h	Ausbeute / %
1		31	2.5	91 ^[a]
2	32	30	3	81 ^[a]
3		30	16	95
4		30	3	93 ^[a]
5		31	15	69
6	34	30	22	52

^[a] GC-Ausbeute.

Die Synthese von mittleren Ringen ist auf Grund der konformativen *Pitzer*- sowie *Prelog*-Spannung besonders schwierig,^[81] dennoch konnte **34** in guter Ausbeute erhalten werden (Einträge 5 und 6). Des weiteren zeigt die Synthese des tri-substituierten Sechsrings **26**, daß der Präkatalysator **30** wesentlich aktiver ist als die Biscarben-Verbindungen **21** und **22** (vgl. Tabelle 2.3).

Makrocyclen werden in der überwiegenden Zahl der Fälle durch RCM als Mischungen der *E/Z*-Stereoisomere mit geringer Selektivität gebildet. Da eine Kontrolle des Isomerenverhältnisses bislang nahezu ausgeschlossen ist, wurden die neuartigen Ruthenium-Komplexe bezüglich ihrer Selektivität sowie Reaktivität in der Synthese der Makrolide **35** und **36** untersucht (Tabelle 2.6).

Tabelle 2.6. Synthese von Makroliden in CH₂Cl₂ bei 40 °C.

Eintrag	Produkt	[Ru]	t / h	GC-Ausbeute	<i>E/Z</i> ^[b]
1		16 (2 Mol-%)	24	56 %	2.7
2		16 (4 Mol-%)	55	81 %	3.3
3		31 (2 Mol-%)	19	72 % ^[a]	3.2
4	35	30 (2 Mol-%)	24	51 %	2.6
5		30 (4 Mol-%)	55	88 %	3.2
6		16 (4 Mol-%)	20	73 %	2.4
7		31 (4 Mol-%)	41	91 %	2.4
8	36	30 (4 Mol-%)	24	80 %	2.3

^[a] Isolierte Ausbeute, ^[b] normiert auf *Z* = 1.

Wiederum ist die Überlegenheit des mono-NHC-Komplexes **31** augenscheinlich, so daß mit 2 Mol-% dieses Präkatalysator die Verbindung **35** in einer Ausbeute von 72 % isoliert werden konnte.

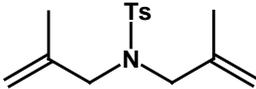
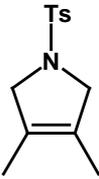
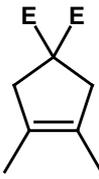
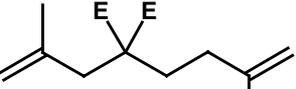
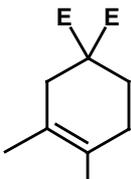
Makrolid **35** kann durch Hydrierung der Doppelbindung in 15-Pentadecanolid (*Exaltolid*[®]), einen kommerziell relevanten Geruchs- sowie Naturstoff, überführt werden.^[77]

Im Vergleich hierzu müssen von den Präkatalysatoren **16** und **30** nach 24 h Reaktionszeit weitere 2 Mol-% des jeweiligen Präkatalysators zugesetzt werden, um eine quantitative Reaktion zu gewährleisten. Hierbei wurde beobachtet, daß sich nach der wiederholten Zugabe des Präkatalysators das *E/Z*-Isomerenverhältnis von ca. 2.6 auf 3.2 bei jetzt vollständigem Umsatz veränderte. Es scheint naheliegend, daß es sich um einen sekundär ablaufenden, „metathetischen Isomerisierungsprozeß“ handelt,^[82] der im Verlauf der Reaktion das Stereoisomerenverhältnis des thermodynamischen Gleichgewichtes generiert.

Da die Leistungsfähigkeit der Präkatalysatoren **30** und **31** die der aktivsten bisher bekannten Verbindungen auf Rutheniumbasis übertraf, wurden Reaktionen von Substraten untersucht, die zuvor mit Ruthenium-Komplexen nicht erfolgreich umgesetzt werden konnten. So wurde versucht, tetra-substituierte Cycloalkene darzustellen. Diese Transformation stellte bis *dato* eine Domäne der wesentlich luftempfindlicheren Präkatalysatoren auf Basis früher Übergangsmetalle dar.

Wie Tabelle 2.7 zeigt, konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit *erstmalig tetra-substituierte Cycloalkene durch RCM mit Ruthenium-Präkatalysatoren* erhalten werden. Dies belegt das erheblich erweiterte Anwendungspotential der NHC-Komplexe.

Tabelle 2.7. Synthese tetrasubstituierter Cycloalkene (5.0 Mol-% [Ru], CH₂Cl₂, 40 °C, E = CO₂Et).

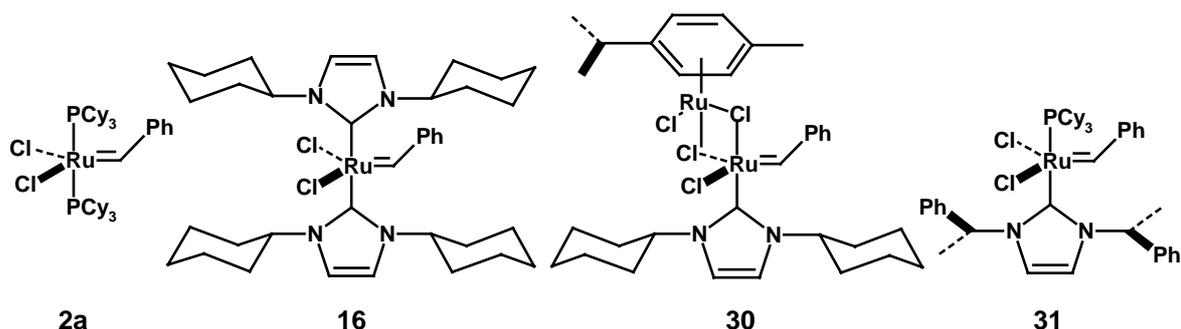
Eintrag	Substrat	Produkt	[Ru]	Zeit / h	Ausbeute / %
1			31	16	80
2	37	38	30	16	63
3			31	24	64 ^[a]
4			31	14	96
5	41	42	30	14	88
6			31	13	83
7	43	44	30	13	65

^[a] GC-Ausbeute.

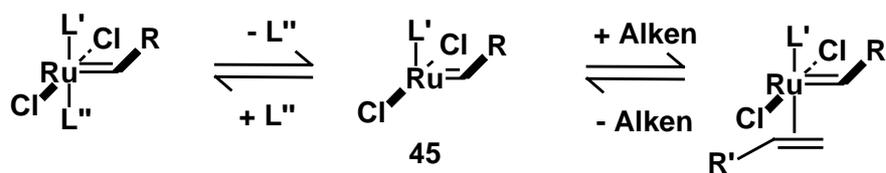
Résumé der Versuche mit Alkyl-substituierten NHC-Komplexen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse belegen die herausragenden Eigenschaften der neuartigen Metathese-Präkatalysatoren. So wird die exzellente Kompatibilität gegenüber polaren Gruppen der Ruthenium-Verbindungen mit einer Reaktivität in der Olefin-Metathese verbunden, die mit jener der Molybdän-Verbindung **1a** vergleichbar ist.

Die experimentellen Befunde geben die nachfolgende Reaktivitätsabstufung wieder:



Der von *Grubbs* vorgeschlagene Mechanismus^[23] der RCM basiert auf der Hypothese, daß ein dissoziativer Reaktionspfad, in dessen Verlauf die 14-Elektronenverbindung **45** generiert wird, in erster Linie für die Initiierung verantwortlich gemacht werden kann.



Schema 2.5. Ein potentieller Mechanismus.

Dies bedeutet, daß ein elektronenreicher Ligand L' wesentlich effizienter die Dissoziation eines Liganden L'' bewirkt und somit zu einer effektiveren Initiierung führt. Des weiteren stabilisiert dieser Ligand L' zugleich aber das Zentralatom der gebildeten Elektronenmangelverbindung **45** im eigentlichen katalytischen Cyclus. Da *N*-heterocyclische Carbene verglichen mit Phosphinen stärkere σ -Donoren darstellen,^[28] ist es nachvollziehbar, daß Präkatalysatoren des Typs der Verbindung **16** stabiler und teilweise aktiver sind als das Bisphosphinanalogue **2a**.

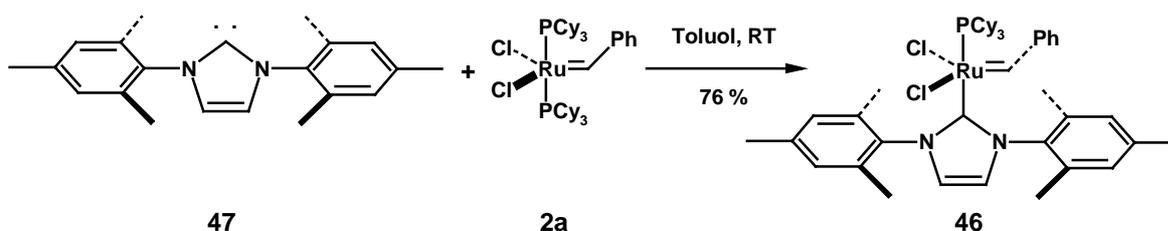
Eine weitere Reaktivitätssteigerung kann durch eine Ligandensphäre, wie sie in Verbindung **31** vorliegt, erzielt werden. Hier ist neben einem NHC ein Phosphin zugegen, das während des katalytischen Cyclus bevorzugt dissoziiert. So wird eine effizientere Aktivierung erreicht.

Die Beobachtung, daß sich der Komplex **30** als weniger aktiv als die Verbindung **31** erweist, wird wie folgt gedeutet: Auf Grund des leichter dissoziierenden Molekülfragmentes findet zwar eine wesentlich schnellere Initiierung statt, jedoch kann das generierte Intermediat im „resting state“ nicht durch Koordination eines Phosphins stabilisiert werden. So unterliegt es leichter einem unimolekularen Zerfall.^[83] Während diese primär elektronischen Effekte plausibel die Reaktivitätsabstufungen der unterschiedlichen Verbindungen erklären können, sollten hauptsächlich sterische Einflüsse innerhalb einer Gruppe analoger Komplexe Bedeutung besitzen.

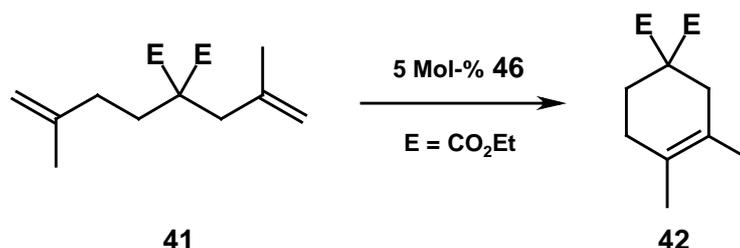
In diesem Kontext entwarf *Nolan* ein aus kristallographischen Daten der Verbindungen Cp*Ru(L)Cl abgeleitetes Modell zur Quantifizierung des sterischen Bedarfs unterschiedlicher Carbenliganden L.^[28] Auch wenn dieses Modell auf Festkörperdaten basiert und aus diesem Grund seine Gültigkeit für Lösungen in Frage gestellt werden mag, sind die abgeleiteten Parameter hilfreiche Indizien. Demnach besitzen *N*-heterocyclische Carbene mit aromatischen Substituenten einen größeren Raumanpruch als *N*-Alkylsubstituierte. Um die Richtigkeit dieses Konzepts zu prüfen, wurde der Präkatalysator **46**^[84] in der Olefin-Metathese untersucht.

2.2.2 Arylsubstituierte NHC-Komplexe

Der mono-NHC-Komplex **46** wurde ausgehend von dem Carben **47**^[85] im Gramm-Maßstab in einer Ausbeute von 76 % dargestellt. Wiederum sollten zunächst die Reaktionsbedingungen optimiert werden. Auf Grund der im vorigen Kapitel gemachten Erfahrungen wurde die Umsetzung des Malonats **41** als Testreaktion gewählt.



Schema 2.6. Synthese des Komplexes **46**.^[84]

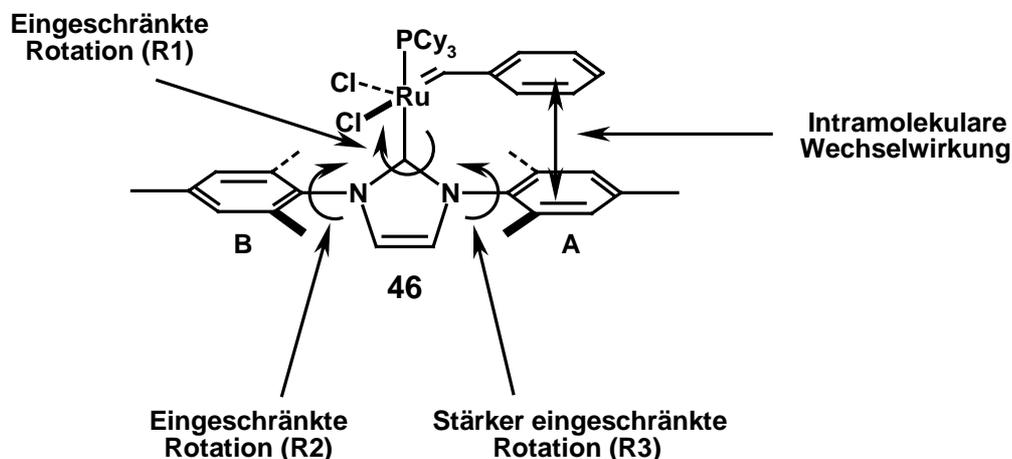
**Tabelle 2.8.** Solvensabhängigkeit der Reaktivität.

Eintrag	Solvens	Temperatur / °C	Zeit / min	42 (GC) / %
1	CH ₂ Cl ₂	40	60	54
2	Toluol	80	15	98

Die Ergebnisse in Tabelle 2.8 verdeutlichen, daß die Reaktivität des Präkatalysators **46** jene des aktivsten Alkyl-substituierten NHC-Komplexes **31** bei weitem übertrifft. Ferner zeigt sich, daß der Präkatalysator **46** in Toluol eine wesentlich größere Effizienz als in CH₂Cl₂ besitzt. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen für Alkyl-substituierte *N*-heterocyclische Carbenkomplexe (Kapitels 2.2.1).

Eine genauere Untersuchung der an einem 600-MHz-Spektrometer aufgenommenen NMR-Daten kann zur Klärung dieses Phänomens dienen. So wird nicht nur eine eingeschränkte Rotation um die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung (R1) festgestellt, so daß den beiden Mesitylresten separate Signalgruppen zugeordnet werden müssen, sondern ebenfalls eine Verbreiterung dieser Signale. Weiterhin ist die wesentlich ausgeprägtere Linienverbreiterung der Signale des Ringes A signifikant. Diese ist auf eine stärker eingeschränkte Rotation um die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung (R3) zurückzuführen (Abbildung 2.3).

Prinzipiell sind zwei Argumentationen zur Erklärung dieses Phänomens naheliegend. Einerseits scheint eine sterische Wechselwirkung des Mesityl-Substituenten mit dem Benzylidenrest möglich, andererseits weisen die in Kapitel 2.6 und 2.11 aufgeführten Kristallstrukturen analoger Mesityl-substituierter-NHC-Komplexe eine π - π -Wechselwirkung des Mesitylrestes A mit dem Benzylidensubstituenten auf.

**Abbildung 2.3.** Strukturbild des Carbenkomplexes **46** in Lösung.

Es mag eingewendet werden, daß es sich hierbei um ein Strukturmerkmal des Festkörpers handelt, das für die solvatisierte Spezies nicht zwangsläufig gültig sein muß. Jedoch wird in C_6D_6 eine Koaleszens der in CD_2Cl_2 verbreiterten Signale für die Mesityl-Protonen 10'-H festgestellt (Abbildung 2.4). Eine Signalform-Analyse ermöglicht eine Abschätzung der Austauschrate, die in CD_2Cl_2 ca. 480 s^{-1} , in C_6D_6 hingegen ca. 2000 s^{-1} beträgt. Bei 300 K entspricht dies einer Enthalpiedifferenz der Rotationsbarrieren von

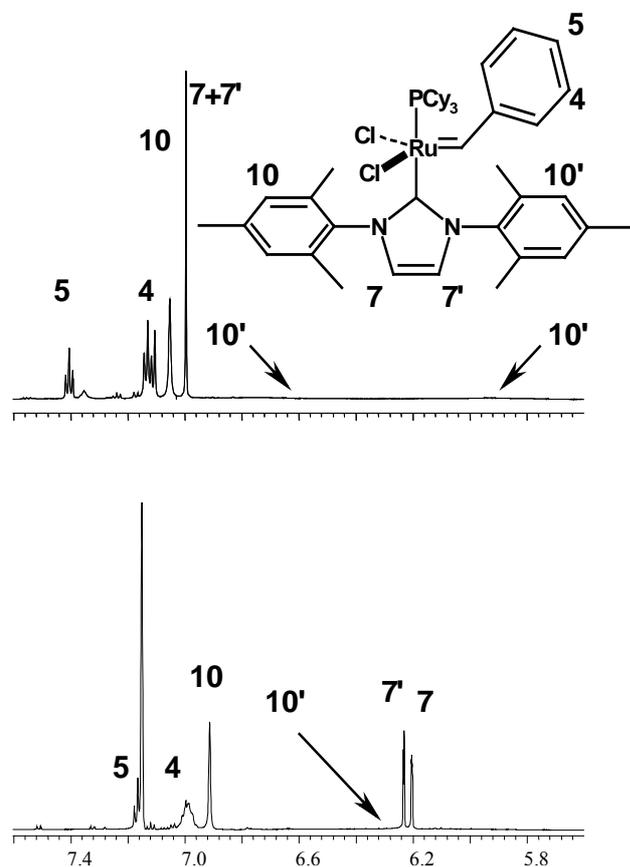


Abbildung 2.4. Ausschnitt der 1H -NMR-Spektren von **46** in CD_2Cl_2 (oben) und C_6D_6 .

Allerdings wird das Dien **48** durch den Komplex **46** in Toluol partiell in das 20-gliedrige Makrolid **49** überführt. Hierbei wird im Verlauf der Reaktion durch Isomerisierung einer terminalen Doppelbindung ein RCM-Prozeß möglich, bei dem Propen abgespalten wird. Solche Umsetzungen wurden bereits mit dem Präkatalysator **2a** beobachtet.^[86-88] Das Nebenprodukt **49** ist jedoch durch einfache säulenchromatographische Reinigung nicht abtrennbar, so daß dieser Sachverhalt eine Limitierung für präparative Anwendungen aufzeigt.

Durch den Einsatz von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel kann die Bildung von **49** drastisch reduziert werden, so daß der 21-gliedrige Ring **36** in einer Ausbeute von 71 % isoliert werden kann (Tabelle 2.9, Eintrag 6). Da weder in Toluol bei 40 °C die Bildung der Nebenprodukte unterdrückt, noch in 1,2-Dichlorethan ein quantitativer Umsatz unter Verwendung von 1.2 Mol-% erreicht werden kann (Einträge 4 und 6), handelt es sich hierbei nicht um einen thermischen Effekt, sondern um den Einfluß des Lösungsmittels.

$3.5 \pm 0.4\text{ kJ/mol}$. Die Beobachtung der Solvensabhängigkeit der Rotationsbarriere läßt eine sterische Wechselwirkung als Grund für die eingeschränkte Drehbarkeit wenig plausibel erscheinen.

Mit den Ergebnissen steht aber die Vermutung im Einklang, daß eine Interaktion des aromatischen Lösungsmittels mit der intramolekularen π - π -Wechselwirkung konkurriert, so daß die Rotationsbarriere verkleinert wird. Zieht man weiterhin in Betracht, daß für die formale [2+2]-Cycloaddition des Alkens mit dem Benzyliden-Carben eine Präorganisation dieses Fragmentes wahrscheinlich ist, basiert die Solvensabhängigkeit der Reaktivität vermutlich auf der Ausblidung dieser π - π -Wechselwirkung.

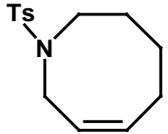
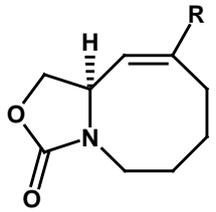
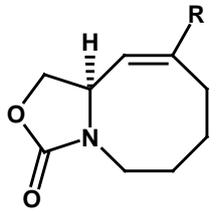
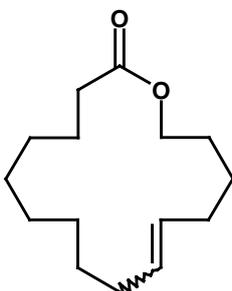
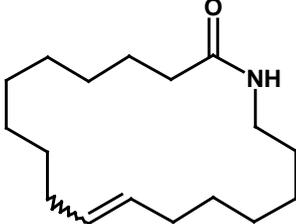
Tabelle 2.10. RCM sterisch anspruchsvoller Substrate mit **46** (Toluol /80 °C, E = CO₂Et).

Eintrag	Produkt	Mol-%	t / h	Ausbeute	
1		50	2.5	9	96 % ^[a]
2		40	8.0	24	77 % ^[a]
3		26	2.0	0.25	96 %
4		42	5.0	0.25	98 %
5		44	5.0	6	72 % ^[b]

^[a] Sukzessive Zugabe des Präkatalysators, ^[b] CH₂Cl₂ / 40 °C.

Mit Hilfe der in Tabelle 2.10 aufgelisteten Daten läßt sich die verbesserte Reaktivität des Präkatalysators **46** erkennen. Insbesondere die Tatsache, daß das tetra-substituierte Cycloalken **40** in einer Ausbeute von 77 % *isoliert* werden kann, verdient Beachtung. Neben der größeren Effizienz in der Umsetzung von sterisch anspruchsvollen Substraten konnte auch die Anwendungsbreite in der Synthese von mittleren und großen Ringen erheblich erweitert werden (Tabelle 2.11).

Tabelle 2.11. RCM unter Bildung mittlerer und großer Ringe mit **46** (CH₂Cl₂ / 40 °C).

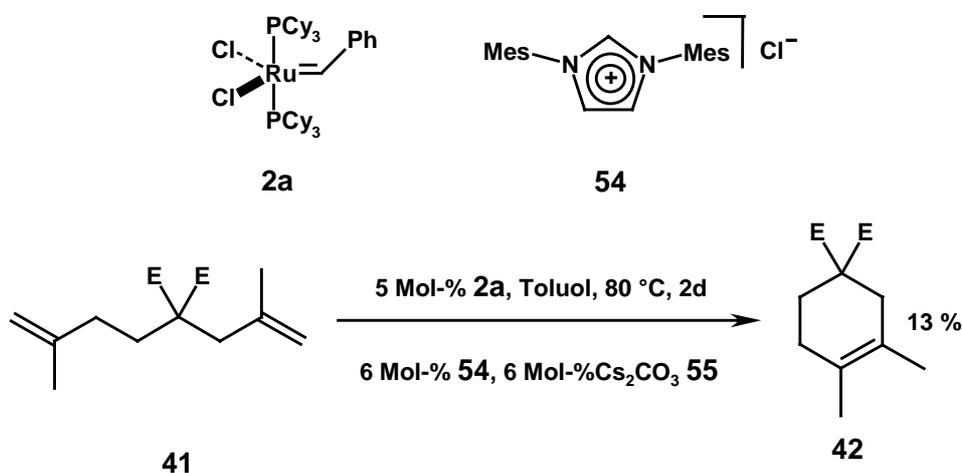
Eintrag	Produkt	Mol-%	t / h	Ausbeute	
1		34	1.0	7	64 %
2		51	1.0	9	62 % (R = H) ^[a]
3 ^[b]		52	5.0	---	95 % (R = Me)
4		35	2.0	23	72 % (E/Z: 3.3)
5		53	3.0	9	82 % ^[c]

^[a] Sukzessive Zugabe des Katalysators, ^[b] durchgeführt von I. Storch de Gracia, ^[c] Stereoisomerenverhältnis nicht bestimmt.

Wiederum ist der Präkatalysator **46** aktiver als die Verbindungen **2a**, **30** und **31**. So wird zum Beispiel der achtgliedrige Ring **34** mit nur 1 Mol-% **46** innerhalb von 7 h in einer isolierten Ausbeute von 64 % erhalten. Des weiteren verdient die Synthese der Verbindung **52** Erwähnung, da es sich hierbei um die erstmalige Darstellung eines tri-substituierten Achtringes durch Ruthenium-katalysierte RCM handelt.

Nachdem in Kapitel 2.1 der erfolgreiche Einsatz der Bis-NHC-Komplexe in der präparativen RCM beschrieben werden konnte, wurde die überlegene Leistungsfähigkeit der mono-NHC-Präkatalysatoren **30** und **31** festgestellt. Dieses Ergebnis kann mit dem von *Grubbs* postulierten dissoziativen Mechanismus^[23] erklärt werden. Nachfolgend konnte durch vergleichende Untersuchungen die verbesserte Aktivität des Aryl-substituierten NHC-Komplexes demonstriert werden, die in dem größeren räumlichen Anspruch des Liganden ihren Ursprung besitzt.

Der Versuch einer Vereinfachung des Systems wurde in Form einer *in-situ* Generierung des Carbens durch Deprotonierung von **54** mittels Cs_2CO_3 (**55**) unternommen (Schema 2.7).^[91]



Schema 2.7. Versuch der RCM mittels *in-situ*-Generierung des Komplexes **46**.

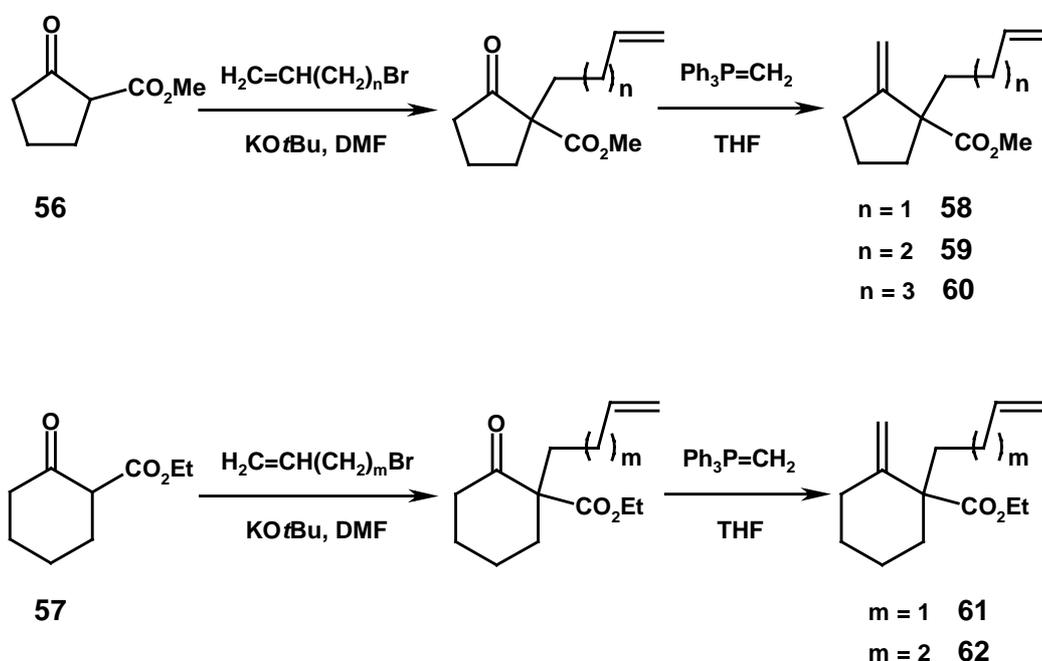
Allerdings wurde ein ineffizienteres System erhalten, so daß der isolierte Präkatalysator **46** für die folgenden Untersuchungen verwendet wurde.

2.3 Anwendungen auf die Organische Synthesechemie

2.3.1 Synthese bicyclischer Verbindungen

Brückenkopf-Olefine weisen eine enorme Ringspannung auf (vgl. die *Bredtsche-Regel*).^[92] Daher sollte die Leistungsfähigkeit der NHC-Komplexe in der Synthese bicyclischer Brückenkopf-Alkene geprüft werden. Des weiteren stellen diese gespannten Doppelbindungen außergewöhnlich reaktive Funktionalitäten dar, die eine Vielzahl von Additionsreaktionen eingehen. So könnten ausgehend von diesen unterschiedliche Sesquiterpene^[93] synthetisiert werden.

Durch eine Sequenz, bestehend aus einer Alkylierung^[94] der β -Ketoester **56** bzw. **57** und einer sich anschließenden *Wittig*-Olefinierungs-Reaktion mittels des Triphenylmethylenphosphorans, wurden die Diene **58** - **62** erhalten (Schema 2.8).



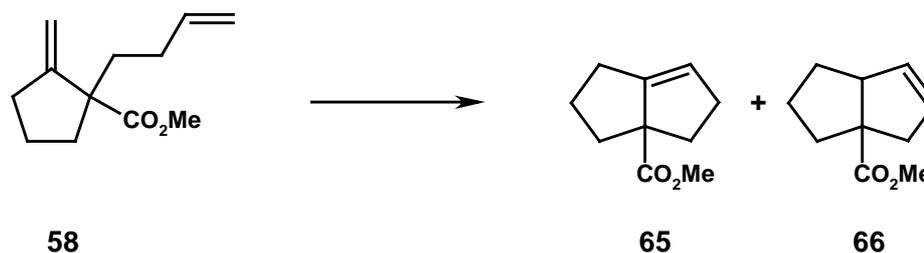
Schema 2.8. Synthese der Substrate.

Aus Tabelle 2.12 geht hervor, daß die Bicyclo[4.3.0]Verbindungen **63** und **64** sowohl mit dem Präkatalysator **31** als auch mit der Verbindung **46** in exzellenter Ausbeute erhalten werden. Hierbei ist eine Reaktionsführung unter Hochverdünnungsbedingungen zur Minimierung der Oligomerenbildung notwendig.

**Tabelle 2.12.** Synthese der bicyclischen Verbindungen **63** und **64** (CH_2Cl_2 / 40 °C).

Eintrag	Substrat	Produkt	[Ru] (Mol-%)	Zeit / h	Ausbeute /%
1	59	63	31 (7.5)	18	89
2	59	63	46 (5.0)	6	93
3	61	64	31 (5.0)	2	95
4	61	64	46 (5.0)	1	98

Wieder zeigte sich, daß die Reaktivität des Präkatalysators **46**, der einen sterisch anspruchsvolleren Aryl-Substituenten am NHC trägt, jener des Komplexes **31** überlegen ist. So wird *selbst in* CH_2Cl_2 einerseits eine geringere Katalysatormenge und eine kürzere Reaktionszeit benötigt, andererseits eine bessere Ausbeute erhalten. Diese wesentlich höhere Reaktivität verdeutlicht sich ferner im Verlauf der Umsetzung des Substrates **58**.

**Tabelle 2.13.** Umsetzung des Substrates **58**.

Eintrag	[Ru] (Mol-%)	Solvens (T)	Zeit / h	Gesamtausbeute / %	Anteil / % ^[b]	
					65	66
1	31 (10)	CH_2Cl_2 (40 °C)	48	22 ^[a]	100	---
2	46 (5)	Toluol (80 °C)	1.25	90	50	50
3	46 (5)	CH_2Cl_2 (40 °C)	2	94	88	13

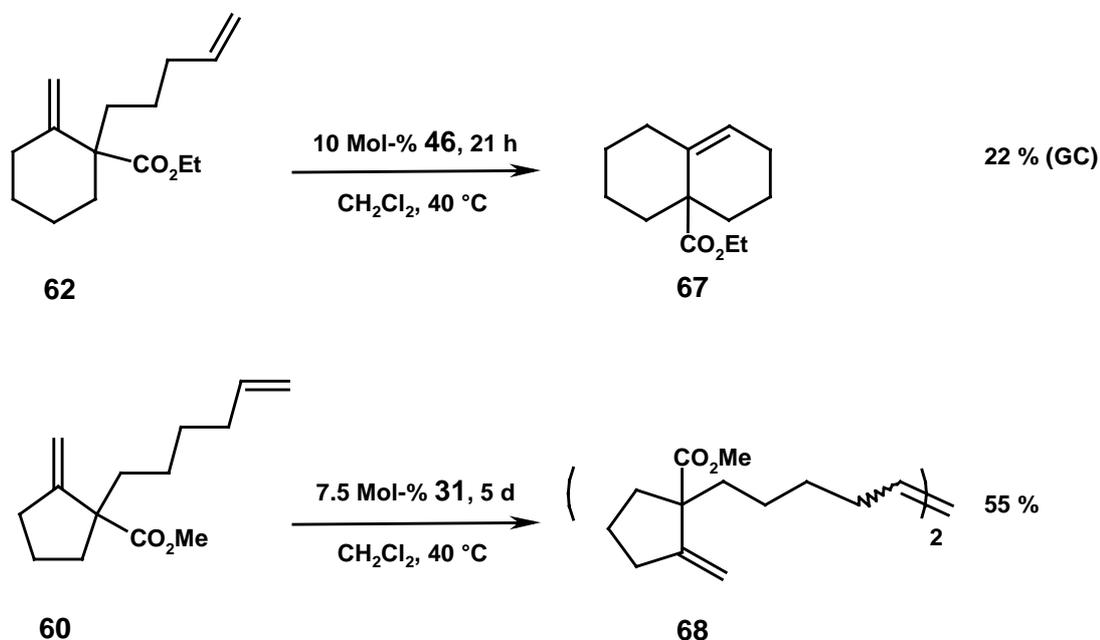
^[a] GC-Ausbeute, ^[b] mittels NMR- bzw. GC-Analytik bestimmt.

Die in Tabelle 2.13 wiedergegebenen Ergebnisse belegen die ausgezeichnete Reaktivität des Präkatalysators **46**, welche die Isolierung der Bicyclo[3.3.0]-Octen-Verbindungen **65** und **66** in Toluol in einer sehr guten Gesamtausbeute von 90 % erlaubt. In diesem Fall wird jedoch eine erhebliche Isomerisierung des gespannten Brückenkopf-Olefins zum thermodynamisch stabileren Cycloalken **66** beobachtet.

Diese kann durch den Einsatz von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bis auf ein Verhältnis von 7 : 1 zu Gunsten des Alkens **65** verringert werden. In Übereinstimmung mit den in Kapitel 2.2.2 gemachten Beobachtungen wird somit auch hier das Ausmaß der Isomerisierung durch Variation des Lösungsmittels minimiert.

Einschränkend seien jedoch die in Schema 2.9 gezeigten Reaktionen aufgeführt. Auch unter Variation der Reaktionsbedingungen konnten im Zuge der Umsetzung des Substrates **62** nur 22 % der Verbindung **67** neben dimeren Spezies mittels GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden.

Des weiteren stellten sich im Verlauf der Umsetzung des Substrates **60** die dimeren Olefine **68** als einzig nachweisbare Produkte heraus. Diese wurden in einer Ausbeute von 55 % isoliert. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß hierbei lediglich der weniger aktive Präkatalysator **31** zum Einsatz gekommen ist.

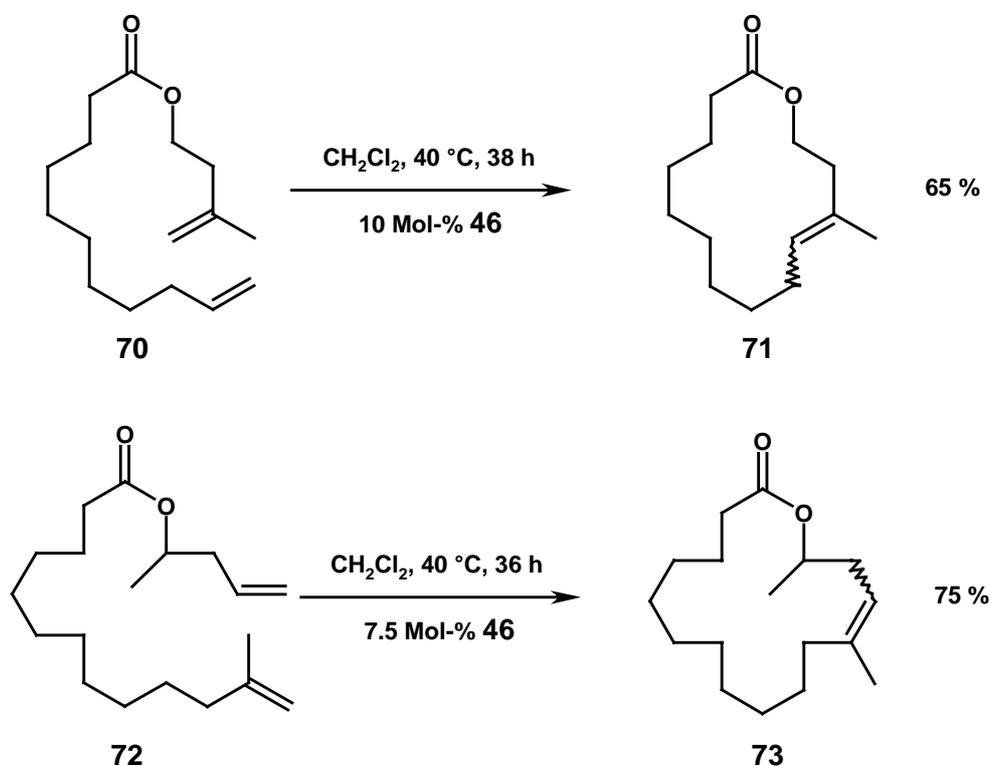
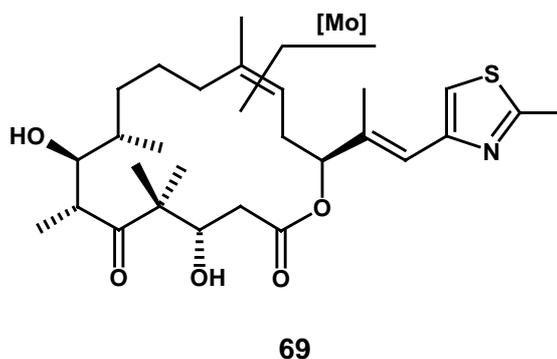


Schema 2.9. Limitierungen der Bicyclensynthese.

2.3.2 Tri-substituierte Makrocyclen

Die Olefin-Metathese zum Aufbau tri-substituierter Makrocyclen stellte bisher eine Domäne des von *Schrock* entwickelten Molybdän-Präkatalysators **1a** dar.^[18] Die außergewöhnliche Bedeutung, die derartige Makrocyclisierungen besitzen, verdeutlicht sich beispielsweise in der Synthese der cytotoxischen Epothilone B und D (**69**).^[95] Weil sich der gemischte Carben-Phosphin-Komplex **46** als weniger empfindlich bezüglich des sterischen Anspruches des Substrates erwiesen hat, wurde der Aufbau eines tri-substituierten Makrolides untersucht.

Wie dem Schema 2.10 entnommen werden kann, glückte erstmals die Ruthenium-katalysierte Synthese tri-substituierter Makrolide durch RCM. Wiederum stellte sich heraus, daß die Umsetzung in Toluol effizienter verläuft. So wird in diesem Lösungsmittel bereits mit 5 Mol-% des Präkatalysators **46** ein quantitativer Umsatz des Substrates **70** erzielt. Wegen der als Nebenreaktion ablaufenden Isomerisierung wurden die präparativen Umsetzungen des Substrates **70** und des Esters **72** jedoch in Dichlormethan als Solvens durchgeführt.

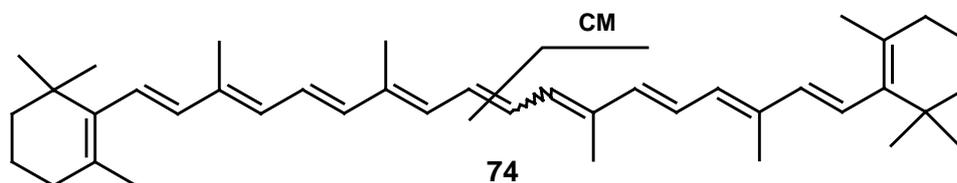


Schema 2.10. Tri-substituierte Makrocyclen durch Ruthenium-katalysierte RCM.

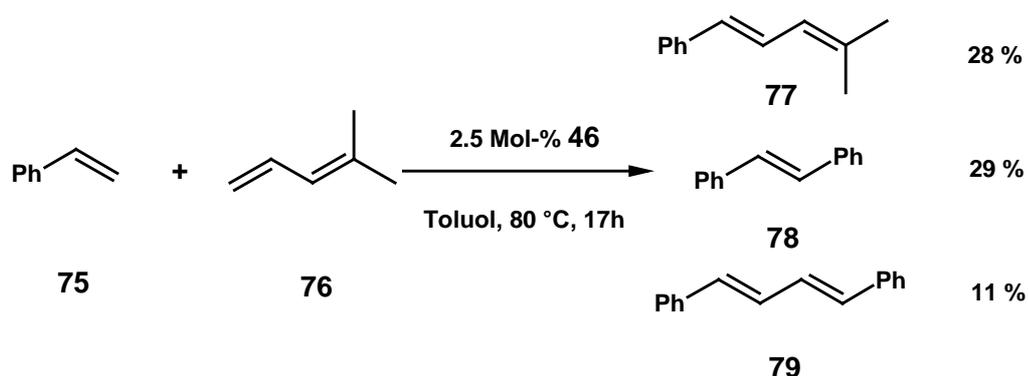
Für die Erörterung des genauen Reaktionsverlaufes der Synthese tri-substituierter Makrolide sei auf Kapitel 2.8 verwiesen.

2.3.3 Kreuzmetathese konjugierter Polyene – Synthese von β -Carotin (74)

Das im Pflanzen- und Tierreich weit verbreitete β -Carotin (74) besitzt unter anderem als Lebensmittelfarbstoff beachtliches wirtschaftliches Interesse.^[96] Aus diesem Grunde wurde die Synthese des Provitamin A aufbauend auf einer stereoselektiven Homodimerisierung ausgehend von Vitamin-A-Aldehyd ins Auge gefasst.

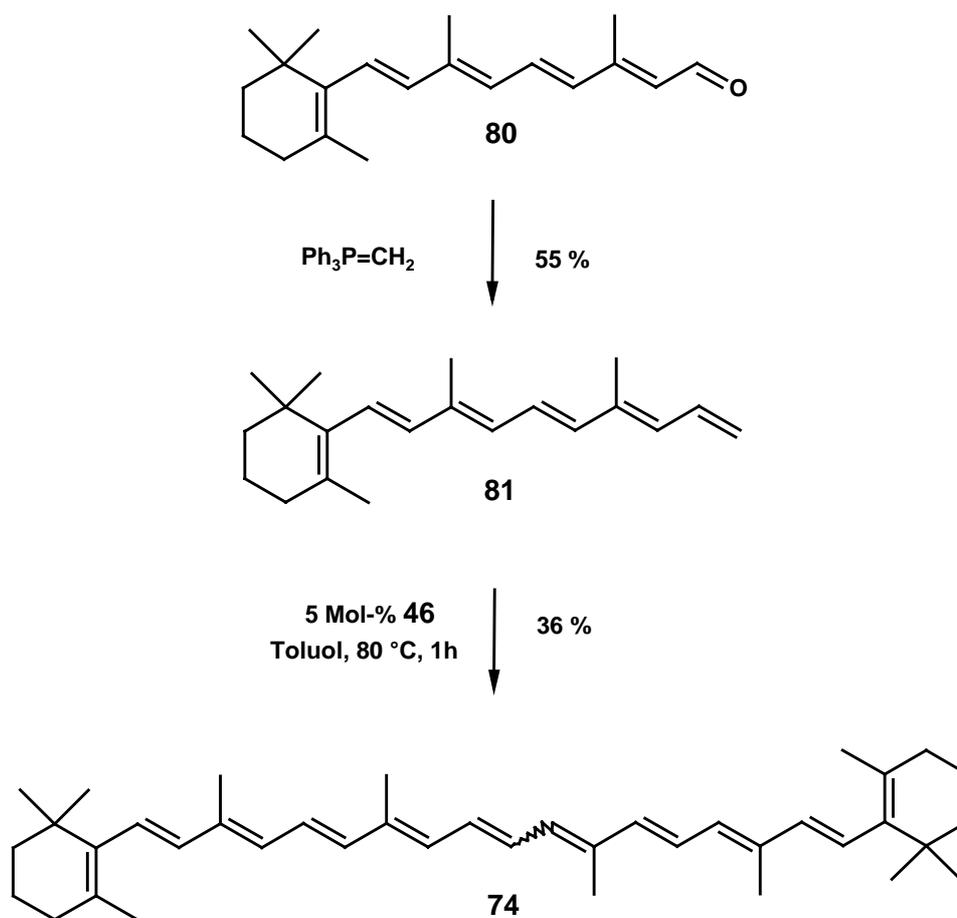


Bis *dato* sind jedoch keine selektiven intermolekularen Kreuzmetathesen *konjugierter* Diene in der Literatur dokumentiert. Folglich wurde zunächst an der Umsetzung von Styrol (75) mit 4-Methyl-penta-1,3-dien (76) die Selektivität der Kreuzmetathese dieser Olefine studiert.



Schema 2.11. Kreuzmetathese unter Verwendung eines konjugierten Diens.

Die in Schema 2.11 dargestellte Reaktion spiegelt neuerlich die exzellente Reaktivität der Verbindung **46** wider. So wird auf der einen Seite ein aromatisch-substituiertes Alken umgesetzt und auf der anderen Seite sogar die interne, tri-substituierte Doppelbindung der Verbindung **76** der Metathese zugänglich macht. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß **79** nur durch eine Kreuzmetathese von **77** mit **75** gebildet worden sein kann.

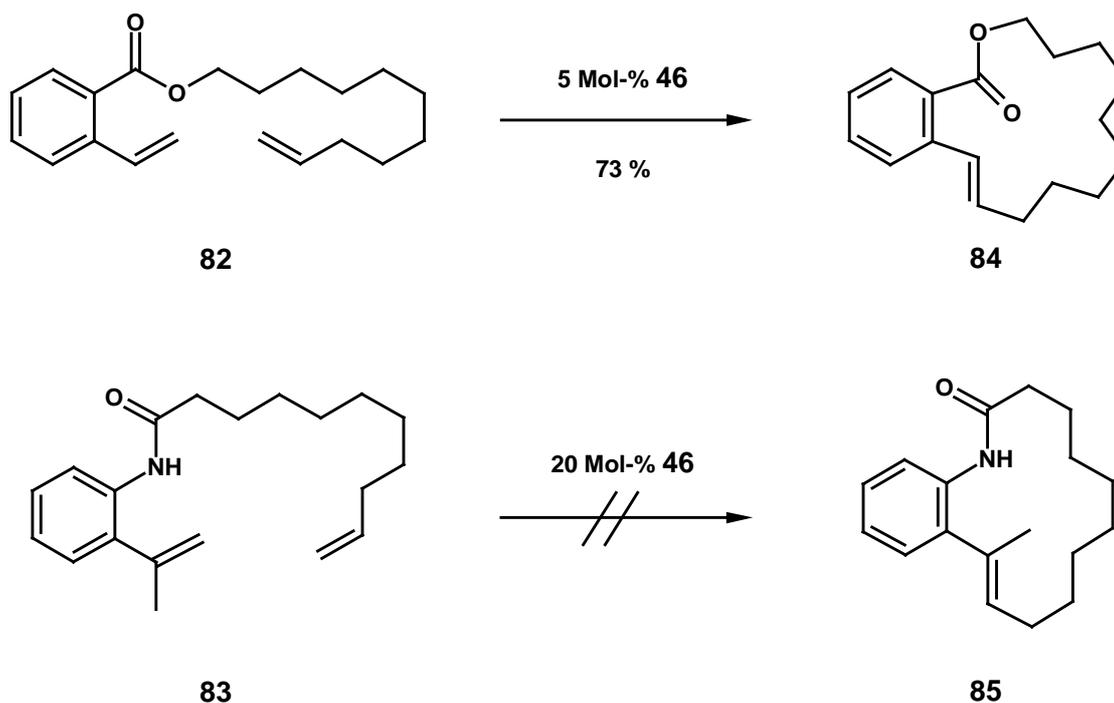


Schema 2.12. Synthese des β -Carotin (74).

Jedoch stellt dieses Ergebnis für die geplante Anwendung auf die Synthese von β -Carotin (74) kein ermutigendes Resultat dar, da somit eine die Selektivität reduzierende Reaktion der konjugierten Diene **81** sowie **74** zu befürchten stand. Aus vermutlich diesem Grund konnte β -Carotin (74) lediglich in einer Ausbeute von 36 % ausgehend von dem durch *Wittig*-Olefinierung des Vitamin-A-Aldehyds **80** erhaltenen Polyen **81** isoliert werden (Schema 2.12).

2.3.4 RCM aromatisch-substituierter Diene

Im Verlauf der Studien zur Synthese des β -Carotin (**74**) wurde die ausgezeichnete Leistungsfähigkeit des Präkatalysators **46** in der Umsetzung von Styrolderivaten erkannt. Daher wurde die Ringschluß-Metathese beispielhaft mit Hilfe der Substrate **82** und **83** studiert.

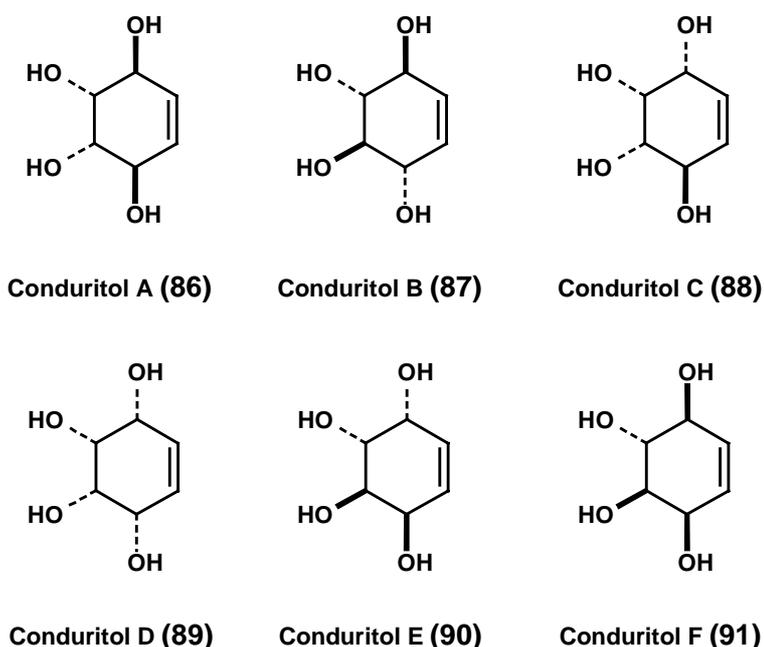


Schema 2.13. RCM aromatisch substituierter Diene.

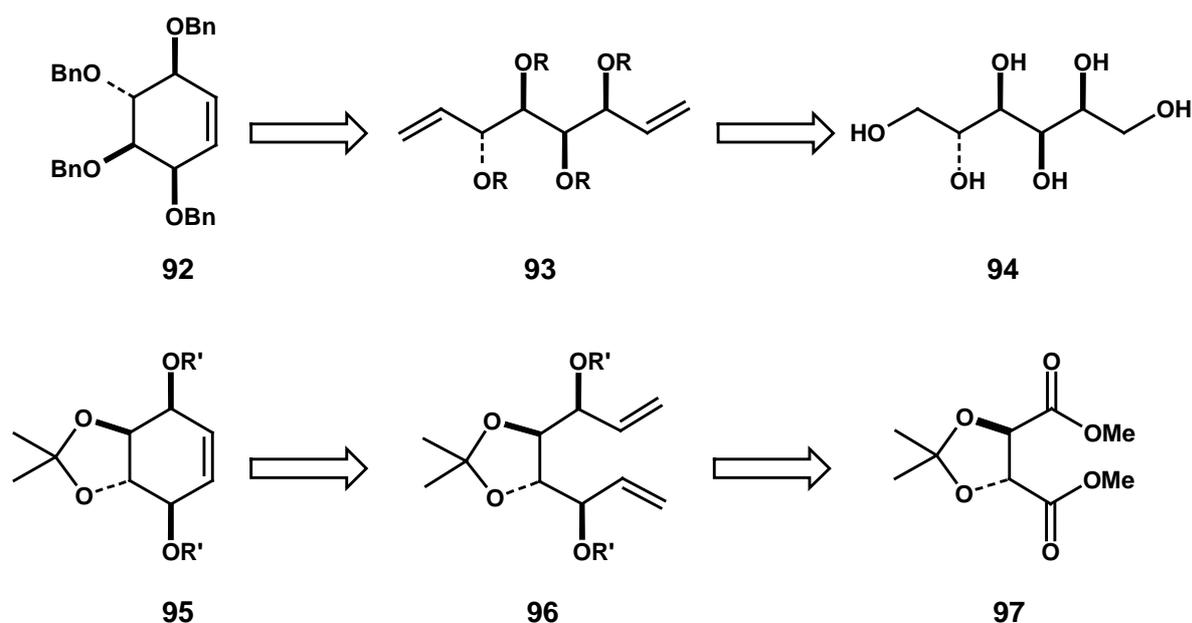
Die Synthese des Cycloalkens **84** in einer Ausbeute von 73 % verdeutlicht die Reaktivität des Komplexes **46** (Schema 2.13). In Analogie zu den in der Literatur beschriebenen^[97] und oben aufgeführten Studien wird stereoselektiv das *E*-Isomer gebildet. Wird hingegen zusätzlich zu der Substitution durch einen aromatischen Rest der räumliche Bedarf des Alkens erhöht, kann selbst unter Verwendung von 20 Mol-% des Präkatalysators **46** nur die Bildung dimerer Spezies beobachtet werden (GC-MS).

2.3.5 Formale Totalsynthese der Conduritole A, E und F

Generell weisen polyoxygenierte Cyclohexen-Derivate diverse biologische Aktivitäten auf und sind häufig als enantiomerenreine Ausgangsmaterialien in Naturstoffsynthesen zum Einsatz gekommen.^[98-100] Daher haben die Conduritole A-F (86 – 91) sowie deren Derivate ein beträchtliches Maß an Aufmerksamkeit auf sich gezogen und sind in den letzten Jahren wiederholt Gegenstand präparativer Arbeiten gewesen. Obgleich die Literatur bereits



erfolgreiche Zugänge zum Aufbau dieses Grundgerüsts dokumentiert,^[98-100] stellt die RCM eine äußerst geeignete Synthesemethode dar. Die benötigten Dien-Substrate sind ausgehend von preiswerten Zuckeralkoholen bzw. Weinsäureestern einfach zugänglich (Schema 2.14).



Schema 2.14. Retrosynthetische Analyse der Conduritole E und F.^[104]

Die retrosynthetische Analyse der Zielverbindungen verdeutlicht, daß die (-)-Conduritole F (**91**) und E (**90**) die Stereochemie der D-Glucose bzw. der D-Mannose aufweisen. Des weiteren spiegelt sich jene der *meso*-Verbindung Conduritol A (**86**) in der Struktur der Galaktose wider. Die Synthese der Diene **98**, **99** und **101** wurde in unserer Arbeitsgruppe von *D. El Tom* durchgeführt und ist in der Literatur im Detail beschrieben.^[101] Sie basiert auf einer *Swern*-Oxidation^[102] der tetra-Benzyl-geschützten Diole **93**^[103] und nachfolgender Olefinierung mit dem *Tebbe*-Reagenz^[21,104].

Eine alternative Route zur Darstellung eines Dien-Vorläufers des Conduritol E (**95**), die in unserem Arbeitskreis von *Armin Milchereit* durchgeführt wurde, basiert auf der Reduktion des (2*R*,3*R*)-Isopropyliden-Weinsäuredimethylesters (**97**) mit DIBAL-H und anschließender Addition des *Grignard*-Reagenzes Vinylmagnesiumbromid an die entstandenen Aldehyde.^[101]

Eine effiziente Umsetzung des Substrates **98** mit 5 Mol-% des Bisphosphinkomplexes **2a** ist nicht möglich. Selbst nach einer Reaktionszeit von 60 h wurden mittels GC-Analytik nur 32 % des Cycloalkens **92** nachgewiesen, obgleich in der Literatur zahlreiche erfolgreiche Synthesen von Saccharid-Analoga beschrieben wurden^[88,105-135]. Setzt man jedoch in dieser Reaktion die mono-NHC-Verbindung **46** oder den Molybdän-Präkatalysators **1a** ein, so wird **92** in exzellenter Ausbeute erhalten (Tabelle 2.14).

In gleichfalls sehr guter Ausbeute werden die Derivate der Conduritole E **100** und A **102** unter Einsatz des Präkatalysators **46** erhalten.

Insbesondere der Vergleich der Einträge 6 und 7 führt die Hauptcharakteristika des Carben-Komplexes **46** eindrucksvoll vor Augen. So besitzt er auf der einen Seite eine ausreichende Reaktivität, um eine effiziente Umsetzung des Substrates **103** zu gewährleisten, toleriert aber auf der anderen Seite die alkoholische Funktionalität.

Daß die Leistungsfähigkeit der Verbindung **2a** bei weitem von jener des Präkatalysator **46** übertroffen wird, zeigt sich an Hand der Einträge 8 und 9. Während das Dien **105** in Gegenwart von nur 1 Mol-% des Komplexes **46** bereits in 5 h umgesetzt wird, bedarf es einer Menge von 20 Mol-% des Bisphosphinanlogons **2a**, um nach einer Reaktionszeit von 120 h (!) einen vergleichbaren Umsatz zu erreichen (Tabelle 2.14).

Tabelle 2.14. Formale Totalsynthese der Conduritole A, E und F.

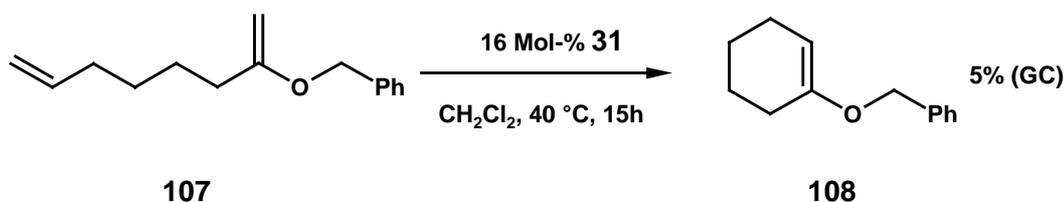
Eintrag	Substrat	[M]	Mol-%	t / h	Produkt	Ausbeute	
1		2a	5	60		32 % ^[a]	
2		98	1a	5	1		92 92 %
3		46	5	2		89 %	
4		99	46	5	1		100 90 %
5		101	46	5	3		102 85 %
6 ^[b]		103	1a	5	2		0 %
7 ^[b]		46	1.5	2			69 %
8 ^[b]		105	2a	20	120		77 %
9 ^[b]		46	1	5			71 %

^[a] GC-Ausbeute, ^[b] von H. Krause durchgeführt.

Somit konnte im Verlauf der formalen Totalsynthese der Conduritole A (**86**), E (**87**) und F (**88**) die Überlegenheit der neuartigen Präkatalysatoren in der RCM gegenüber den bis *dato* den Standard definierenden Komplexen **1a** und **2a** aufgezeigt werden.

2.3.6 Elektronenreiche Alkene

Elektronenreiche Diene, wie z. B. Enolether, lassen sich befriedigend nur unter Verwendung des reaktiveren Molybdän-Präkatalysators **1a** cyclisieren.^[112,136] Prinzipiell sollten die neuartigen Ruthenium-Verbindungen jedoch ebenfalls eine hinreichende Leistungsfähigkeit besitzen, um derartige Substrate umzusetzen.



Schema 2.15. Umsetzung eines Enolethers.

Als Testreaktion wurde die in Schema 2.15 gezeigte Transformation des Enolethers **107** gewählt.^[136] Zwar kann eine Produktbildung mittels GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden, jedoch ist diese mit 5 % sehr gering.^[137]

2.3.7 Elektronenarme Alkene

Elektronenarme Alkene stellten bislang äußerst schlechte Substrate für RCM-Reaktionen dar. Obwohl vereinzelte Berichte über erfolgreiche Umsetzungen dieser Verbindungen existieren, waren sie weit von einer generellen Anwendung entfernt und bedurften in der Regel einer Lewis-Säure als Additiv.^[118,138-141] Mechanistische Arbeiten lassen darauf schließen, daß der mit der produktiven Metathese-Reaktion konkurrierende rapide Zerfall der Estercarben-Komplexe einer effizienten RCM entgegenwirkt.^[89]

Als Testreaktion wurde die Umsetzung des Substrates **109** zum tetra-substituierten Dihydropyranon **110** studiert (Schema 2.16).

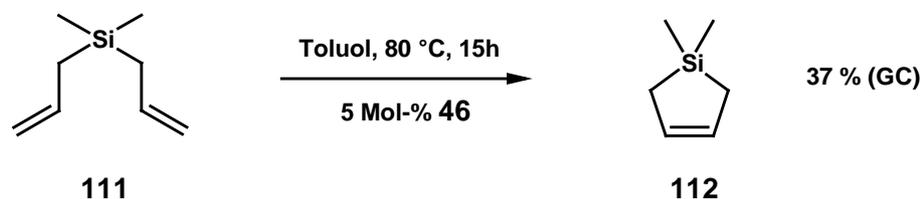
Eine gute Ausbeute des Produktes **110** von 70 % wird selbst in CH_2Cl_2 erzielt. Dies stellt die erste Synthese eines tetra-substituierten, elektronenarmen Cycloalkens durch RCM dar. Zwar kann in Toluol eine bessere Ausbeute erhalten werden, jedoch wurde CH_2Cl_2 ob des niedrigen Siedepunktes des Produktes als vorteilhaft erachtet.^[142] Durch Zusatz von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ konnte die Ausbeute nicht weiter gesteigert werden.



Schema 2.16. Umsetzung eines elektronenarmen Alkens.

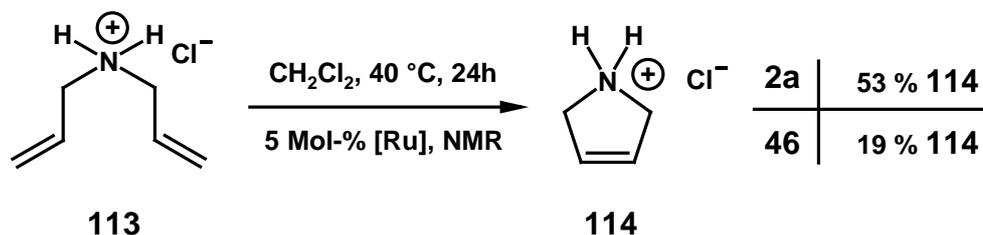
2.3.8 Weitere Umsetzungen

Das Bisallyl-dimethylsilan (**111**), dessen Umsetzung bislang nur unter Verwendung des von *Basset* entwickelten Präkatalysators **3** beschrieben wurde,^[143] konnte der RCM unter Einsatz des Präkatalysators **46** erfolgreich zugänglich gemacht werden (Schema 2.17).



Schema 2.17. Umsetzung eines Allylsilans.

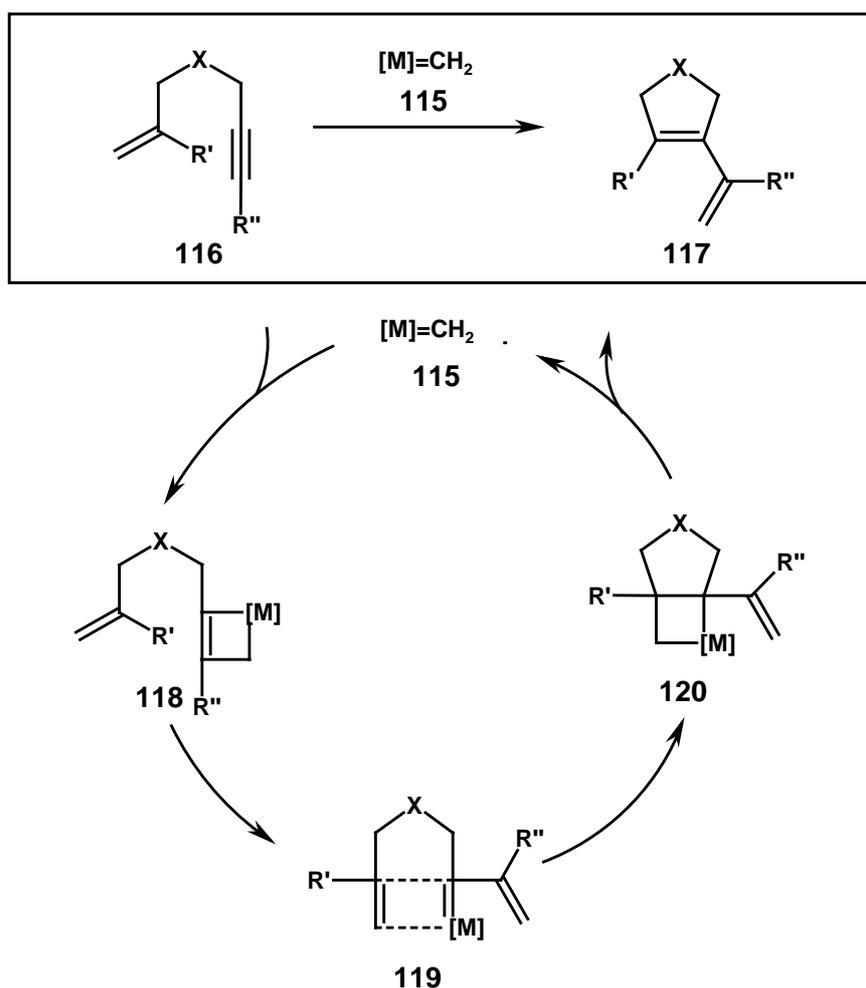
Ferner wurde im Rahmen der Transformation des Hydrochlorides **113** eine geringere Reaktivität des Präkatalysators **46** verglichen mit dem Bisphosphinanalogon **2a** registriert (Schema 2.18). Möglicherweise deutet dies auf eine Limitierung hin. Detaillierte Studien stehen noch aus.



Schema 2.18. Umsetzung eines Hydrochlorides.

2.3.9 Enin-Cycloisomerisierung

Nachdem die Leistungsfähigkeit des Präkatalysators **46** eingehend in der Metathese von Dienen untersucht worden war, wurden Enin-Cycloisomerisierungen studiert (Schema 2.19).^[144,145] Dabei geht eine Übergangsmetall-Alkyldenspezies **115** im initiierenden Schritt eine [2+2]-Cycloaddition mit der Alkin-Funktionalität des Enins **116** ein, wodurch das Metallacyclobuten **118** generiert wird.^[146,147] Nach einer formalen [2+2]-Cycloreversion unter Ausbildung des Alkyldens **119** findet daraufhin eine formale [2+2]-Cycloaddition unter Einbeziehung der Alkenfunktionalität statt. Das hierbei intermediär auftretende Metallacyclobutan **120** regeneriert in einer formalen [2+2]-Cycloreversion den eigentlichen Katalysator **115** unter Ausbildung des konjugierten Diens **117**.



Schema 2.19. Postulierter Mechanismus der Enin-Metathese.

Neben der offensichtlichen Analogie der Mechanismen der Dien- und der Enin-Metathese bestand eine zusätzliche Motivation für ein eingehenderes Studium dieser Cycloisomerisierung in der Tatsache, daß es sich um eine atomökonomische^[148] Reaktion handelt, in der keinerlei Nebenprodukte gebildet werden. Weiterhin eröffnet der Aufbau des konjugierten 1,3-Dien-Gerüsts Möglichkeiten der anschließenden Funktionalisierung, wie z. B. die Synthese von annelierten Ringsystemen durch *Diels-Alder*-Reaktion.^[149-155]

Aus diesem Grund wurde geprüft, ob das Anwendungsprofil des Präkatalysators **46** in dieser Reaktion in bezug auf **2a** erweitert ist. In der Literatur konnten bisher keine Ruthenium-katalysierten Enin-Metathesen beschrieben werden, in deren Verlauf eine tetra-substituierte, endocyclische Doppelbindung aufgebaut wird. Somit wurde die Umsetzung des Substrates **121** als aussagekräftiger Test gewählt (Tabelle 2.15).

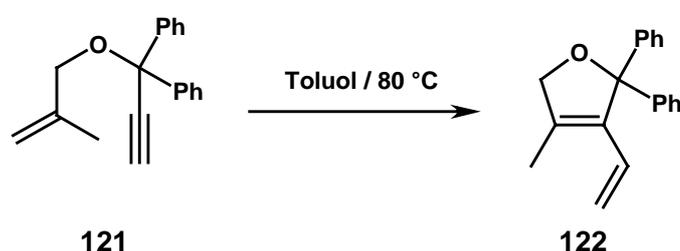


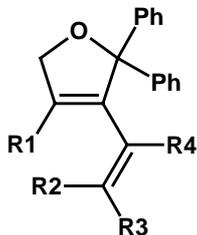
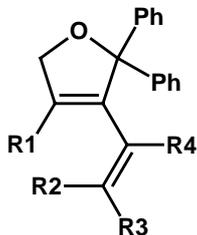
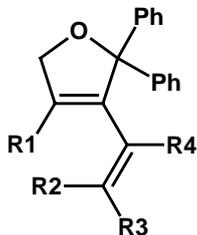
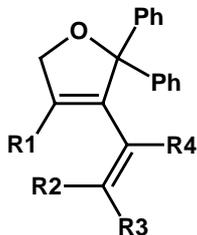
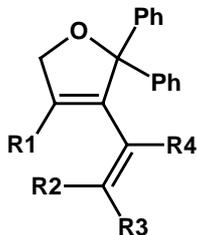
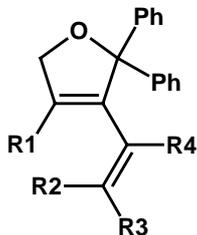
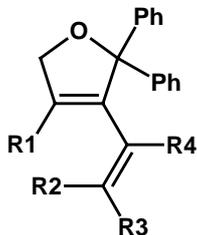
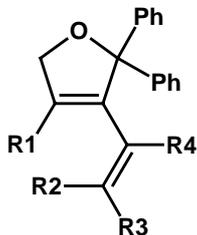
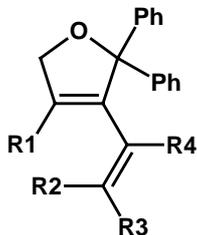
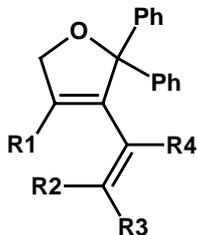
Tabelle 2.15. Enin-Metathese des Substrates **121**.

Eintrag	[Ru]	Mol-%	Zeit / h	Ausbeute / %
1	2a	5.0	24	< 5 ^[a]
2	46	5.0	18	75 ^[a]
3	46	1.0	32	42

^[a] GC-Ausbeute.

Wie an Hand des Eintrages 2 ersehen werden kann, gelang mit Präkatalysator **46** die Synthese des Cycloalkens **122**. Bisphosphin-Komplex **2a** ist hingegen nicht in der Lage, dieses anspruchsvolle Substrat zu cyclisieren. Die in Tabelle 2.16 zusammengefaßten Reaktionen zeigen, daß eine Abhängigkeit der isolierten Ausbeute von dem sterischen Anspruch des Substrates, insbesondere von dem Substitutionsgrad der Reste in der α -Position des Sauerstoffes, zu verzeichnen ist. Jedoch können die 2,5-Dihydrofurane unabhängig hiervon in befriedigender bis sehr guter Ausbeute isoliert werden. Eine Substitution durch eine Methylgruppe wird sowohl in der internen und terminalen Position des Olefins als auch am Alkin toleriert.^[156]

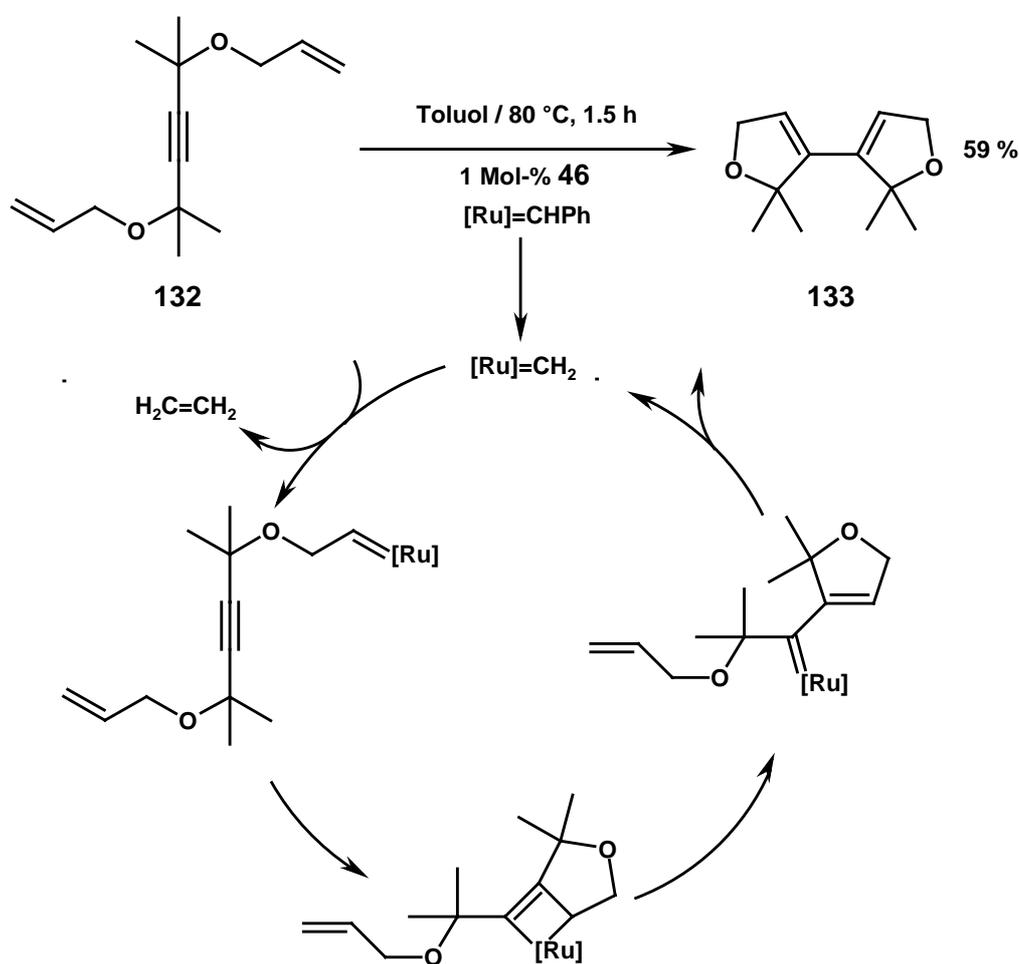
Tabelle 2.16. Enin-Metathese mit **46** (1 Mol-%, Toluol / 80 °C).^[a]

Eintrag	Produkt	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	t / h	Ausbeute	
1		123	H	H	H	H	1	85 %
2		122	Me	H	H	H	32	42 %
3		124	H	H (Me)	Me (H)	H	0.5	84 %
4		125	H	H	H	H	0.25	80 %
5		126	Me	H	H	H	1.5	67 %
6		127	H	H (Me)	Me (H)	H	2.5	56 %
7		128	H	Me	Me	H	2.5	77 %
8		129	H	H	H	Me	0.25	93 %
9		130	Me	H	H	Me	96	0 %
10		131	H	H	H	H	0.75	69 %

^[a] Isolierte Ausbeuten.

Selbstverständlich besitzt das Anwendungspotential der Verbindung **46** ebenfalls Limitierungen, die sich zum Beispiel an Hand von Eintrag 9 erahnen lassen. Hier scheint das Substrat selbst für den Präkatalysator **46** räumlich zu überfrachtet, so daß keine Produktbildung beobachtet werden kann.

Zuletzt sei eine gleichfalls verwandte Reaktion aufgeführt, und zwar die Eninen-Metathese, deren postulierter Mechanismus^[157-159] in Schema 2.20 wiedergegeben ist. Da dieser analog jenem der oben aufgeführten Enin-Metathese über eine konsekutive Abfolge von formalen [2+2]-Cycloadditions- und Cycloreversionschritten verläuft, wird auf eine eingehende Diskussion verzichtet. Vielmehr konnte unter Verwendung der Verbindung **46** erstmals ein räumlich anspruchsvoller Substituent in der α -Position des Alkins toleriert werden. Dieses gibt erneut die erweiterte Leistungsfähigkeit der NHC-Komplexe wieder.



Schema 2.20. Eninen-Cycloisomerisierung.

2.4 Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid

Ein den meisten Makrocyclisierungsmethoden inhärenter Nachteil besteht in der Tatsache, daß sie nach dem *Ruggli-Ziegler'schen-Verdünnungsgesetz*^[160] in möglichst geringer Konzentration durchgeführt werden sollten, um konkurrierende Oligo- bzw. Polymerisationsreaktionen zu minimieren. Die zunehmende globale Umweltbelastung mit Schadstoffen anthropogenen Ursprungs gebietet jedoch Einschränkungen im Gebrauch organischer, potentiell toxischer Lösungsmittel.

Auf Grund der ökologischen und toxikologischen Unbedenklichkeit von Kohlendioxid besteht eine, insbesondere für industrielle Anwendungen interessante, Alternative in der Verwendung von überkritischem Kohlendioxid (scCO₂) als Solvens.^[161] Prozeßtechnische Aspekte, wie die Nichtbrennbarkeit sowie das Vermeiden von Gas/Flüssig-Phasengrenzen, lassen CO₂ im Vergleich zu konventionellen Lösungsmitteln attraktiv erscheinen. Ferner eröffnet die Nutzung von CO₂ als Solvens und gleichzeitig als C₁-Baustein weitere Möglichkeiten für die homogene Katalyse.^[162-164] Seine hervorragenden Extraktionseigenschaften werden zudem seit langem in der großtechnischen Entkoffeinierung von grünen Kaffeebohnen in dem von *Zosel* entwickelten Verfahren genutzt.^[164]

Nachdem bereits 1996 von *Desimone* ringöffnende Metathesepolymerisationen (ROMP) unter Einsatz von CO₂ als Lösungsmittel durchgeführt worden waren,^[165] wurden die diesem Solvens innewohnenden Vorteile von *Fürstner* und *Leitner* in der RCM erkannt.^[166] So wurde die Variation der physikalisch-chemischen Eigenschaften des überkritischen Mediums durch Veränderung der Dichte elegant zur Selektivitätserhöhung von Makrocyclisierungen genutzt. Während bei einem Wert kleiner als 0.65 g/cm³ hauptsächlich oligomere Reaktionsprodukte durch ADMET gebildet wurden, ließ sich durch Erhöhung der Dichte die Ausbeute des Makrolids **35** auf über 80 % optimieren. Ferner ermöglichte die Wechselwirkung des Solvens mit einem sekundären Amin im Rahmen der Synthese des Azamakrolids *Epilachnen* den direkten Einsatz des Präkatalysators **2a**. Dieses Phänomen wurde auf die intermediäre reversible Ausbildung einer Carbaminsäure zurückgeführt.

Somit schien es lohnenswert zu prüfen, ob auch die Präkatalysatoren mit NHC-Liganden kompatibel mit den drastischen Reaktionsbedingungen (p = 180 bar) in scCO₂ sind.

Die Umsetzungen wurden in einem Hochdruckautoklaven durchgeführt, der mit einem Sichtfenster ausgestattet war und dessen schematische Zeichnung in Abbildung 2.5 veranschaulicht ist. Über ein Sechsweg-Ventil können automatisiert Proben *on-line* in einen Gaschromatographen injiziert werden, der mit einem Massenspektrometer gekoppelt ist. Somit wird sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Kontrolle des Reaktionsfortganges ermöglicht.^[167]

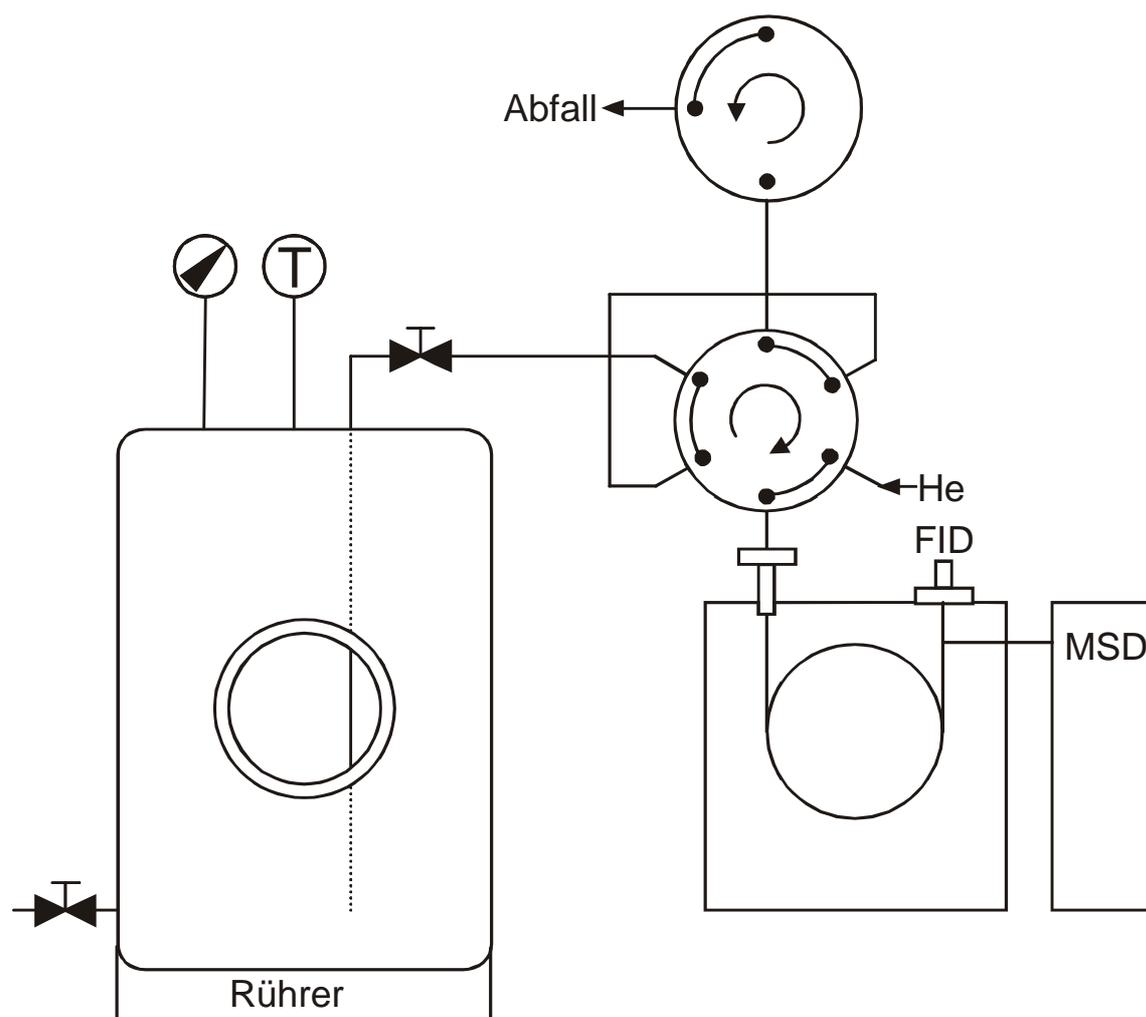
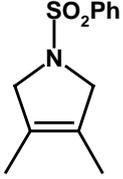
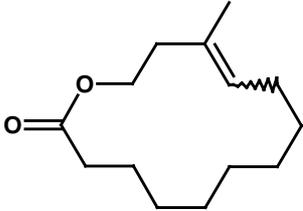
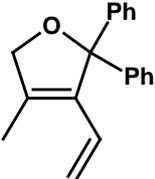
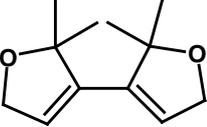


Abbildung 2.5. Hochdruckautoklav mit GC/MS-Analytik.

Bereits die Umsetzung des Bisallyl-diethylmalonats veranschaulicht, daß Rutheniumkomplexe, die ein *N*-heterocyclisches Carben in der Koordinationssphäre aufweisen, in überkritischem CO₂ katalytische Aktivität besitzen (Tabelle 2.17, Eintrag 1). Ebenfalls die wesentlich anspruchsvolleren Reaktionen, wie die Darstellung der tetra-substituierten Cycloalkene **50** und **40**, die Synthese des tri-substituierten Makrocyclus **71** sowie die Cycloisomerisierung zu der Bis-dihydrofuranyl-Verbindung **133** verlaufen in Ausbeuten, die vergleichbar mit jenen sind, die in organischen Lösungsmitteln erhalten werden.

Tabelle 2.17. RCM in scCO₂ (E = CO₂Et).

Eintrag	Produkt	Mol-%	Zeit	Ausbeute	
1		134	2.5	24 h	quant. ^[a]
2		50	2.5	24 h	83 %
3		40	5.0	24 h	18 % ^[a]
4		40	5.0	120 h	51 % ^[a]
5		71	5.0	72 h	51 % ^[a]
6		122	5.0	36 h	22 %
7		133	5.0	20 h	62 %

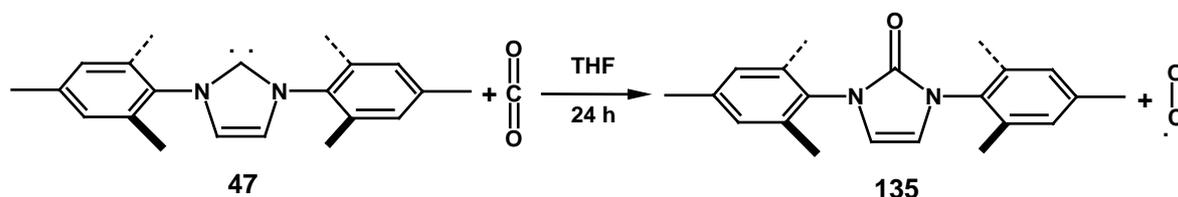
^[a] GC-Ausbeute.

Hierbei wurde festgestellt, daß für einen ähnlich guten Umsatz eine längere Reaktionszeit nötig ist, wobei die katalytische Aktivität über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt (Eintrag 3 und 4).

Dieses Phänomen steht im Einklang mit der Beobachtung, daß der Präkatalysator **46** nur in geringem Ausmaß in überkritischem Kohlendioxid löslich ist. So wird eine Suspension, deren fluide Phase nicht gefärbt ist, beobachtet. Im Hinblick auf eine Verbesserung der Löslichkeit ist daher eine Modifizierung der Ligandensphäre mit perfluoralkylsubstituierten Resten sinnvoll (Kapitel 2.11).

Die über einen längeren Zeitraum aufrechterhaltene katalytische Aktivität verdeutlicht, daß der Präkatalysator **46** unter den Reaktionsbedingungen ($p = 180 \text{ bar}$, $T = 40 \text{ °C}$, $\rho \approx 0.75 \text{ g / mL}$) *per se* stabil ist.

Dissoziierte hingegen der Carben-Ligand vom Ruthenium, könnte theoretisch eine in Schema 2.21 abgebildete „Metathese“ stattfinden.^[168] Um dies zu prüfen, wurde das Carben **47** mit einem Überschuß festem Kohlendioxid bei Raumtemperatur in THF umgesetzt.



Schema 2.21. Potentielle Metathese.

Die Verbindung **135** wird nicht im Zuge der Umsetzungen im überkritischen Kohlendioxid beobachtet, was die Stabilität des Komplexes **46** bestätigt.

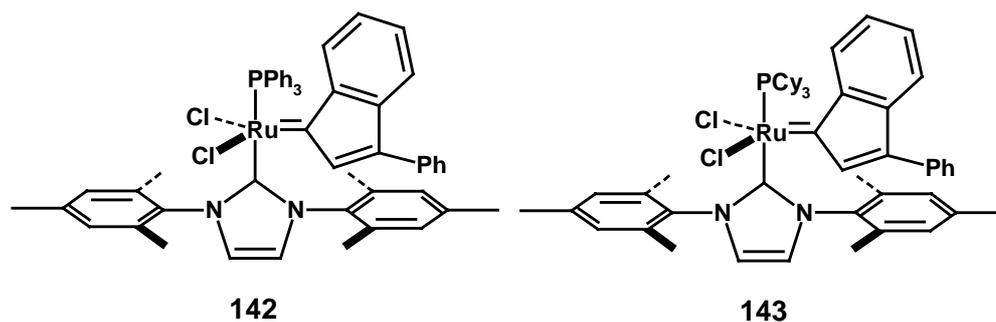
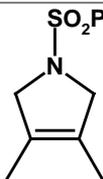
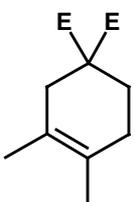
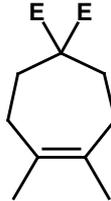


Abbildung 2.6. Indenyliden-Präkatalysatoren.

Ein Vergleich der katalytischen Aktivitäten der Verbindungen **142** und **143** ist aus mechanistischer Sicht interessant. So zeigt sich, daß der Triphenylphosphin-Komplex **142** mit einer wesentlich geringeren Halbwertszeit als das Tricyclohexylphosphin-Analogon **143** zerfällt. Dies legt die Vermutung nahe, daß der katalytische Zyklus im Fall der Indenylidenkomplexe ebenfalls über eine Dissoziation eines Phosphins als initiiertem Schritt verläuft.

Tabelle 2.18. RCM unter Einsatz der Komplexe **142** und **143** (E = CO₂Et).

Eintrag	Produkt	[Ru]	Mol-%	Zeit / h	Ausbeute
1		142	5.0	3.25	33 % ^[a]
2	40	143	5.0	24	21 % ^[a]
3		142	5.0	38	70 %
4	50	143	5.0	8	97 %
5		143	2.5	0.5	89 %
6		143	5.0	3.5	71 %

^[a] GC-Ausbeute, ^[b] sukzessive Zugabe des Präkatalysators.

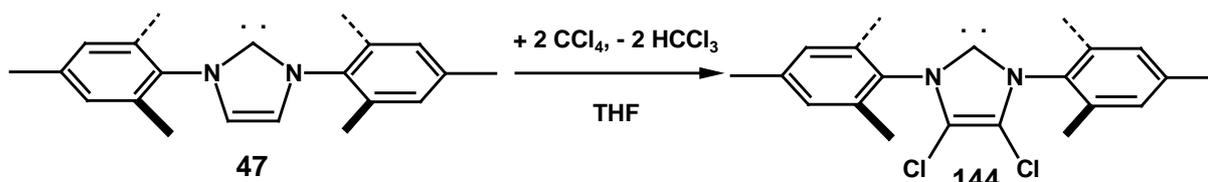
2.6 Synthese weiterer symmetrischer NHC-Komplexe

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Untersuchungen haben verdeutlicht, daß die nachfolgenden Charakteristika den aktivsten Katalysator auszeichnen:

- eine Ligandensphäre mit einem NHC und einem Phosphin,
- aromatische Substituenten am NHC sowie
- ein Benzylidencarben.

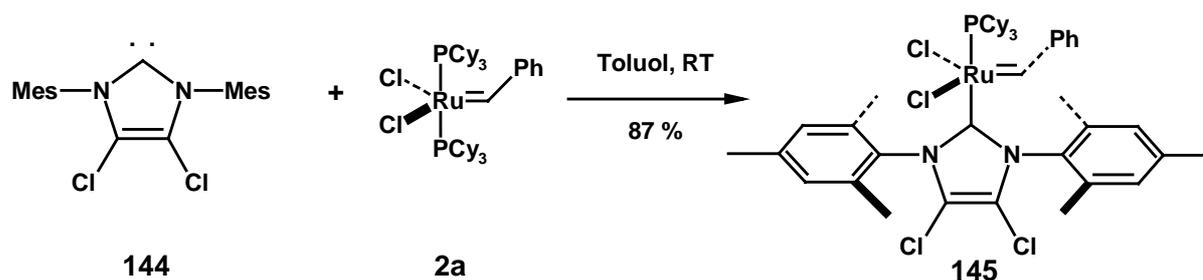
Somit wurde die Synthese von weiteren Komplexen mit diesen Strukturmerkmalen durchgeführt. Hierbei sollte sowohl der elektronische als auch der sterische Einfluß des NHC-Liganden variiert werden.

Um den elektronischen Effekt untersuchen zu können, wurde das Carben **144** nach *Arduengo*^[175] in einer Ausbeute von 84 % dargestellt.



Schema 2.23. Synthese des Carbens **144**.

In Analogie zu der Synthese des Komplexes **46** läßt sich ausgehend von der Verbindung **144** selektiv bei Raumtemperatur der mono-NHC-Komplex **145** in einer Ausbeute von 87 % synthetisieren (Schema 2.24).



Schema 2.24. Synthese des Komplexes **145**.

Die Reaktionskontrolle kann auf Grund der Luftstabilität des Komplexes **145** durch Dünnschichtchromatographie erfolgen. Ferner ist eine säulenchromatographische Reinigung des Komplexes **145** durchführbar (Ausbeute: 79 %), von dem eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden konnte.

Die in Abbildung 2.7 dargestellte Struktur im Festkörper verdeutlicht, daß Verbindung **145** eine quadratisch-pyramidale Koordinationsphäre besitzt.

Ein für mechanistische Aspekte wichtiges Strukturmerkmal stellt die ausgeprägte π - π -Wechselwirkung des Benzylidenrestes mit dem in Abbildung 2.7 oben erkennbaren Mesitylrest dar (vergleiche Kapitel 2.12). Dies kann NMR-spektroskopisch ebenfalls in einer CD_2Cl_2 -Lösung bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum werden zwei breite Signale für die Protonen 10'-H sowie ein scharfes für 10-H beobachtet (Abbildung 2.8). Somit ist auch in Lösung die Rotation um die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung N1-C11 in wesentlich stärkerem Ausmaß behindert als die um die Bindung N2-C31.

Es ist bemerkenswert, daß die Substitution der Wasserstoff- durch Chloratome am Heterocyclus des NHC und damit einhergehend der negative induktive Effekt keinen signifikanten Einfluß auf die Struktur der Verbindung **145** hat, wie aus dem Vergleich mit der publizierten Struktur von **46**^[84] hervorgeht.

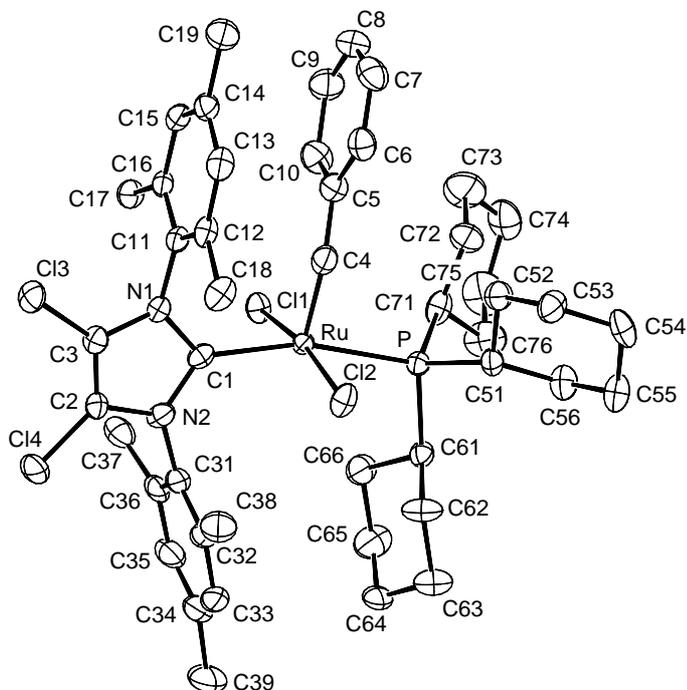


Abbildung 2.7. Kristallstruktur der Verbindung **145**.

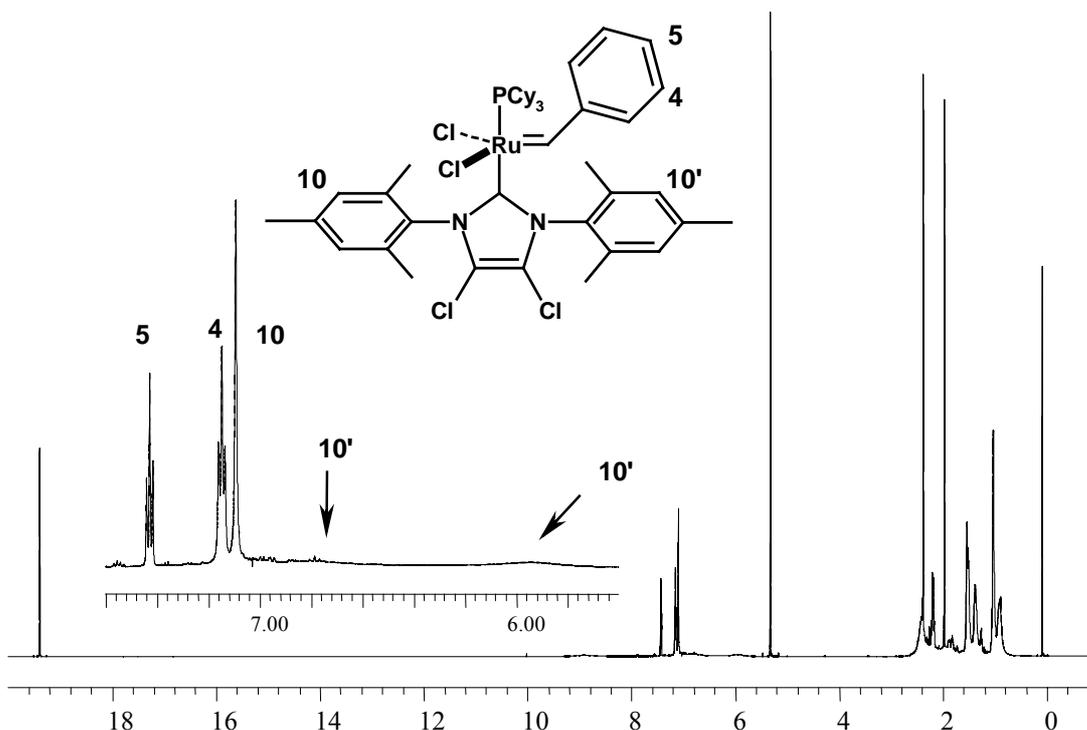
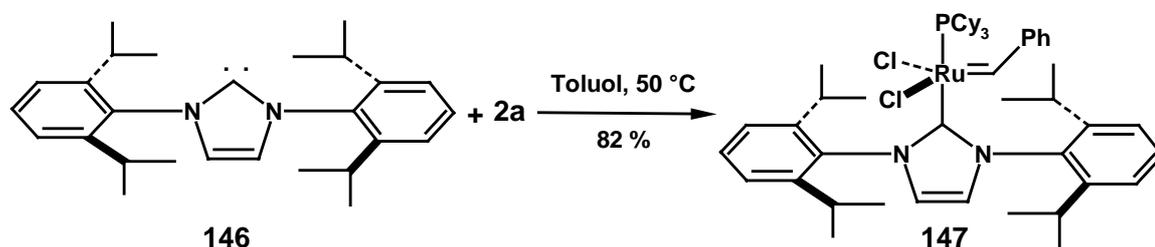


Abbildung 2.8. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **145**.

Um den Einfluß des räumlichen Anspruchs der aromatischen Substituenten am NHC untersuchen zu können, wurde das *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden^[35] (**146**) verwendet.^[176]



Schema 2.25. Darstellung des Komplexes **147**.

Wie in Schema 2.25 gezeigt, gelingt die Synthese des Komplexes **147** in guter Ausbeute. Hierbei zeigt sich der erhöhte sterische Anspruch des Carben-Liganden bereits darin, daß eine befriedigende Ausbeute nur bei einer Reaktionstemperatur von mindestens 50 °C erzielt werden kann. Wiederum ist eine säulenchromatographische Reinigung des Carbenkomplexes möglich.

Die in Abbildung 2.9 gezeigte Kristallstruktur von **147** gibt die verzerrt quadratisch-pyramidale Koordination des Rutheniums wieder. Von neuem ist eine Orientierung des Phenylrestes der Benzylideneinheit koplanar zum aromatischen Rest des *N*-heterocyclischen Carbens offensichtlich. Allerdings macht sich der Effekt der räumlich anspruchsvolleren *iso*-Propyl-Gruppen in der 2- und 6-Position des aromatischen Substituenten bemerkbar. Diese erschweren die Ausbildung von π - π -Wechselwirkungen, was durch die NMR-spektroskopischen Daten bestätigt wird.

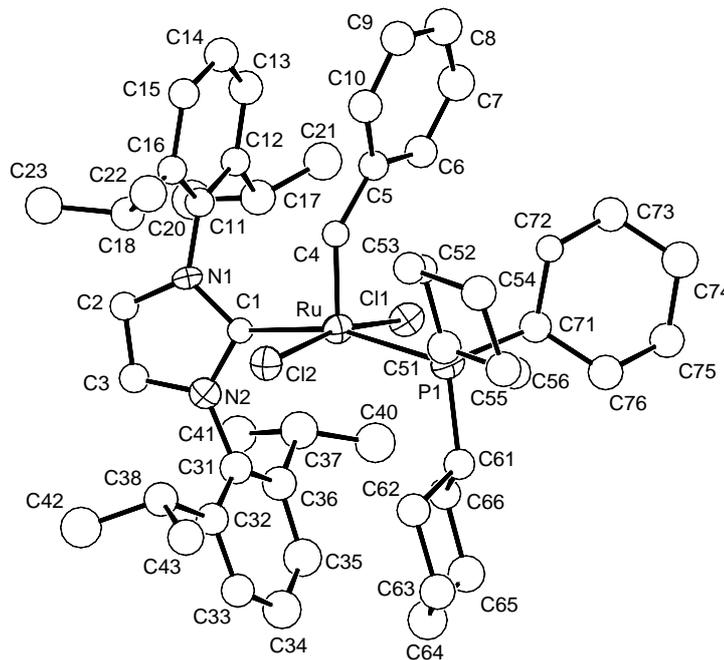


Abbildung 2.9. Kristallstruktur der Verbindung **147**.

So wird festgestellt, daß für die Protonen 10'-H nur *ein* Signal im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet wird (Abbildung 2.10). Vergleicht man dies mit den analogen Komplexen **46** und **145** (Abbildung 2.4 und 2.8), so verdeutlicht sich die weniger stark eingeschränkte Rotation um die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung N1-C11. Dies dient als weiteres Indiz für die Hypothese, daß für diese gehinderte Drehbarkeit intramolekulare π - π -Wechselwirkungen verantwortlich sind.

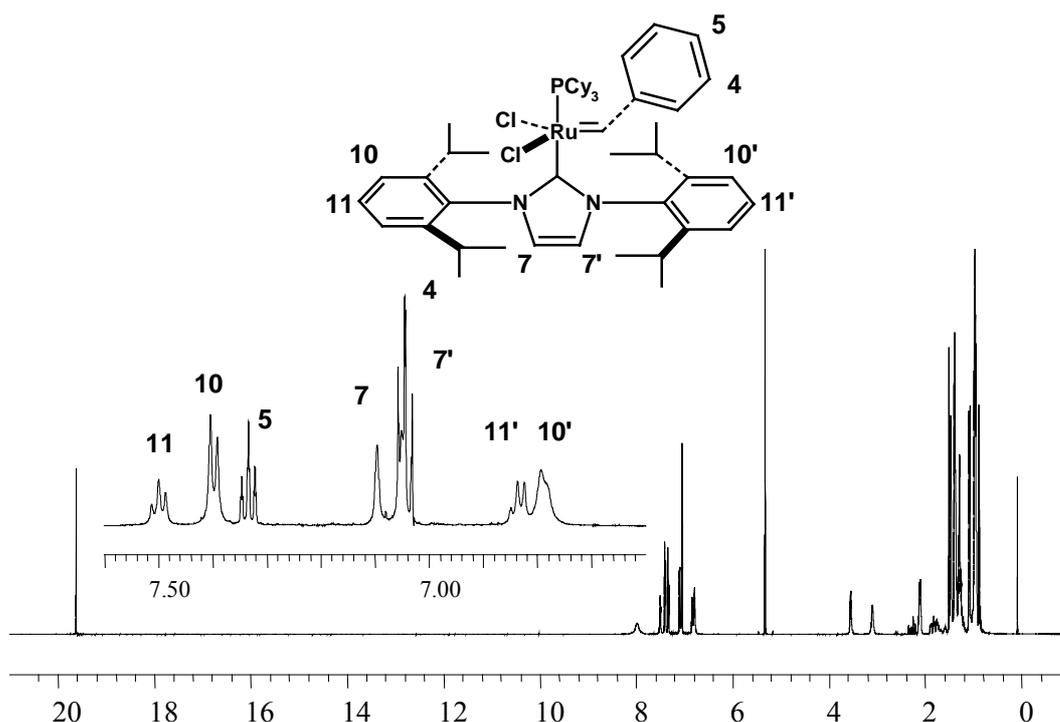
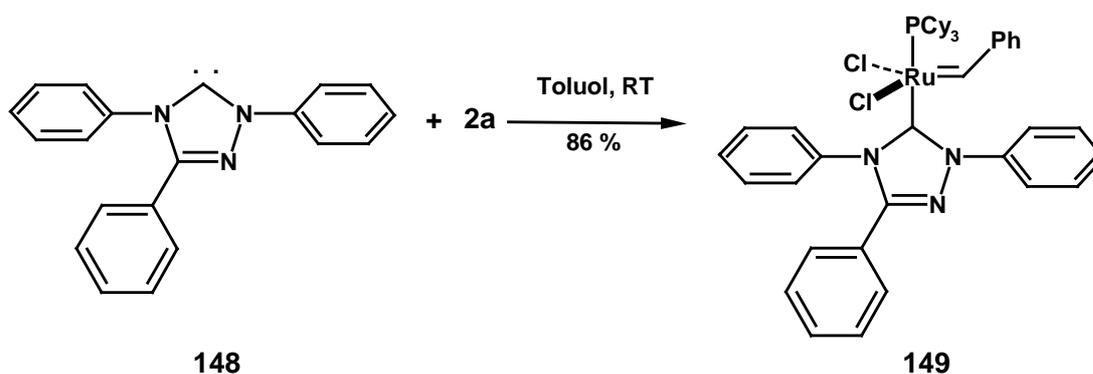


Abbildung 2.10. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **147**.

Aus zwei weiteren Gründen wurde die Verwendung des 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden^[38] (**148**) als Ligand in Erwägung gezogen. So ist dieses Carben einerseits kommerziell erhältlich,^[177] andererseits sind aber auch enantiomerenreine Analoga dieser Verbindung in der Literatur beschrieben worden^[55,91].



Schema 2.26. Synthese der Verbindung **149**.

Die Darstellung des Komplexes **149** gelingt in guter Ausbeute. Insbesondere die Tatsache, daß mit dem Carben **148** selektiv der mono-NHC-Komplex bei Raumtemperatur gebildet wird, verdient Erwähnung. Hierfür ist im Fall der in Kapitel 2.2.1 vorgestellten 3,3-Di-*alkyl*-substituierten Imidazolin-2-ylidene eine Reaktionsführung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF ^[74,78,79] notwendig. Dies verdeutlicht, daß der sterische Anspruch des 1,3-Di-*phenyl*-substituierten Carbens **148** größer ist.

Die Kristallstruktur der Verbindung **149** ist in Abbildung 2.11 wiedergegeben. Sie zeigt im Gegensatz zu den oben vorgestellten quadratisch-pyramidalen Komplexen eine eher trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie. Des Weiteren ist zu ersehen, daß die jetzt drastisch variierte elektronische Struktur des Carben-Liganden die koplanare π - π -Wechselwirkung der aromatischen Substituenten in geringerem Ausmaß erlaubt.

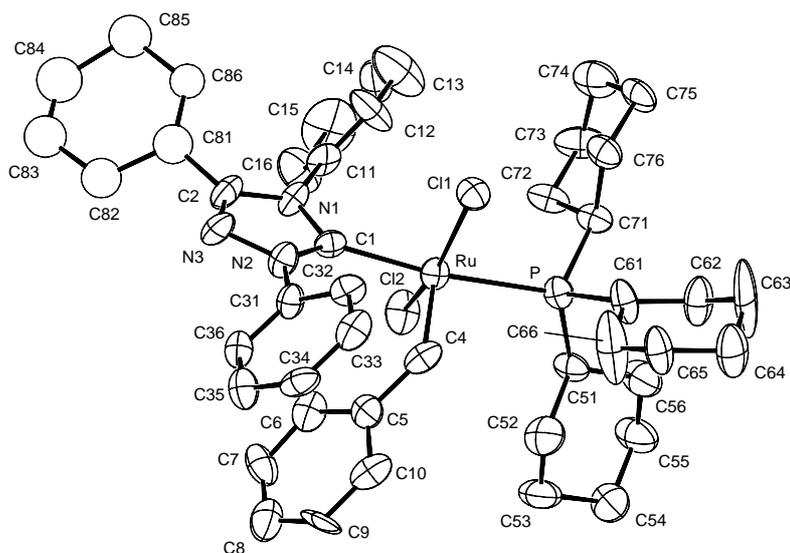


Abbildung 2.11. Kristallstruktur der Verbindung **149**.

Interessant ist wiederum die Struktur in Lösung. In einer CD_2Cl_2 -Lösung können bei Raumtemperatur zwei Rotamere sowohl mittels ^{31}P - als auch durch ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abbildung 2.12). Die Tatsache, daß es sich bei den beobachteten Signalen um die Rotamere der Verbindung **149** handelt, konnte einwandfrei durch Austauschspektroskopie nachgewiesen werden. Hierbei wurde auf die Bestimmung der Koaleszenztemperatur verzichtet. Eine detaillierte Untersuchung der Rotationsbarriere um die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung N2-C31 war nicht möglich. So erschwerte zum einen die Existenz von vier Phenyl-Substituenten die zweifelsfreie Zuordnung der Signale, zum anderen führte eine wesentlich geringere Stabilität des Komplexes **149** in halogenierten Lösungsmitteln zu Schwierigkeiten. Die Zerfallsprodukte stellen hierbei hauptsächlich PCy_3 und der Komplex **2a** sowie weitere nicht identifizierte, anorganische Produkte dar. Der Befund, daß der Komplex **2a** gebildet wird, ist für sich genommen interessant. Gemeinhin gilt nämlich der Bruch der Metall-Kohlenstoff-Bindung in einem *N*-heterocyclischen-Carben-Komplex als kinetisch gehindert und konnte im Fall der Alkylsubstituierten Verbindungen des Typs **31** nicht beobachtet werden.^[74] Ferner wird eine Abweichung der $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten für **149** gefunden. Während sie für die Komplexe **46**, **145** und **147** 83, 84 bzw. 85 Hz beträgt, wird für die Verbindung **149** ein Wert von 89 Hz gefunden.^[178]

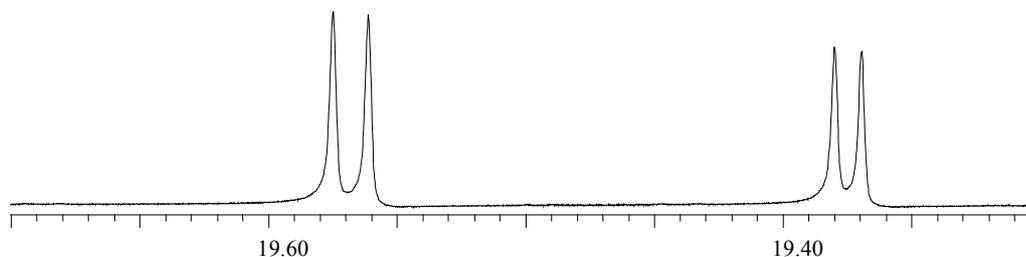


Abbildung 2.12. Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums der Verbindung **149**.

2.7 IR-Thermographie

2.7.1 Vorüberlegungen

Auf Grund der Vielzahl neuartiger Präkatalysatoren für die Olefin-Metathese ist eine effiziente Methode zur Evaluierung der Reaktivität wünschenswert. Hierfür schien die zeitaufgelöste IR-Thermographie^[179] als Screening-Methode geeignet. Nach ersten Arbeiten unter anderem über die enantioselektive Übergangsmetall-katalysierte Ringöffnung von Epoxiden ist dieses Verfahren unter Verwendung von vier Präkatalysatoren in der *Alken*-Metathese zum Einsatz gekommen.^[180] Allerdings konnten lediglich Temperatureffekte von $\Delta T = -1\text{ °C}$ beschrieben werden. Ein Teil dieser Abkühlung wurde auf die „Verdampfungswärme“ des bei der Reaktion freigesetzten Ethylens zurückgeführt.

In diesem Zusammenhang sei an die Enin-Cycloisomerisierung und den Mechanismus dieser Übergangsmetall-katalysierten Reaktion erinnert (Kapitel 2.3.9). Im Verlauf dieser Reaktion wird selektiv nur das konjugierte 1,3-Dien gebildet, so daß etwaige Effekte, die auf der Generierung von Ethylen als Nebenprodukt beruhen, nicht berücksichtigt werden müssen.

Zunächst wurden die Energiewerte des Enins **150** und des 1,3-Diens **123** sowohl durch Kraftfeldrechnungen (FF), als auch auf semiempirischen Niveau (AM1, Geometrieoptimierung: MOPAC) bestimmt (Tabelle 2.19). Offensichtlich führt die den Kraftfeldmethoden innewohnende, nicht adäquate Wiedergabe der elektronischen Effekte zu einem irreführenden Ergebnis.

So scheinen die mit dieser Methode bestimmten Energiewerte des Enins und des Produktes nahezu gleich zu sein, so daß keine nennenswerte Reaktionsenthalpie resultieren sollte. Wird allerdings im Rahmen einer auf semiempirischen Niveau durchgeführten Rechnung die elektronische Struktur, insbesondere die Konjugation des Diens, berücksichtigt, relativiert sich das Bild. Hiernach wäre eine stark exotherme Reaktion zu erwarten.

Um die Verlässlichkeit der theoretischen Ergebnisse zu prüfen, wurden ebenfalls für die in Tabelle 2.19 aufgeführten Verbindungen **121**, **151**, **122** und **126** absolute Energiewerte semiempirisch bestimmt. Wie die aufgeführten Daten zeigen, liegen die Energiedifferenzen zwischen den jeweiligen Substraten und Produkten generell bei $\Delta E \approx 35$ kcal/mol.^[181]

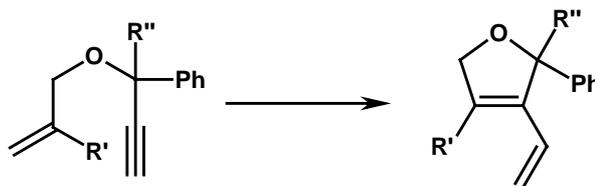


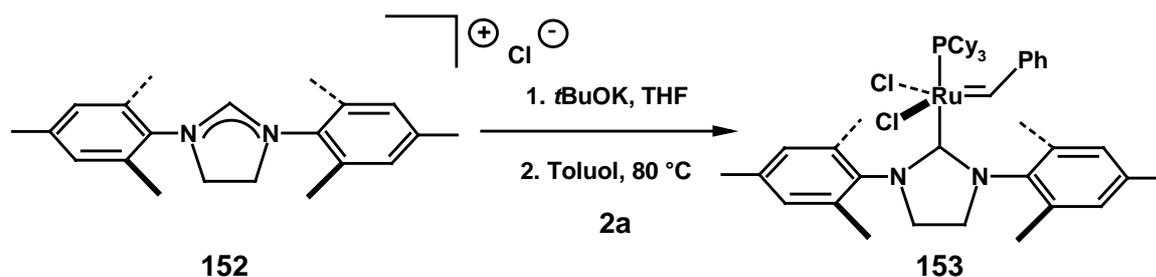
Tabelle 2.19. Energiewerte in kcal/mol.

Eintrag	Molekül		Methode	Energie
1			FF	46.2
2		150	AM1	94.9
3			FF	44.1
4		123	AM1	59.8
5		R = Ph	AM1	87.1
6		R = Me	AM1	49.5
7		R = Ph	AM1	51.9
8		R = Me	AM1	14.4

2.7.2 Durchführung

Sieben Vertiefungen einer Polypropylen-Mikrotiterplatte wurden mit je 40 μL 0.05 molarer Lösungen der jeweiligen Präkatalysatoren in Toluol gefüllt. Um eine ausreichende Wärmeabfuhr zu gewährleisten, ist diese Mikrotiterplatte auf einem *Eppendorf*-Thermomixer montiert worden, der mit einem Aluminiumblock modifiziert wurde.

Im Rahmen der Studien wurde auch der von *Grubbs* parallel zu dieser Arbeit entwickelte Carben-Komplex **153**^[182] berücksichtigt, der ausgehend von dem Salz **152** dargestellt wurde (Schema 2.27).



Schema 2.27. Synthese von **153**.

Nach einer Thermostatisierung bei 30 °C (ca. 2-3 Minuten) wurden die Lösungen jeweils mit 80 μL des auf 30 °C temperierten Enins **150** versetzt. Die zeitaufgelösten IR-thermographischen Aufnahmen wurden in einem Intervall von 3 Sekunden automatisch digitalisiert, wobei eine *on-line* Verfolgung des Geschehens ebenfalls möglich gewesen ist.

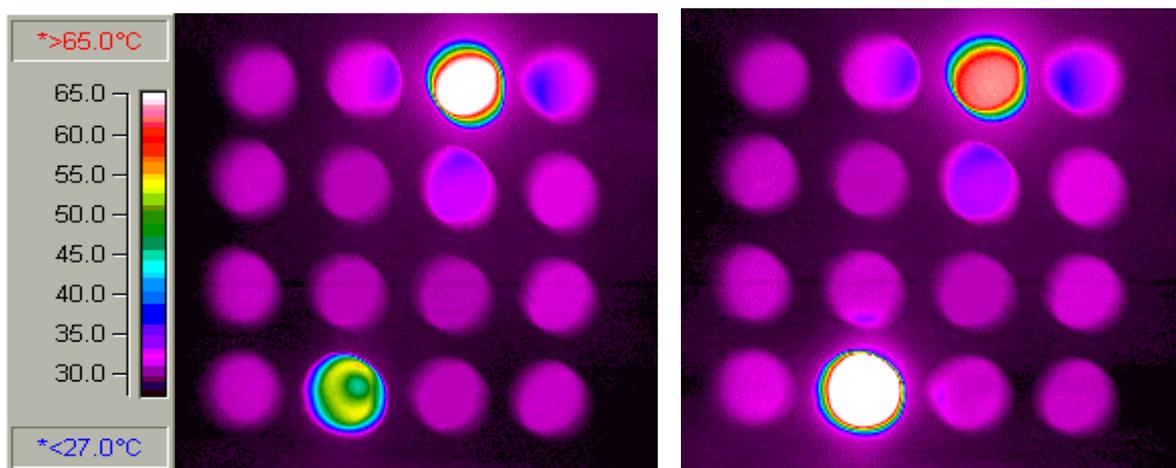
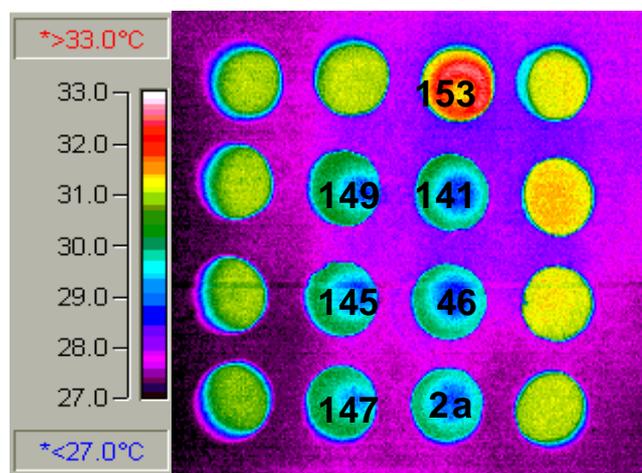


Abbildung 2.13. Zeitaufgelöste IR-thermographische Aufnahmen der Ruthenium-katalysierten Cycloisomerisierung des Enins **150**. Oberes Bild: nach 9 sec; Bild unten links: nach 51 sec; Bild unten rechts: nach 60 sec.

An Hand der Abbildung 2.13 ist eine deutliche Erwärmung der Reaktionslösung im Fall der Präkatalysatoren **147** und **153** zu erkennen. Die Skalierung zeigt, daß sich die Lösung bei Verwendung von 0.6 Mol-% der Präkatalysatoren um über 35 °C erwärmt. Ein Vergleich dieser Temperaturdifferenz mit dem Wert von $\Delta T \approx -1$ °C, der im Verlauf der Olefin-Ringschluß-Metathese beobachtet wurde,^[180c] ist beachtlich. Auch die Tatsache, daß sich die Reaktionslösung bereits nach ca. 1 min wieder abzukühlen beginnt, deutet auf eine sehr effiziente Transformation hin. Daß es sich hierbei nicht um ein von der eigentlichen Reaktion getrennten Temperatureffekt handelt, konnte durch dünnschichtchromatographische Analyse der Lösungen nachgewiesen werden. Qualitativ läßt sich feststellen, daß die Verbindungen **147** und **153** die aktivsten Katalysatoren darstellen. Jedoch ist eine weitere Abstufung nicht sinnvoll, da die Möglichkeit einer „Wärmeexplosion“ berücksichtigt werden muß. So ist es wahrscheinlich, daß die freiwerdende Wärme weder durch Leitung noch durch Strahlung effizient an die Umgebung abgeführt werden konnte. Dies hat zur Folge, daß es zu einem Wärmestau kommt und sich die Temperatur und die über die *Arrhenius*-Gleichung von dieser abhängige Reaktionsgeschwindigkeit gegenseitig potenzieren.^[183] Die Umsetzung des Enins **150** ist folglich eine so stark exotherme Reaktion, daß es unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht möglich ist, die Wärmeproduktion dQ_+/dt rasch genug an die Umgebung abzuführen.

Um dies jedoch zu gewährleisten und die beobachtete Abstrahlung in benachbarte Reaktionslösungen zu vermeiden, wurde in einem weiteren Experiment darauf geachtet, daß eine geringere Menge des Substrates (50 µL) verwendet wurde. Außerdem wurde berücksichtigt, daß zwischen allen Vertiefungen mit Reaktionslösungen mindestens eine leere vorhanden gewesen ist. Wiederum wurden die temperierten 0.05 molaren Lösungen der jeweiligen Präkatalysatoren (50 µL) in Vertiefungen vorgelegt und mit dem thermostatisierten Enin **150** versetzt.

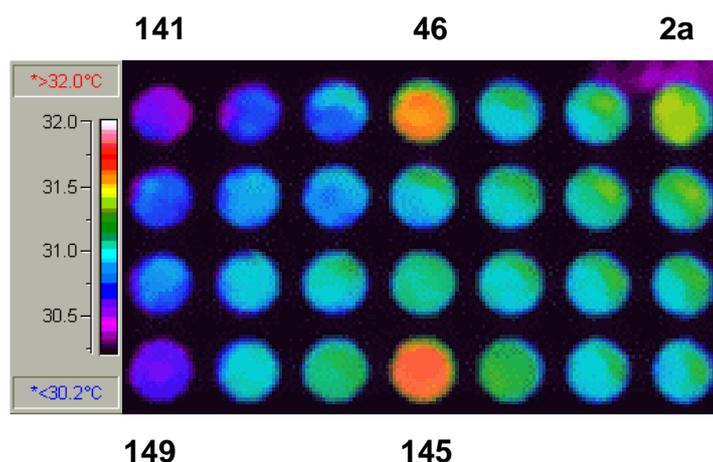
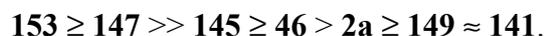


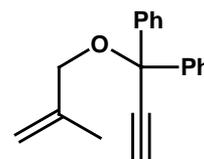
Abbildung 2.14. Zeitaufgelöste IR-thermographische Aufnahme der Ruthenium-katalysierten Cycloisomerisierung des Enins **150**.

Die IR-thermographische Aufnahme in Abbildung 2.14 zeigt die Wärmetönung der von **2a**, **46**, **145**, **147** und **149** katalysierten Reaktionen nach 210 Sekunden. Da in diesem Ansatz nur 1.2 Mol-% der Präkatalysatoren verwandt wurden, läßt sich eine genauere Bestimmung der Reaktivitätsabfolge abschätzen:

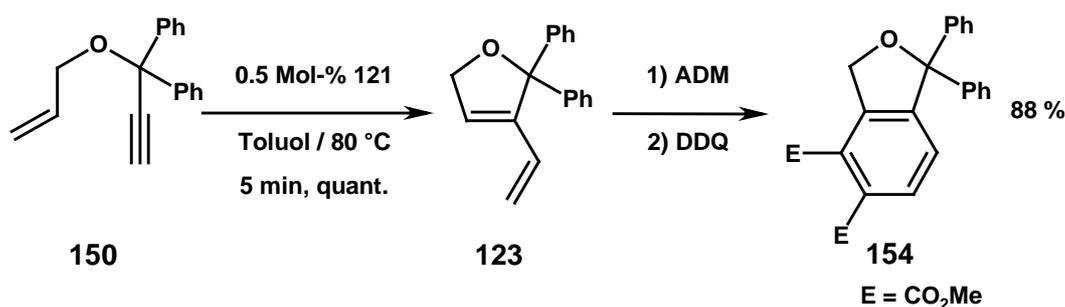


Dieses Ergebnis bedarf eines kritischen Kommentars. So ist darauf hinzuweisen, daß alle Reaktionen an Luft durchgeführt wurden. Oxidationsempfindliche Verbindungen würden folglich eine geringere Aktivität vortäuschen.

Ferner konnte im Verlauf der Umsetzungen des Enins **121** keine signifikante Wärmetönung beobachtet werden. Dies verdeutlicht, daß die Wärmetönung von der Initiierungs- sowie der Propagationsgeschwindigkeit der katalysierten Reaktion abhängen.

**121**

Um die Reaktivität des Präkatalysators **147** in der Enin-Cycloisomerisierung auch in einer präparativen Umsetzung zu veranschaulichen, wurde die Reaktion im Labormaßstab mit 0.5 Mol-% des Präkatalysators wiederholt (Schema 2.28). Die Umsetzung des Enins **150** ist laut Dünnschichtchromatographie bereits nach 1 Minute quantitativ abgelaufen, was einer TON (*turn over number*) von 200 und einer TOF (*turn over frequency*) von 12.000 h⁻¹ entspricht. Um aber auch gleichzeitig das Potential für sogenannte „Eintopfreaktionen“^[115,152,153,184,185] aufzuzeigen, wurde die Reaktion nach 5 Minuten durch Zugabe von Ethyl-vinyl-ether abgebrochen. Hieraufhin wurde eine *Diels-Alder*-Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) sowie eine Oxidation mit Dichlor-dicyano-benzochinon (DDQ) angeschlossen. Das Produkt dieser Sequenz **154** wurde in einer Ausbeute von 88 % isoliert.



Schema 2.28. Eintopfreaktion aus Enin-Cycloisomerisierung, *Diels-Alder*-Reaktion und Oxidation.

2.8 Anwendungen auf die Katalyse

*„Der Verstand schöpft seine Gesetze nicht aus der Natur,
sondern schreibt sie dieser vor.“*

I. Kant, *Kritik der reinen Vernunft*, 2. Aufl., S. 20.

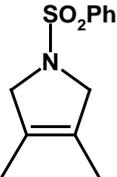
Ein Hochdurchsatz-Evaluierungsverfahren kann nur eine grobe Reaktivitätsabstufung der Präkatalysatoren ermöglichen, so daß es einer Verifizierung der erhaltenen Ergebnisse im Labormaßstab bedarf. Als Test wurde die Darstellung der tetra-substituierten Cycloalkene **50** und **40** gewählt, da diese eine kritische Prüfung der Reaktivität erlauben sollte.

Die in Tabelle 2.20 aufgelisteten Ergebnisse verdeutlichen, daß die Präkatalysatoren **145**, **147** und **149** Aktivitäten besitzen, die in der Größenordnung der Verbindungen **46** und **153** liegen. Die katalytische Aktivität der Komplexe wird durch eine säulenchromatographische Reinigung nicht vermindert. Insbesondere der Komplex **149**, welcher dem kommerziell erhältlichen Carben **148** entstammt, weist eine beachtliche Leistungsfähigkeit auf, weil er das tetra-substituierte Cycloalkan **40** mit der besten Ausbeute liefert.

Obwohl diese Verbindung in der IR-thermographischen Evaluierung nur eine geringe Wärmetönung bewirkte, stellt sie im Labormaßstab einen der aktivsten Präkatalysatoren dar. Der Ursprung dieser Diskrepanz scheint eine dem Komplex innewohnende Instabilität zu sein, welche im Rahmen des an Luft durchgeführten Hochdurchsatz-Verfahrens eine geringere Reaktivität vortäuscht.

Ferner wird im Fall des Komplexes **147** eine geringe Steigerung der Ausbeute in CH_2Cl_2 beobachtet. Diese Solvensabhängigkeit tritt deutlicher im Zuge von Umsetzungen auf, die wegen einer möglichen Isomerisierung bevorzugt in CH_2Cl_2 durchgeführt werden sollten (vgl. Kapitel 2.2.2).

Tabelle 2.20. Darstellung tetra-substituierter Cycloalkene (Toluol / 80 °C, 5 Mol-%, E = CO₂Et).

Eintrag	Produkt	[Ru]	Zeit / h	Ausbeute / %
1		145	3	43
2		145 ^[d]	3	85
3		147	19	47
4		147 ^[d]	24	61
5		147 ^[e]	24	69 ^[a,b]
6		149	4	49
7		149 ^[c]	2	78 ^[a]
8		149 ^[d]	2	80 ^[a]
9		145	24	22
10		145 ^[d]	24	34
11		147	24	23
12		147 ^[d]	24	37
13		149	40	9
14		149 ^[c]	2	55
15		153	24	45
16		46	24	47

^[a] Isolierte Ausbeute, ^[b] in CH₂Cl₂ bei 40 °C, ^[c] kristalline Verbindung, ^[d] nach säulenchromatographischer Reinigung.

Wie in Tabelle 2.21 gezeigt, wird das Substrat **155** durch 2.5 Mol-% des Präkatalysator **147** bereits nach 1 h quantitativ umgesetzt, wohingegen alle weiteren Verbindungen eine längere Reaktionszeit benötigen.

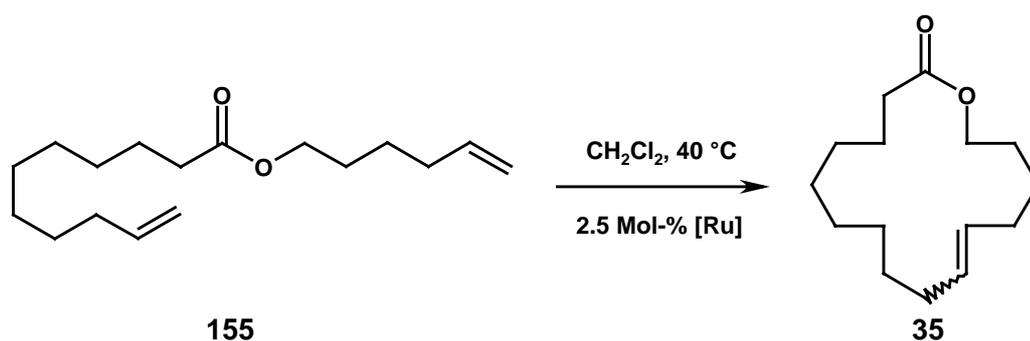


Tabelle 2.21. Vergleichende Umsetzung des Diens **155** (CH_2Cl_2 / $40\text{ }^\circ\text{C}$, GC-Ausbeute).

Eintrag	[Ru]	Zeit / h	Ausbeute / %	E/Z
1	46	1	64	3.3
2	46	3	83	3.4
3	145	1	24	3.1
4	145	5	71	3.4
5	147	1	84	3.4
6	149	1	50	3.3
7	149	5	78	3.3

Die Ergebnisse der Synthese des tri-substituierten Makrolids **71** sind in Tabelle 2.22 wiedergegeben. Von neuem weisen die Präkatalysatoren **145** und **147** Reaktivitäten auf, die mit jenen der Verbindungen **46** und **153** vergleichbar sind. Lediglich der Komplex **149** stellt eine Ausnahme dar, die vermutlich in seiner geringeren Stabilität begründet liegt.

Die Aktivität unterschiedlicher Katalysatoren läßt sich in dieser Umsetzung an Hand der Homodimerbildung **156** abschätzen. So handelt es sich beim primären Produkt der Reaktion um Dimer **156**, das sowohl mittels Dünnschicht- als auch durch Gaschromatographie nachgewiesen werden kann. Dieses wird jedoch von allen Katalysatoren außer **2a** im Verlauf der Reaktion in das cyclische Monomer **71** überführt. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, wurde **156** in einer Ausbeute von 79 % durch Kreuzmetathese mit dem Bisphosphin-Komplex **2a** dargestellt (Eintrag 1) und anschließend unter Verwendung des Präkatalysators **147** in das cyclische Monomer **71** überführt (Eintrag 8).

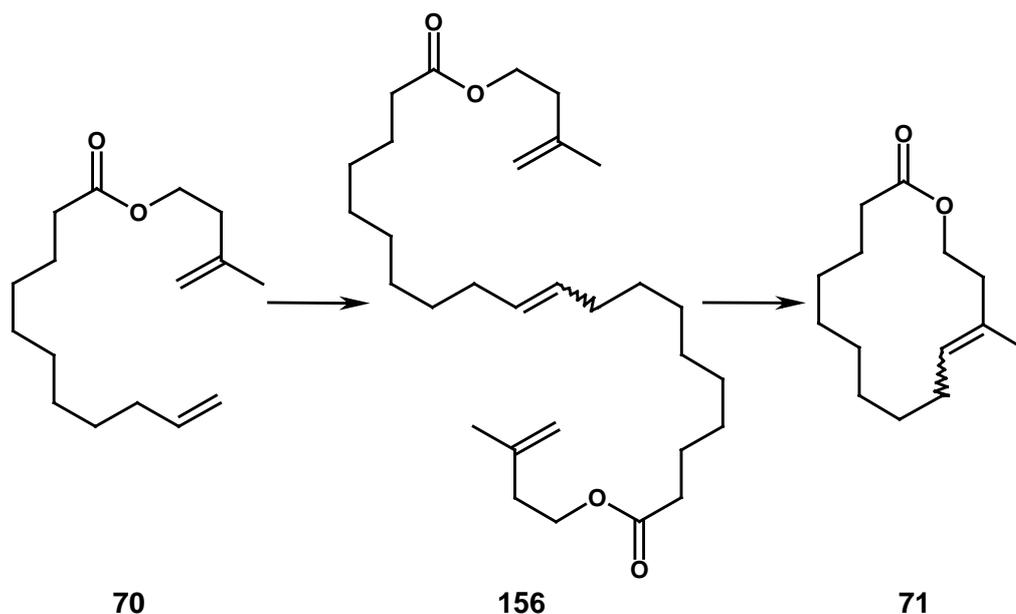


Tabelle 2.22. Umsetzung zum tri-substituierten Makrolid **71** (CH₂Cl₂ / 40 °C).

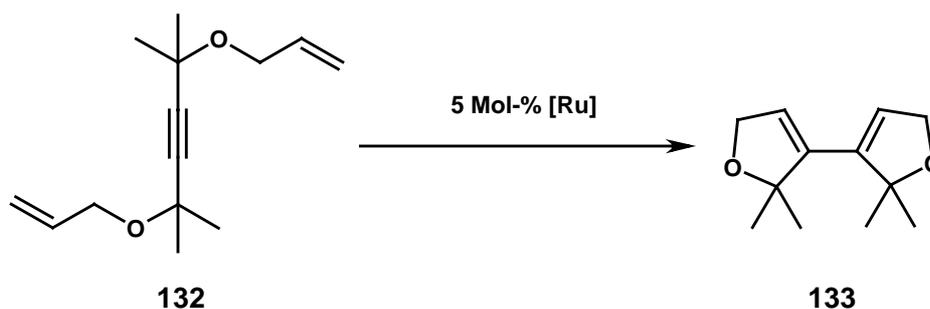
Eintrag	[Ru]	Mol-%	Substrat	Zeit / h	Produkt (GC)	Isomerenverhältnis
1	2a	10 ^[b]	70	17	156 (79 %) ^[a]	---
2	46	10 ^[c]	70	38	71 (65 %) ^[a]	---
3	145	2.2	70	24	71 (12 %)	7.1
4		6.0 ^[c]	70	80	71 (60 %)	6.7
5	147	2.5	70	4	156 (29 %), 71 (10 %)	7.7
6		6.0 ^[b]	70	40	71 (57 %)	6.8
7		6.0 ^[c]	70	42	71 (70 %)	6.9
8	149	10 ^[b]	156	28	71 (69 %)	6.7
9		5.0 ^[b]	70	96	156 (42 %), 71 (5%)	---
10	153	2.5	70	21	71 (16 %)	7.8
11		6.0 ^[b]	70	40	71 (57 %)	7.4

^[a] Isolierte Ausbeute, ^[b] Zugabe in zwei Portionen, ^[c] Zugabe in drei Portionen.

Nachdem an ausgewählten Substraten das Potential der neuen Komplexe in der Olefin-Metathese aufgezeigt wurde, soll auf die Reaktivität in der Eninen-Cycloisomerisierung eingegangen werden. Hierzu wurde die Umsetzung der Verbindung **132** zum Bisdihydrofuranyl **133** ausgewählt (Tabelle 2.23). In diesem Fall liefert nämlich der Präkatalysator **2a** selbst nach 24 h Reaktionszeit nur eine Ausbeute von 11 % (GC).

Es wird festgestellt, daß die Chlor-substituierte Verbindung **145** eine dem Komplex **46** vergleichbare und der Präkatalysator **147** eine größere Leistungsfähigkeit in dieser Umsetzung besitzt. Signifikant ist ferner, daß der Komplex **149** zu keinem Umsatz des Substrates **132** führt.

Auch bei der Cycloisomerisierung des Enins **121** besitzen **46** und **145** vergleichbare Leistungsfähigkeiten während **149** keine katalytische Aktivität aufweist (Tabelle 2.24).

**Tabelle 2.23.** Umsetzung des Eninens **132** (Toluol / 80 °C).

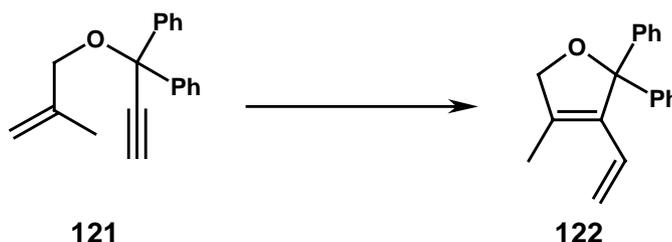
Eintrag	[Ru]	Zeit	Ausbeute
1	2a	24 h	11 % ^[a]
2	46	1 h	75 %
3	145	1 h	71 %
4	147	20 min	80 %
5	149	24 h	5 % ^[a]

^[a] GC-Ausbeute.

Die vergleichenden Untersuchungen zeigen, daß der Ersatz der Wasserstoff- durch Chlor-Atome im Carbenliganden **47** keine entscheidenden Veränderungen in der katalytischen Aktivität bewirkt. Zwar scheint die Reaktivität der Verbindung **145** in einigen Fällen geringer zu sein, jedoch sollten eingehende kinetische Untersuchungen dieses Phänomen besser widerspiegeln können.

Der Komplex **147** besitzt hingegen auf Grund des räumlichen Bedarfs seines NHC-Liganden eine abweichende Anwendungsbreite. So ist er insbesondere für die Synthese von Makrocyclen geeignet.

Der Komplex **149** erwies sich hingegen als weniger stabil.

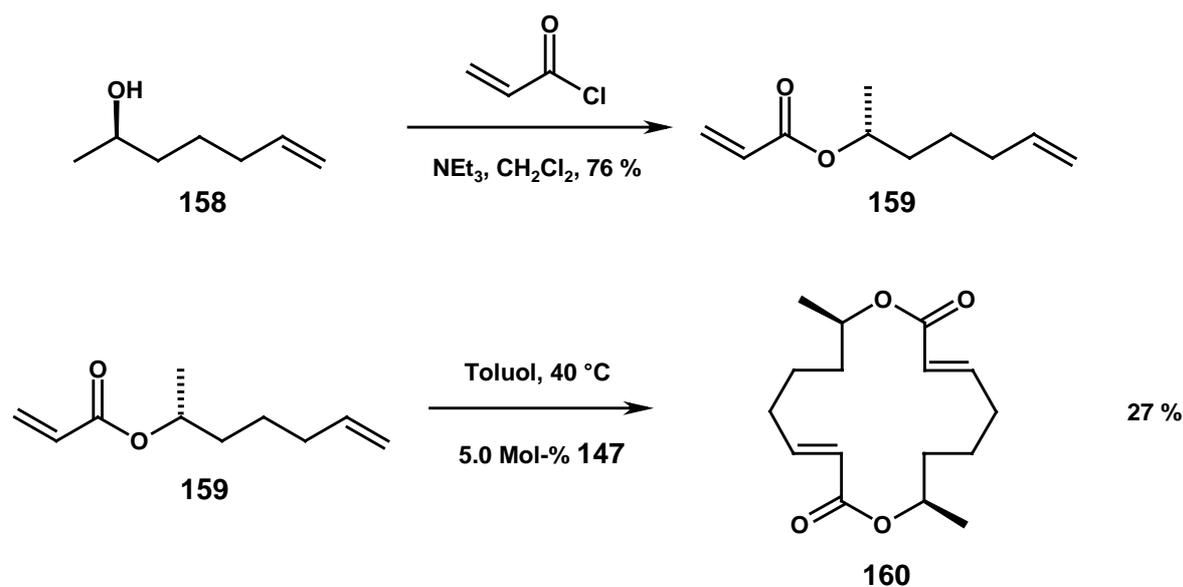
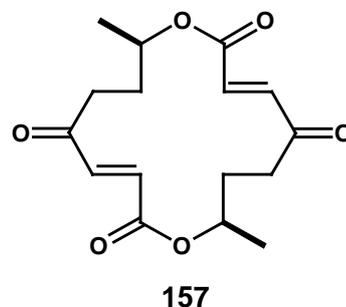
**Tabelle 2.24.** Umsetzung des Enins **121** (Toluol / 80 °C).

Eintrag	[Ru]	Mol-%	Zeit / h	Ausbeute (GC)
1	2a	5.0	16	5 %
2	46	1.0	32	42 % ^[a]
3	145	5.0	18	75 %
4	147	5.0	18	74 %
5	149	5.0	17	58 %
6	149	2.5	46	< 5 %

^[a] Isolierte Ausbeute.

2.9 Anwendung auf die Naturstoffsynthese

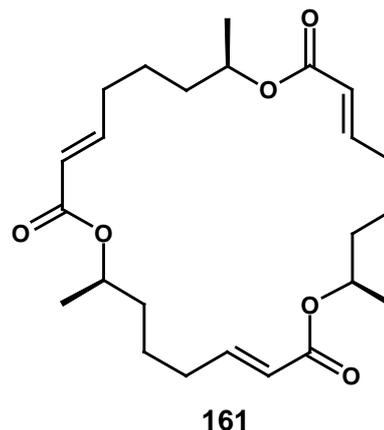
In Kapitel 2.3.7 wurde festgestellt, daß die neuartigen mono-NHC-Präkatalysatoren auch Acrylate umsetzen. Da sich zudem die verbesserte Reaktivität des Präkatalysators **147** in Kapitel 2.8 hauptsächlich in Makrocyclisierungen manifestiert hatte, wurde erwogen, das Potential dieses Komplexes in der formalen Totalsynthese von (*R,R*)-(-)-Pyrenophorin **157** auszunutzen. Bei diesem 16-gliedrigen Makrolid handelt es sich um einen antifungal wirkenden Naturstoff, der von den für Pflanzen pathogenen Pilzen *Pyrenophora avenae* und *Stemphylium radicinum* produziert wird.^[187] Obwohl alle bis auf eine der bislang beschriebenen Strategien zur Darstellung dieses Naturstoffes elegant die C₂-Symmetrie der Verbindung nutzen, handelt es sich bei den meisten der publizierten um vielstufige Synthesen, die geringe Gesamtausbeuten liefern.^[188,189]



Schema 2.29. Formale Totalsynthese von (*R,R*)-(-)-Pyrenophorin.

Die in Schema 2.29 dargestellte Synthesestrategie basiert auf der Veresterung des enantiomerenreinen Alkohols **158**, der durch Kupfer-katalysierte Ringöffnung des kommerziell erhältlichen (*R*)-Propenoxid^[190] dargestellt werden kann, mit Acrylsäurechlorid.

Die Metathesereaktion verläuft reversibel. Hierbei wird zunächst das gewünschte cyclische Dimer **160** als Hauptprodukt gebildet. Die gaschromatographisch bestimmte Kinetik enthüllt, daß mit zunehmender Reaktionszeit das primäre Produkt **160** zu Gunsten des Trimers **161** und höherer Oligomere metathetisiert wird.

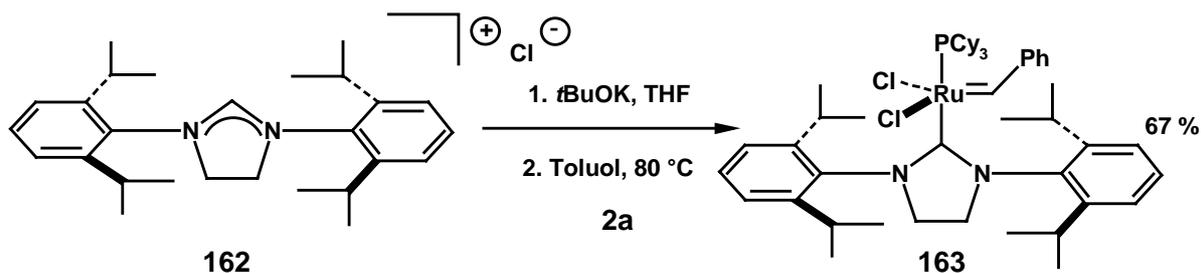


Folglich mußte die Umsetzung nach einer Reaktionszeit von 50 min durch Zugabe von Ethyl-vinyl-ether abgebrochen werden. So konnte das erforderliche Produkt **160** in einer Ausbeute von 27 % isoliert werden. Zusätzlich zu der Verbindung **160**, die wie in der Literatur beschrieben durch Oxidation mit CrO_3 in (*R,R*)-(-)-Pyrenophorin **157** überführt werden kann,^[188a] wurde das cyclische Trimer **161** in einer Ausbeute von 10 % erhalten.

Eine verbesserte Ausbeute von 37 % im Schlüsselschritt konnte durch die Verwendung des von *Grubbs* beschriebenen Präkatalysators **153** erzielt werden.^[189]

2.10 Komplexe mit gesättigten NHC-Liganden

Der von *Grubbs* parallel zu dieser Arbeit entwickelte Komplex **153**^[182], der ein gesättigtes Carben in der Ligandensphäre aufweist, stellt einen sehr aktiven Katalysator dar (Kapitel 2.7). Da ferner das *N,N'*-Bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden (**146**) einen in CH₂Cl₂ leistungsfähigen Komplex generiert (Kapitel 2.8), wurde versucht, den Komplex **163** zu synthetisieren, der beide Strukturmerkmale vereint. Die Vorgehensweise orientierte sich hierbei an der publizierten^[182] und ist in Schema 2.30 veranschaulicht.



Schema 2.30. Synthese des Komplexes **163**.

Trotz des sterischen Anspruchs des Liganden kann der Komplex **163** in einer Ausbeute von 67 % synthetisiert werden, wobei eine Reaktionstemperatur von 80 °C verwandt wird. Allerdings wird sowohl mittels Infrarot-Spektroskopie ($\tilde{\nu} = 1901 \text{ cm}^{-1}$) als aber auch an Hand der NMR-analytischen Daten (d, $\delta = -24.4 \text{ ppm}$) eine in Spuren auftretende, hydridische Verunreinigung nachgewiesen.

Solche Ruthenium-Hydrid-Verbindungen können eine Isomerisierung von Olefinen bewirken (vgl. Kapitel 2.2.2).^[10b] Aus diesem Grunde wurde versucht, die hydridische Verunreinigung durch fraktionierende Kristallisation zu isolieren. Die in Abbildung 2.15 wiedergegebene Struktur, für welche die hydridischen Wasserstoffe nicht lokalisiert werden konnten, zeigt eine oktaedrische Koordinationsgeometrie. Die Chloratome sowie die Phosphinliganden sind hierbei *trans* zueinander orientiert.

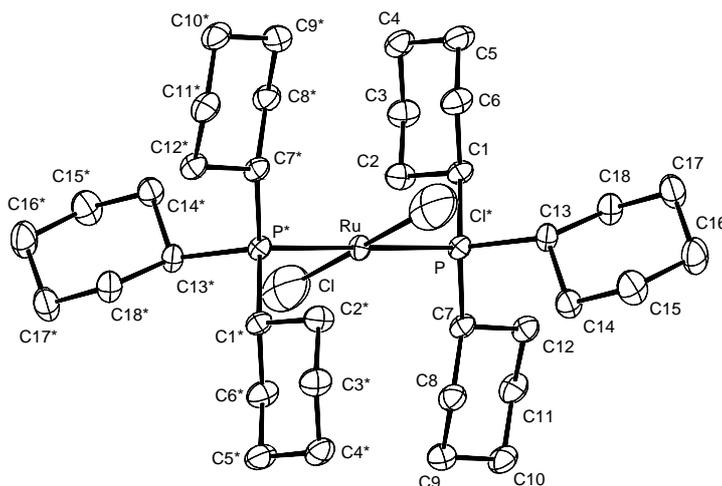
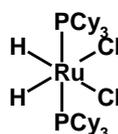
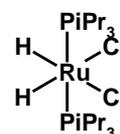
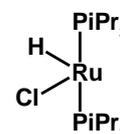


Abbildung 2.15. Festkörperstruktur der Verbindung **164**.

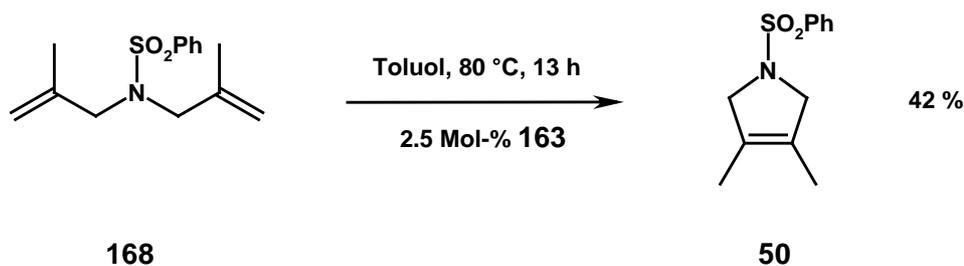
Daß die kristalline Verbindung ein hydridischer Komplex ist, konnte einwandfrei durch Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden. Hingegen scheint es unwahrscheinlich, daß es sich um die im Rohprodukt NMR-spektroskopisch detektierte Spezies handelt, wie ein Vergleich mit bekannten Ruthenium-Hydrid-Komplexen zeigen soll.

Der von *Chaudret* und *Limbach* untersuchte Komplex **165**, der bis auf die *cis*-Konfiguration der Chlor-Atome der erhaltenen Verbindung gleicht, weist ein Triplett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -12.4$ ppm auf.^[191] Da

**165****166****167**

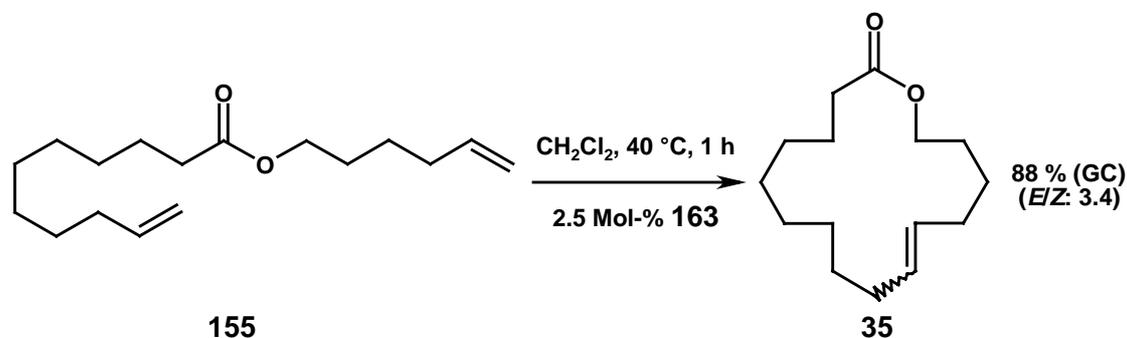
ebenefalls sowohl der von *Werner* vorgestellte Dihydrido-Komplex **166** ($\delta = -12.3$ ppm)^[192] als auch der von *Caulton*^[193] beschriebene 14-Valenzelektronen-Monohydrido-Komplex **167** ($\delta = -24.2$ ppm) ein Triplett aufweisen, scheint die Vermutung plausibel, daß es sich bei der NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Verunreinigung um eine mono-Phosphin-Spezies handelt. Des weiteren deutet die chemische Verschiebung von $\delta = -24.4$ ppm eher auf eine Analogie zu der Struktur des Monohydrido-Komplexes **167** hin.

Die Frage, wie diese hydridischen Spezies gebildet worden sind, ist zur Zeit nur spekulativ zu beantworten. Es könnte eine oxidative Addition in die CH-Bindung der Isopropylgruppe des sterisch anspruchsvollen Liganden in Betracht gezogen werden. So beobachtete *Nolan* eine derartige CH-Aktivierung im Fall eines NHC-Rhodium-Komplexes.^[194] Ferner scheint ein Bericht von *Fogg* in diesem Zusammenhang bemerkenswert, in dem dargelegt wurde, daß die Verbindung **2a** unter Wasserstoffüberdruck in CD_2Cl_2 quantitativ in die Verbindung **165** überführt wird.^[195] Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die Verbindung **2a** in Gegenwart eines Überschusses $\text{KO}t\text{Bu}$ in eine bis-*tert*-Butoxy-Ruthenium-Spezies übergeht.^[196] Somit könnten sich ausgehend von dieser Verbindung weitere Spekulationen über die Generierung von hydridischen Spezies anschließen.



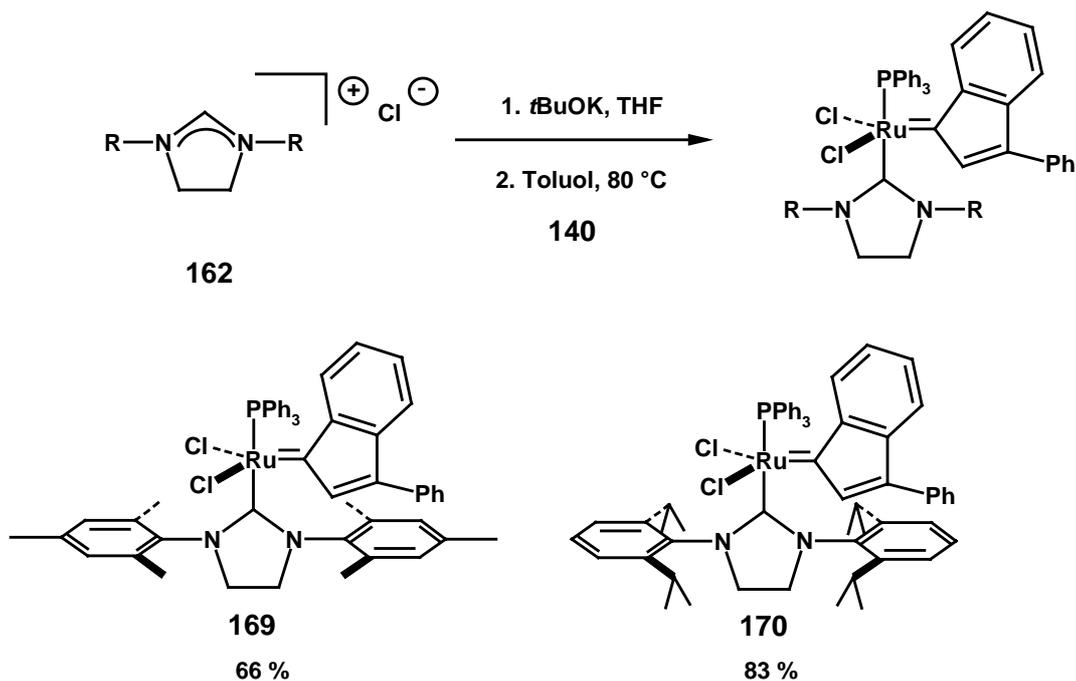
Schema 2.31. Synthese des tetra-substituierten Cycloalkens **50**.

Während mit Hilfe von **163** das tetra-substituierte Cycloalken **50** nur in einer Ausbeute von 42 % erhalten wird, setzt der Präkatalysator **163** das Dien **155** bereits in 1 h quantitativ um. Dies deutet auf eine dem „ungesättigten“ Analogon **147** vergleichbare Anwendungsbreite hin.



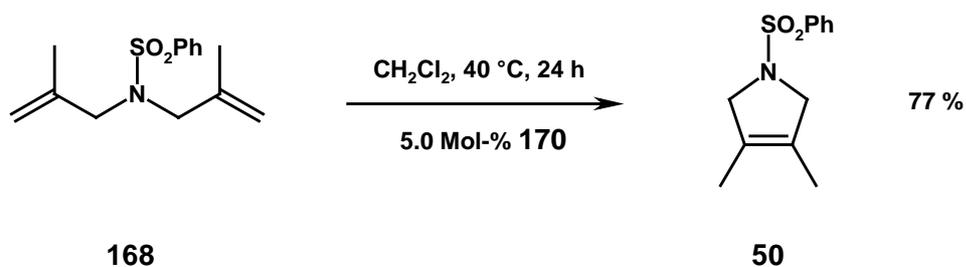
Schema 2.32. Makrocyclisierung unter Einsatz des Präkatalysators **163**.

Die „gesättigten“ NHC-Indenyliden-Komplexe **169** und **170** wurden gemäß Schema 2.33 als elementaranalysenreine Feststoffe in Ausbeuten von 66 bzw. 83 % erhalten. Allerdings konnten hier ebenfalls mittels Infrarotspektroskopie noch Spuren hydridischer Verbindungen detektiert werden. Jedoch muß die enorme Empfindlichkeit der Nachweismethode berücksichtigt werden.



Schema 2.33. Synthese neuartiger Indenyliden-Carben-Komplexe.

In der Umsetzung des Diens **168** liefert der Komplex **170** eine bessere Ausbeute (77 %, 24 h) als die analoge „ungesättigte“ NHC-Verbindung **142** (70 %, 38 h). Weitere Untersuchungen dieser vielversprechenden Präkatalysatoren stehen aus.



Schema 2.34. Umsetzung mit dem Präkatalysator **170**.

2.11 Unsymmetrische NHC-Komplexe

„Die Triebfeder war dabei allzeit nur die wissenschaftliche Neugier, der unbändige Spaß, den es macht, wenn man irgend etwas entdeckt, was noch niemandem vorher bekannt war.“

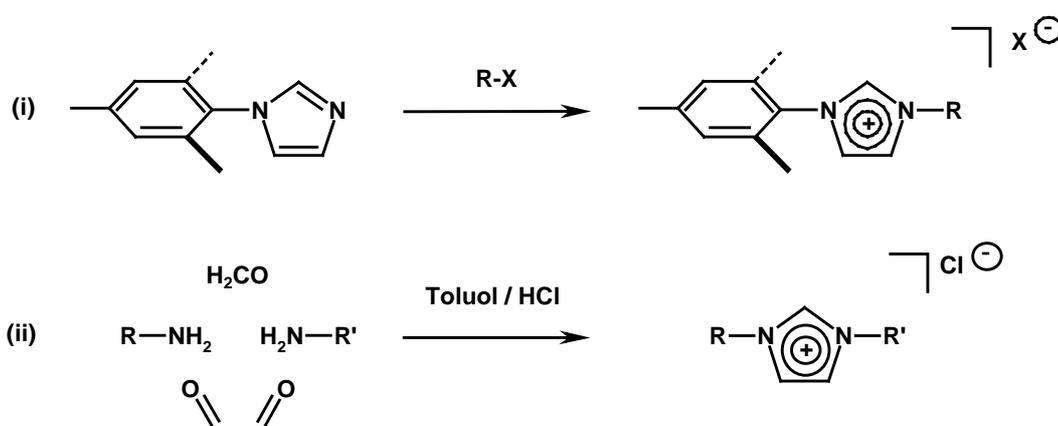
K. Ziegler^[197]

In den vorangegangenen Kapiteln konnte die Synthese sowie die erheblich erweiterte Anwendungsbreite der *N*-heterocyclischen-Carben-Komplexe in der Metathese veranschaulicht werden. Allerdings beschränkten sich die Darstellungsmethoden derartiger Verbindungen bislang auf symmetrische Carbenliganden. Das Potential funktionalisierter Metathese-Präkatalysatoren dürfte jedoch sowohl in Hinblick auf eine Trägerfixierung als auch in der asymmetrischen Olefin-Metathese ungleich größer sein.

Die Konzeption bestand darin, unsymmetrische, funktionalisierte Imidazoliumsalze in Analogie zu Arbeiten von *Herrmann*^[36] als Carbenvorläufer zu verwenden. Der un-funktionalisierte Substituent sollte hierbei einen möglichst großen Raumbedarf aufweisen. Dieses Design wurde als notwendig erachtet, da die Aktivität der Katalysatoren im entscheidenden Maße vom sterischen Anspruch des Liganden abhängt. Weiterhin gelingt die Synthese mono-substituierter NHC-Komplexe leichter mit solchen Liganden.

Die Darstellung der Imidazoliumsalze erfolgt nach zwei Methoden (Schema 2.35):

- (i) Quarternisierung eines *N*-substituierten Imidazols oder
- (ii) direkt aus Glyoxal, Paraformaldehyd und den jeweiligen Aminen in acidem Medium.



Schema 2.35. Darstellungsmethoden der Imidazoliumsalze.

Die Nachteile beider Methoden sind offensichtlich. Während die Quarternisierung des *N*-substituierten Imidazols nur im Fall von primären Halogeniden selektiv ohne Eliminierung als Nebenreaktion abläuft, konnte die Eintopfreaktion bislang lediglich zur Darstellung symmetrischer Imidazoliumsalze genutzt werden.^[36] Außerdem ist es im Falle der letzteren Syntheseroute notwendig, zwei Amine zu verwenden, deren sterischer Anspruch vergleichbar ist. Aus diesem Grund wurde zunächst versucht, aus Mesityl-ammoniumphosphat und Norpseudoephedriniumchlorid das diastereomerenreine Imidazoliumsalz **171** herzustellen.

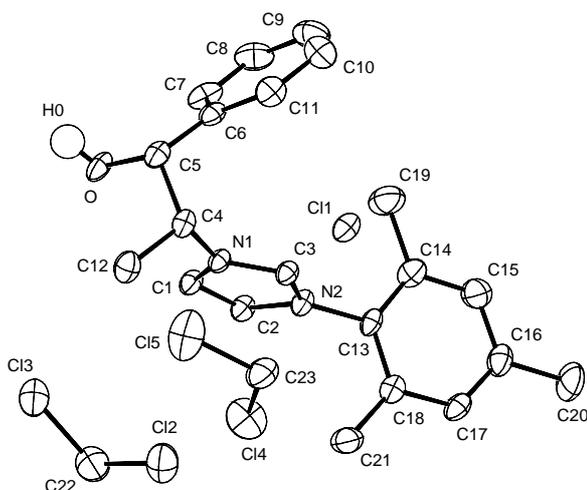
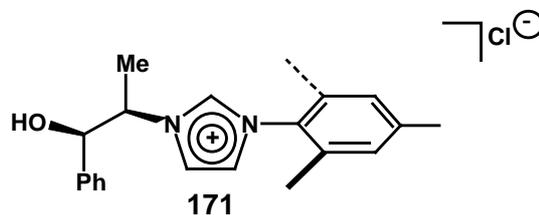
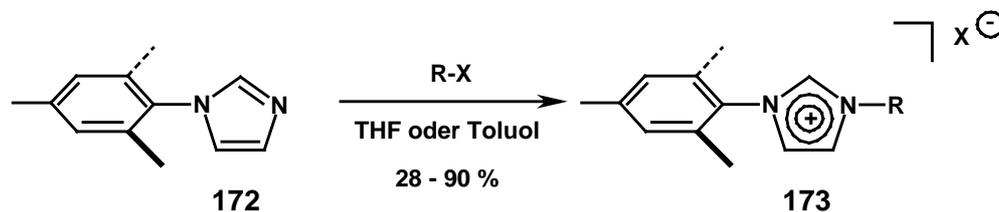


Abbildung 2.16. Kristallstruktur von **171**.

In Anlehnung an eine Vorschrift von Herrmann^[198] gelang die Synthese der Verbindung **171** jedoch nach Umkristallisieren des Rohproduktes nur in einer Ausbeute von 9 %.

Auf Grund der erhaltenen Ausbeute schien es nicht sinnvoll, auf dieser Methode eine allgemeine Synthesestrategie für unsymmetrische Liganden aufzubauen. So wurde stattdessen jene der Quarternisierung eines substituierten Imidazols bzw. der sukzessiven Alkylierung des Kalium-Imidazolds untersucht.

N-Mesityl-imidazol **172**^[198] wurde ob seines sterisch anspruchsvollen Restes als aussichtsreicher Kandidat erachtet und somit in der in Schema 2.36 dargestellten Substitutionsreaktion als Nucleophil eingesetzt.



Schema 2.36. Synthese funktionalisierter Imidazoliumsalze.

Die Reaktionen können in siedendem Toluol durchgeführt werden, ohne daß Eliminierungs- als Nebenprodukte beobachtet werden.

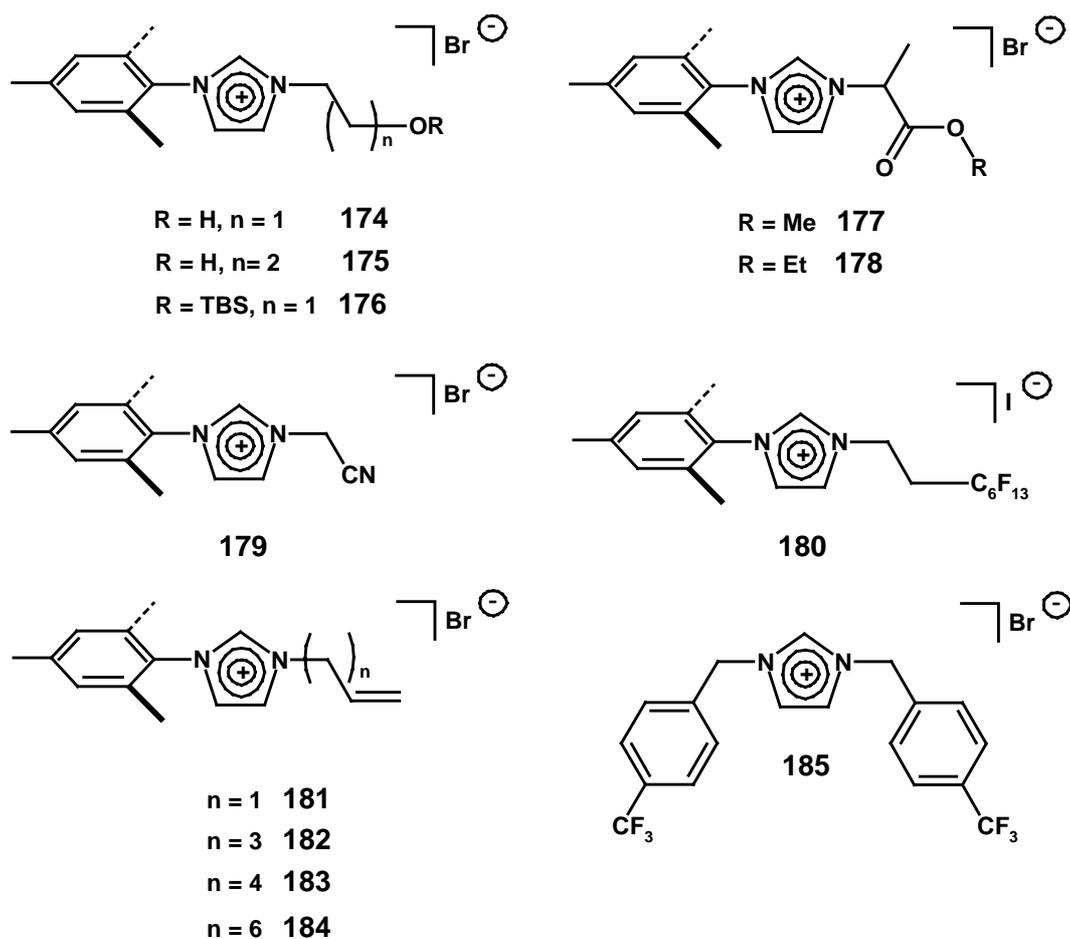


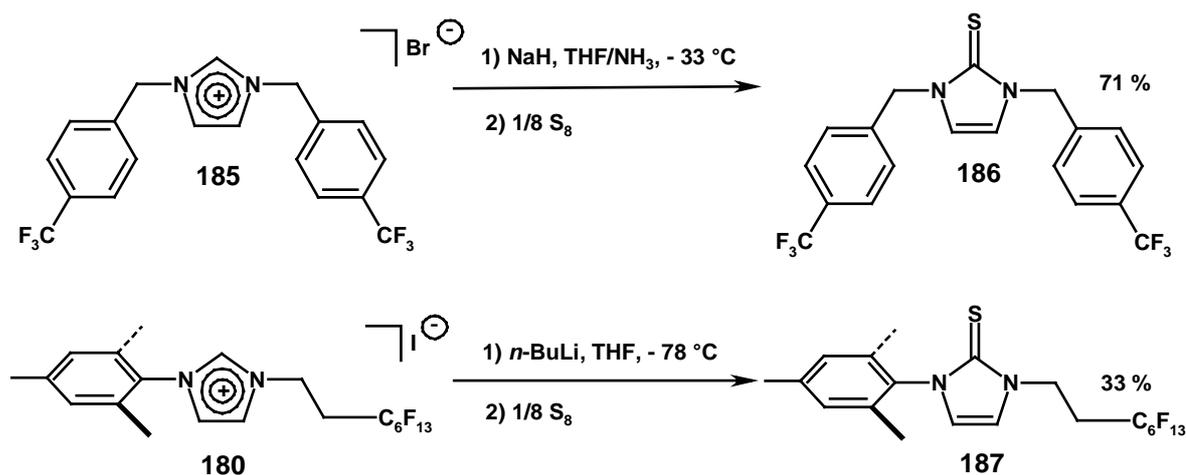
Abbildung 2.17. Dargestellte Imidazoliumsalze.

Eine Vielzahl neuer potentieller Liganden wurde synthetisiert, die in diversen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eingesetzt werden können. Zunächst wurden die Imidazoliumsalze mit freien alkoholischen Funktionalitäten **174** und **175** dargestellt. Da eine Wechselwirkung des freien Carbens mit dem alkoholischen Proton wahrscheinlich ist, wurde ebenfalls das eine Silylschutzgruppe aufweisende Salz **176** synthetisiert. Eine mögliche Anwendung solcher Liganden-Vorläufer stellt zum Beispiel die Trägerfixierung von Katalysatoren dar.^[199-203] Mit der Zielsetzung, Präkatalysatoren für Reaktionen im überkritischen Kohlendioxid zu entwickeln (vgl. Kapitel 2.4), wurden die Imidazoliumsalze **180** und **185** synthetisiert (bzgl. der Kristallstrukturen der Verbindungen **179** und **185** s. Anhang). Ferner wurden die Alkenyl-substituierten Imidazoliumsalze **181-184** dargestellt.

Versuch der Komplex-Synthese über freie Carbene

Arduengo beschreibt die Insertion des freien Carbens **47** in die CH-Bindung eines terminalen Alkins, jene des Chloroforms sowie des Acetonitrils.^[204] Ferner wurde gezeigt, daß selbst unter milden Reaktionsbedingungen alkoholische Funktionalitäten nicht mit einem freien Carben kompatibel sind.^[57] Somit wurde von einem Versuch, ausgehend von **174** und **175** freie Carbene zu isolieren, abgesehen. Ein Versuch, die CH-aciden Verbindungen **177** - **178** in die freien Carbene zu überführen, scheint aus dem gleichen Grund wenig aussichtsreich. Des weiteren zeigte *Enders*, daß das Carben **148** intermolekular in formalen Cycloadditionen sowohl mit Alkinen als auch mit (aktivierten) Alkenen reagiert.^[205] Weiterhin beobachtete *Lappert*, daß im Fall eines elektronenreichen Alkens, das allylische Substituenten trägt, eine sigmatrope Umlagerung stattfindet.^[206] Folglich wurde die Isolierung der freien Carbene ausgehend von den Imidazoliumsalzen **181** - **184** als wenig erfolgversprechend erachtet.

Im Gegensatz hierzu sollte die Darstellung dieser aus den Imidazoliumsalzen **180** und **185** theoretisch möglich sein. Da der sterische Anspruch der Substituenten der Verbindung **185** deutlich geringer ist, wurde hier die von *Herrmann* entwickelte, schonendere „Ammoniak-Methode“ zur Isolierung des freien Carbens verwandt.^[36] Hierbei wird durch den Einsatz eines Gemisches aus THF und NH₃ die Löslichkeit der Base NaH soweit erhöht, daß selbst bei -33 °C eine effiziente Deprotonierung des Imidazoliumsalzes bewirkt wird. Da in der Verbindung **180** hingegen der sterische Anspruch des Mesityl-Substituenten das Carben vor möglichen Zerfallsreaktionen abschirmen sollte, wurde hier die Deprotonierung mit *n*-Butyllithium durchgeführt (Schema 2.37). Die Carbene wurden jeweils nach Isolierung und anschließender Umsetzung mit Schwefel in Form ihrer luftstabilen cyclischen Thioharnstoffderivate **186** bzw. **187** charakterisiert.

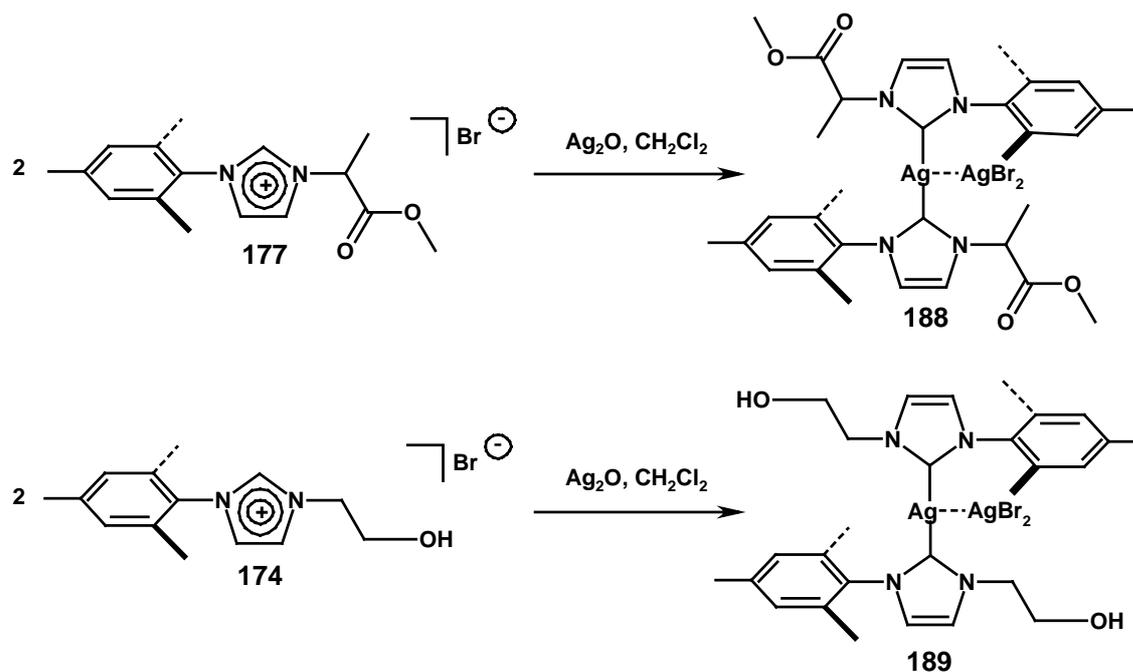


Schema 2.37. Synthese sowie Nachweis der Carbene.

Beim Umsatz des aus dem Imidazoliumsalz **185** generierten Carbens mit dem Komplex **2a** konnte lediglich der Biscarben-Komplex des Rutheniums isoliert werden. Dies kann auf den geringeren räumlichen Anspruchs der divalenten Spezies zurückgeführt werden.

Versuch der Komplex-Synthese mit Carben-Transferkatalysatoren

Als Alternative zur Verwendung freier Carbene wurde der Einsatz von Silber-Komplexen als Carben-Transfer-Reagenzien^[207] erkannt. Bei dieser Methode, die zur Darstellung von Palladium-Carben-Komplexen entwickelt worden ist, wird im Verlauf der Silber-Carben-Komplexsynthese die Salzmethode genutzt. So wird die Isolierung der freien Carbene umgangen.



Schema 2.38. Darstellung von funktionalisierten Silber-Carben-Komplexen.

Wie dem Schema 2.38 entnommen werden kann, lassen sich die *N*-heterocyclischen-Carben-Komplexe des Silbers selbst mit alkoholischen Funktionalitäten am Liganden synthetisieren. Allerdings konnten die homo-binuklearen Verbindungen nicht elementaranalysenrein erhalten werden. Hierfür kann ein photochemisch induzierter Zerfall der Komplexe verantwortlich gemacht werden. Das dabei gebildete Produkt konnte im Fall der Verbindung **189** kristallographisch untersucht werden.

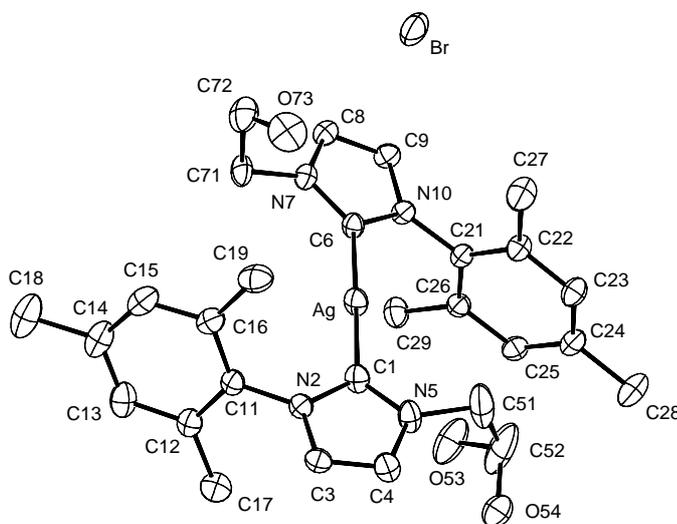
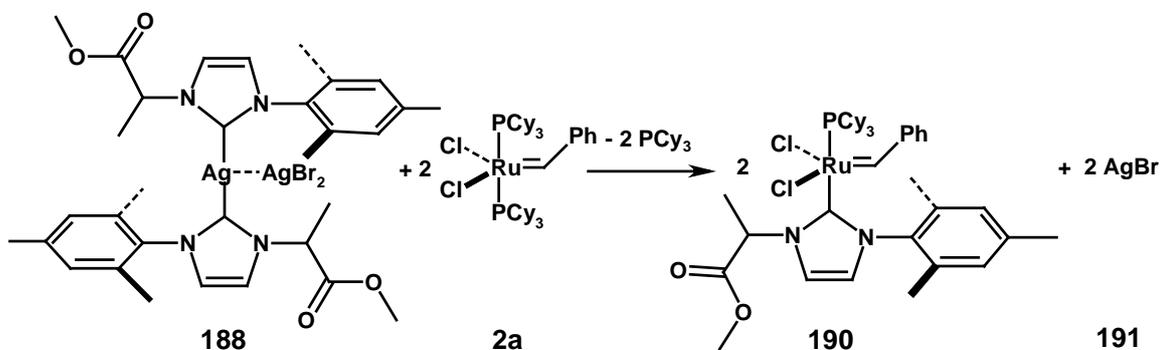


Abbildung 2.18. Kristallstruktur des Komplexes **189**.

Da es für den Einsatz als Carben-Transfer-Reagenz unerheblich ist, ob ein bi- oder ein mononuklearer Silber-Komplex vorliegt, wurde die Verbindung **188** mit dem Komplex **2a** umgesetzt.



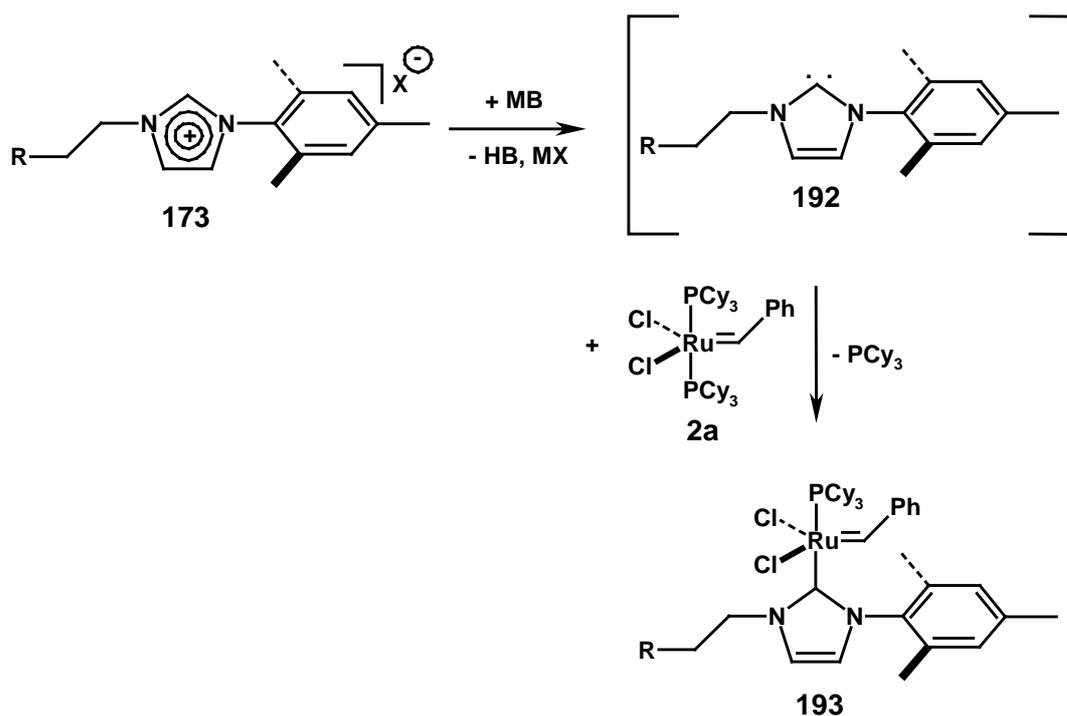
Schema 2.39. Generierung des Komplexes **190**.

Im Verlauf der Transformation wurde mittels Dünnschichtchromatographie festgestellt, daß der Komplex **2a** nahezu vollständig umgesetzt wird. Das Produkt dieser Reaktion weist einen für mono-NHC-Komplexe charakteristischen R_F-Wert auf. Des weiteren wurde die abgebildete Umsetzung durch eine ESI-MS-Charakterisierung des Rohproduktes bestätigt (Schema 2.39). Jedoch blieben die Versuche der Isolierung des Komplexes **190** erfolglos.

Komplex-Synthese durch *in-situ* Generierung der Carbene

Auf weitere Versuche der Optimierung dieser Methodik wurde im folgenden verzichtet, da eine einfachere und praktikablere Vorgehensweise mit der *in-situ* Generierung des Carbens gefunden werden konnte.^[208]

Dabei wird das Imidazoliumsalz direkt mit dem Bisphosphin-Komplex **2a** unter Zusatz einer Base umgesetzt (Schema 2.40). Somit kann die Isolierung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Carbene **192** vermieden werden.



Schema 2.40. Darstellung unsymmetrischer, funktionalisierter Carbenkomplexe.

Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen mit dem Imidazoliumsalz **180** ergab, daß Toluol als Solvens und KO*t*Bu als Base zur Bildung des Komplexes **194** nötig sind.

Da Nebenprodukte gebildet werden, ist eine säulenchromatographische Reinigung essentiell und liefert in allen aufgeführten Fällen elementaranalysenreine Verbindungen. Laut NMR-Spektroskopie sind diese dennoch teilweise verunreinigt.

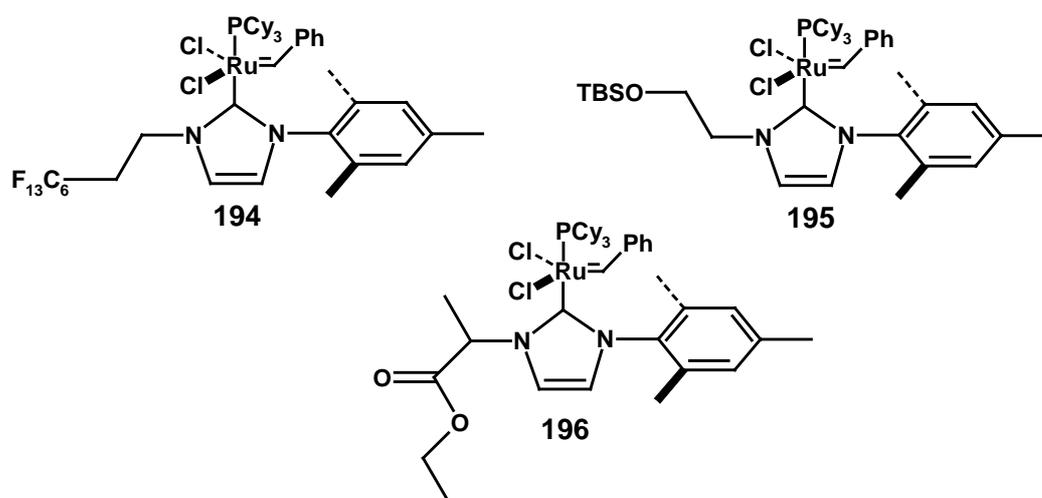


Abbildung 2.19. Erhaltene Carben-Komplexe.

Neben dem perfluoralkyl-substituierten Komplex **194** wurde Verbindung **195** erhalten, die eine geschützte alkoholische Funktion trägt. Ferner gelang die Synthese des mit einer Estergruppe-substituierten Komplexes **196**. Diese ist herauszuheben, da hier ein Carben intermediär generiert wurde, das eine CH-acide-Funktionalität aufweist. Allerdings ist es mittels der *in-situ*-Methode nicht möglich gewesen, die NHC-Komplexe ausgehend von den Salzen **174**, **175** und **179** zu erhalten. Von dem Komplex **195** konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, deren Ergebnis in Abbildung 2.20 dargestellt ist.

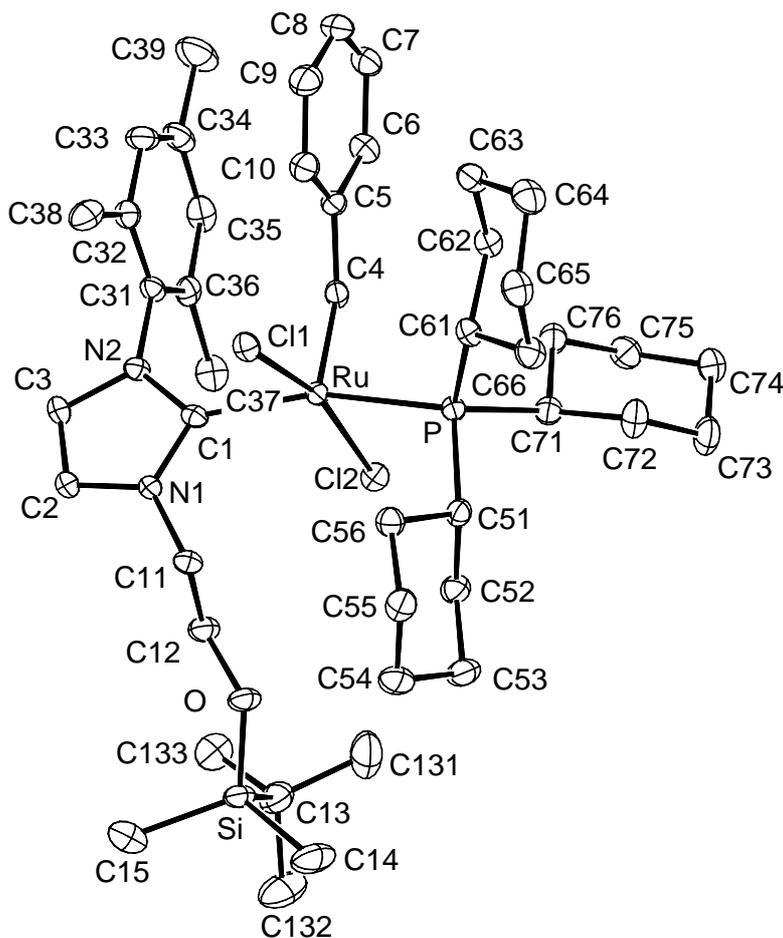
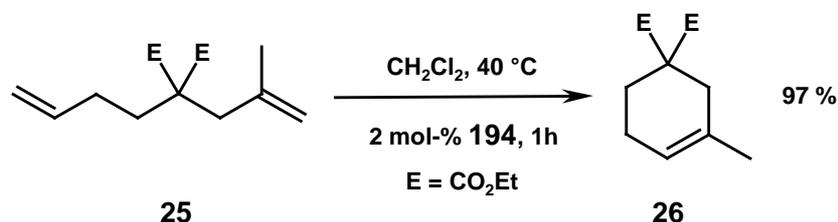


Abbildung 2.20. Kristallstruktur von **195**.

Wiederum wird eine π - π -Wechselwirkung des Mesitylrestes mit dem Phenylsubstituenten des Benzyliden-Fragmentes vorgefunden. Trotz der großen Zahl entropischer Freiheitsgrade tritt auch in dem unsymmetrischen Komplex **195** diese Interaktion auf (vgl. Kapitel 2.2.2).

Zunächst wurde in einer Testreaktion veranschaulicht, daß es sich bei Verbindung **194** um einen aktiven Olefin-Metathese-Präkatalysator handelt.



Schema 2.41. Katalytische Testreaktion mit der Verbindung **194**.

Es ist ersichtlich, daß der unsymmetrische NHC-Komplex **194** in der Transformation des Diens **25** eine größere katalytische Aktivität besitzt als die Alkyl-substituierten Präkatalysatoren **21** sowie **22** (Tabelle 2.3).

Umsetzungen des sterisch anspruchsvolleren Substrates **37** sind in Tabelle 2.25 angegeben, welche die hohe katalytische Aktivität der funktionalisierten Komplexe **194** - **196** wiedergeben.

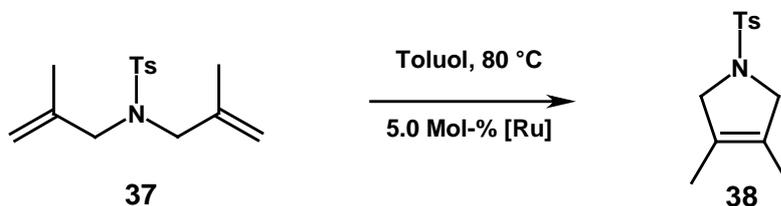
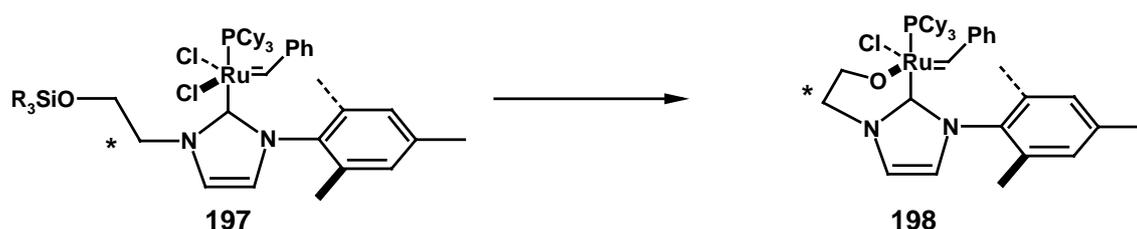


Tabelle 2.25. Umsetzung des Substrates **37** (GC-Ausbeute).

Eintrag	[Ru]	Zeit / h	38 / %
1	194	24	54
2	195	24	75
3	196	24	87

Perspektiven

Die Anwendungsmöglichkeiten, die sich mit den unsymmetrischen Komplexen eröffnen, sind vielfältig. Der Komplex **194** sollte auf Grund der Perfluoralkyl-Seitenkette eine verbesserte Löslichkeit in überkritischem Kohlendioxid aufweisen und somit eine effizientere Reaktion in diesem Medium bewirken. Die Esterfunktionalität im Fall des Komplexes **196** dürfte eine intramolekulare Stabilisierung von Intermediaten gewährleisten. Diese könnte im Idealfall zu einer Selektivitätssteigerung in der Synthese von Makrocyclen führen.



Schema 2.42. Mögliche weitere Funktionalisierung.

Die Silyloxy-Funktionalität des Komplexes **195** hingegen sollte durch Reaktion mit einer Fluoridionenquelle, wie z. B. TBAF, entschützt werden können. So könnte die freie Alkoholgruppe zur Trägerfixierung dienen. Im Hinblick auf eine asymmetrische Olefin-Metathese besitzt eine mögliche Chelatisierung unter Modifikation der Seitenkette das größte Potential (Schema 2.42). Untersuchungen dieser und weiterer Aspekte sind geplant.

Alkenyl-substituierte Komplexe

Mit Hilfe der *in-situ*-Methode gelang weiterhin die Synthese von Olefin-Metathese-Präkatalysatoren, die als Funktionalität einen Alkenyl-Substituenten in der Ligandensphäre aufweisen.

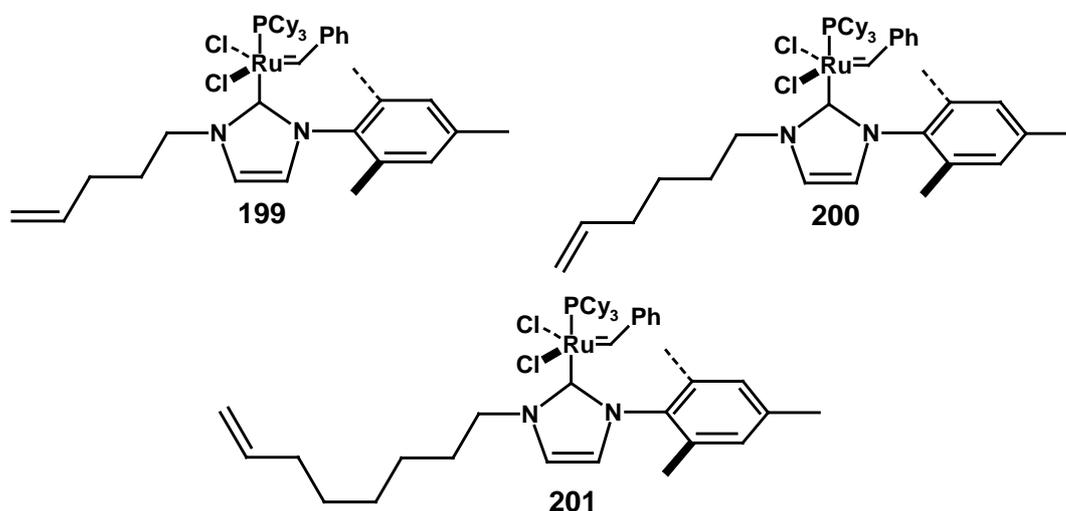


Abbildung 2.21. Synthetisierte Alkenyl-substituierte Präkatalysatoren.

In Analogie zu dem Bericht von *Lappert*,^[206] daß in elektronenreichen Alkenen allylische Substituenten am Stickstoff zu einer sigmatropen Umlagerung führen können, verlief die Synthese des *N*-Allyl-substituierten NHC-Komplexes erfolglos.

Der Tabelle 2.26 können Ergebnisse der katalytischen Umsetzungen unter Verwendung der Alkenyl-substituierten Präkatalysatoren **199**, **200** und **201** entnommen werden. Ein signifikanter Trend der erhaltenen Ausbeute von der Kettenlänge des Substituenten ist auffällig. Diese scheint mit der möglichen Ausbildung einer Chelatisierung zu sinken. Sofern eine solche intramolekulare Metathese-Reaktion stattfinden kann, wäre der Einsatz in Form von wiederverwertbaren Präkatalysatoren nach Abbildung 2.22 denkbar.

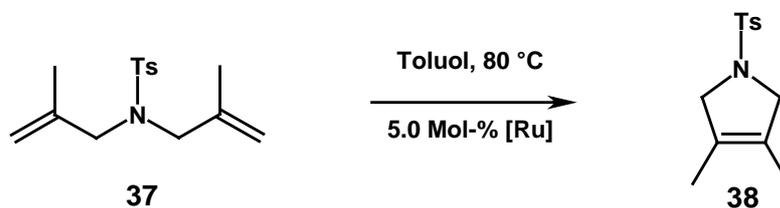


Tabelle 2.26. Umsetzung des Substrates **37** (isolierte Ausbeute).

Eintrag	[Ru]	Zeit / h	38 / %
1	199	24	22
2	200	24	48
3	201	24	78

Hierbei würde der chelatisierte Komplex in dem initiierenden Schritt mit einem Molekül des Substrates **205** den eigentlichen Katalysator, die Methylen-Spezies **203**, generieren. Nachdem der katalytische Zyklus bis zum vollständigem Umsatz des Substrates **205** durchlaufen wäre, würde der aktive Katalysator sich unter Abspaltung von Ethylen in einem terminierenden Schritt *selbst* unter Ausbildung des chelatisierten Komplexes **202** stabilisieren. Da die vorgestellten Verbindungen ferner so luftstabil sind, daß sie durch Säulenchromatographie gereinigt werden, könnte der Komplex **202** nach vollständigem Umsatz des Substrates einfach zurückgewonnen werden.

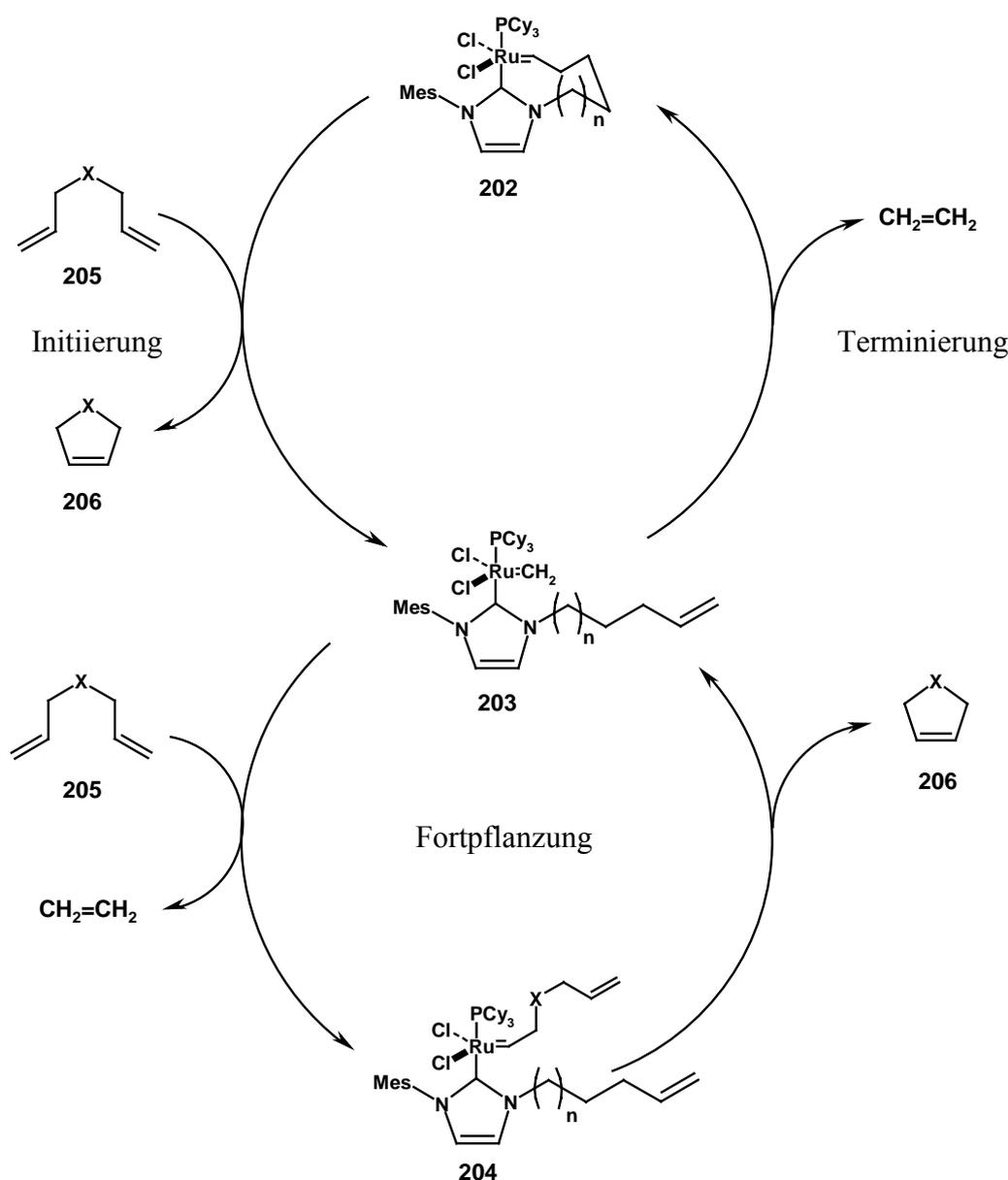
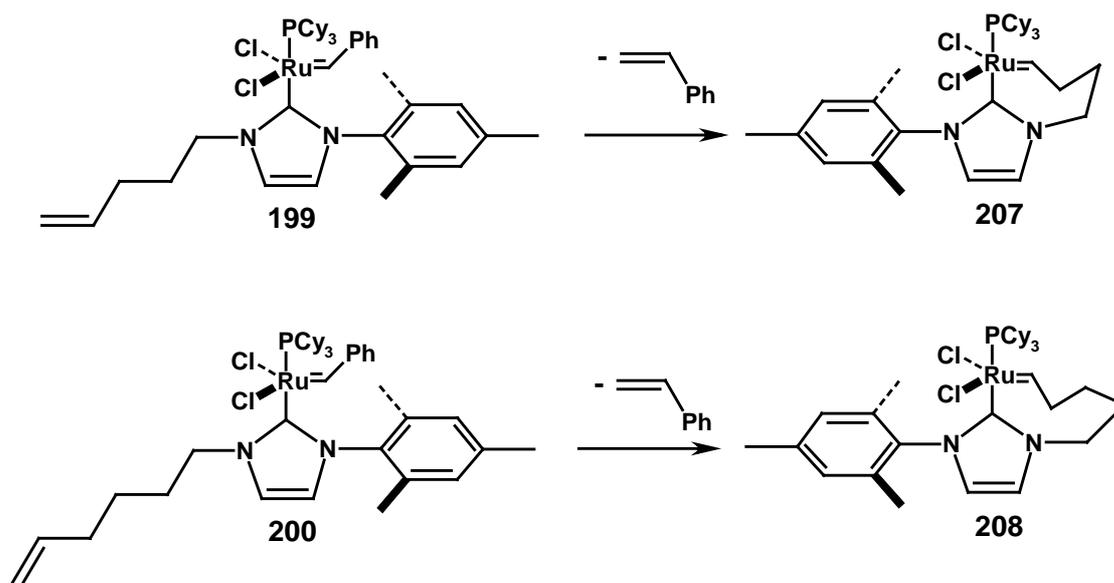
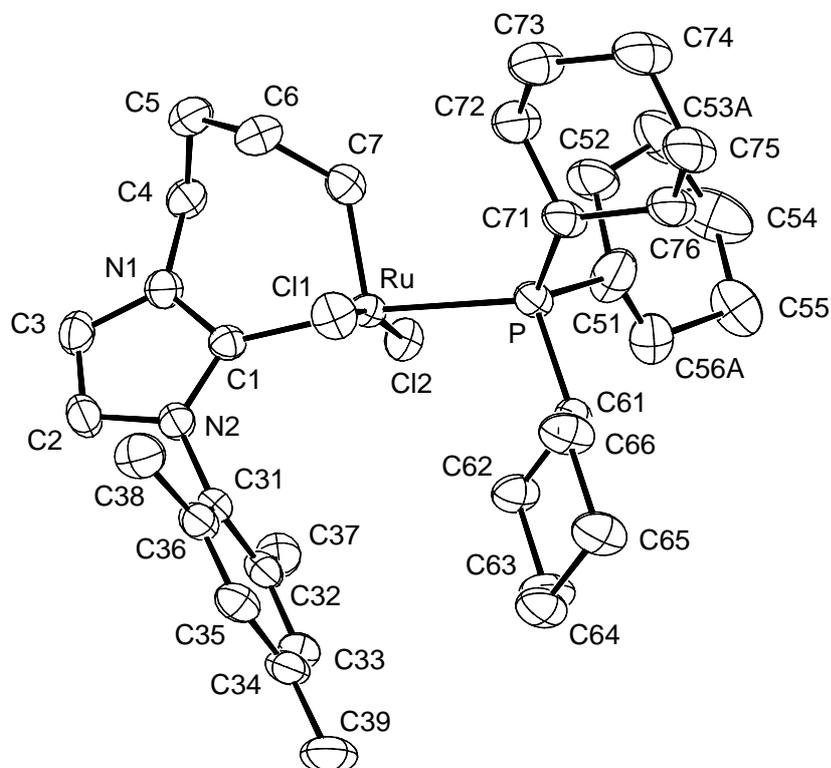


Abbildung 2.22. Mechanismus eines wiederverwertbaren Präkatalysators.

**Schema 2.43.** Intramolekulare RCM.

Daß eine solche Chelatisierung erreicht wird, ist in Schema 2.43 für die Verbindungen **199** und **200** veranschaulicht. So konnte in der Tat durch Erwärmen der Benzyliden-Komplex-Lösungen eine Ringschluß-Metathese initiiert werden.

**Abbildung 2.23.** Kristallstruktur von **207**.

Ferner konnten von den NHC-Komplexen **207** und **208** Kristallstrukturen erhalten werden, die in Abbildung 2.23 bzw. 2.24 wiedergegeben sind. Ein Vergleich dieser beiden zeigt deutlich, daß die Verbindung **207** auf Grund der Chelatisierung über eine kürzere Kohlenstoffkette eine ausgeprägte Verzerrung der idealen Koordinationsgeometrie der quadratischen Pyramide aufweist.

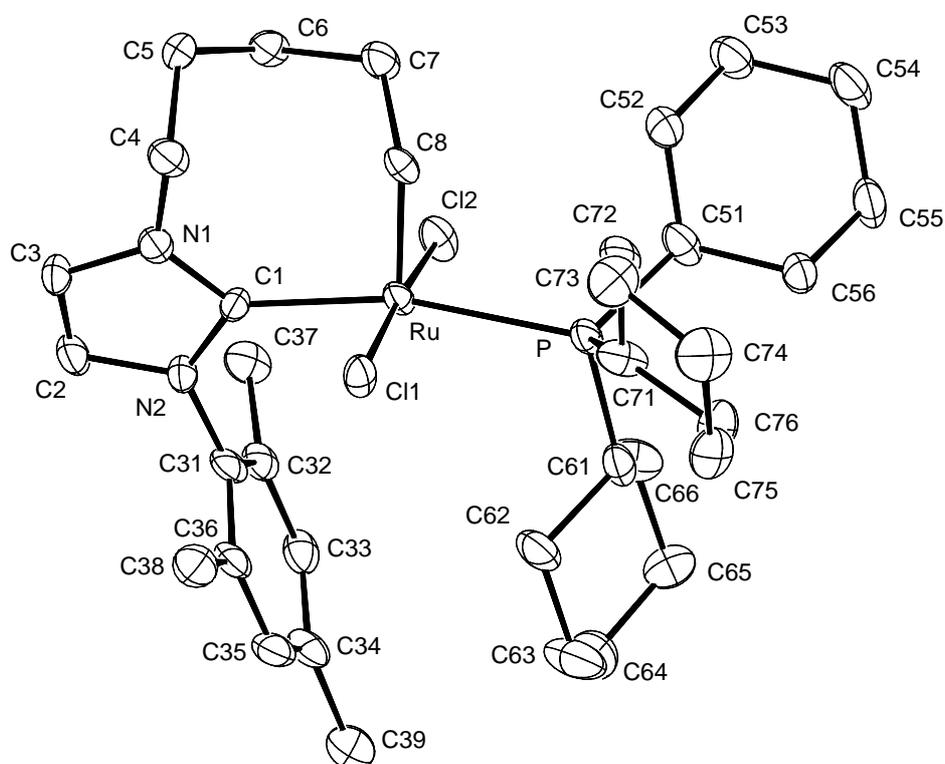


Abbildung 2.24. Kristallstruktur von **208**.

Im Fall des Octenyl-substituierten Komplexes **201** konnte ebenfalls die für die Analoga durchgeführte Cyclisierung unter Ausbildung der bidentalen NHC-Verbindung **209** beobachtet werden.

Diese Ergebnisse eröffnen neben einem neuartigen Zugang zu wiederverwertbaren Katalysatoren Möglichkeiten für diverse mechanistische Arbeiten.

2.12 Vergleich der Kristallstrukturen

Mit Hilfe der Bestimmung der Kristallstrukturen der Verbindungen **145**, **147**, **149**, **195**, **207** und **208** kann nicht nur die intramolekulare π - π -Wechselwirkung der aromatischen Substituenten aufgezeigt werden (vgl. Kapitel 2.2.2). Vielmehr erlaubt sie erstmalig eine Korrelation der katalytischen Aktivität mit strukturellen Parametern. Um die Basis des Vergleiches auszudehnen, wird die von Nolan^[84] publizierte Kristallstruktur der Verbindung **46** in die Betrachtungen einbezogen.

Die Geometrie der penta-koodinierten Ruthenium(II)-Zentren liegt in den erhaltenen Strukturen zwischen den idealisierten Formen der trigonalen Bipyramide und der quadratischen Pyramide, wobei sie generell besser durch letztere wiedergegeben wird. Die Chlor-Liganden weisen in allen Fällen eine *trans*-Orientierung in der Basisebene der quadratischen Pyramide auf. Die verbleibenden zwei Ecken dieser Ebene sind mit dem Phosphor- bzw. dem NHC-Kohlenstoff-Atom besetzt, woraus die apicale Position des Benzyliden-Liganden resultiert.

Um eine vernünftige Diskussionsgrundlage zu schaffen, wurden aussagekräftige interatomare Bindungs- und Kontakt-Parameter aus den Kristallstrukturen extrahiert. Hierbei handelt es sich um die gemittelten Ruthenium-Ligand-Abstände, den Cl-Ru-Cl- sowie den P-Ru-C(NHC)-Bindungswinkel, die Abweichung dieser vier Liganden von der idealisierten quadratischen Ebene und den Abstand des Ru-Atoms von dieser Ebene (Tabelle 2.27). Des weiteren ist der Diederwinkel zwischen der Cl-Ru-Cl- und der Benzyliden-Bindung angegeben, wobei ein Diederwinkel von 0° einer orthogonalen Orientierung der π -Orbitale bzgl. der Cl-Ru-Cl-Ebene entspricht. Zusätzlich wird für die Komplexe **46**, **145**, **147** und **149** die NMR-spektroskopisch bestimmte Kopplungskonstante des Carben-Kohlenstoffs mit dem *trans*-konfigurierten Phosphoratom $^2J_{CP}$ aufgeführt.

Tabelle 2.27. Ausgewählte Parameter der Ru(II)-Koordinationsphäre sowie $^2J_{CP}$ -Kopplungskonstante.

[Ru]	<Ru-Cl>	Ru-P	Ru-C	Ru=C	Cl-Ru-Cl	C-Ru-P	$\alpha^{[a]}$ in °	$d^{[b]}$ in Å	Planarität [c]	$^2J_{CP}$
46	2.388	2.419	2.069	1.841	168.62	163.2	18.0	0.28	0.04	83.0
145	2.388	2.416	2.093	1.847	169.43	163.89	15.0	0.26	0.05	85.2
147	2.373	2.390	2.049	1.795	168.75	164.0	15.4	0.26	0.04	83.8
147	2.373	2.381	2.068	1.840	168.04	162.1	17.4	0.29	0.05	83.8
149	2.349	2.440	2.086	1.819	156.94	171.8	46.0	0.32	0.15	88.6
195	2.458	2.423	2.056	1.835	165.24	161.92	16.5	0.33	0.02	---
207	2.385	2.402	2.076	1.812	168.20	170.99	51.3	0.21	0.03	---
208	2.397	2.421	2.091	1.807	174.15	165.99	26.6	0.08	0.04	---

^[a] Diederwinkel zwischen der Cl-Ru-Cl-Ebene und der Ru-C(NHC)-Bindung, ^[b] Abstand des Ru-Atoms von der Ebene, die durch die zwei Chlor-Atome und die P- bzw. C(NHC)-Liganden definiert wird; ^[c] Abweichung der unter ^[b] aufgeführten Atome von der Ebene.

Generell wird eine überraschende Ähnlichkeit der Kristallstrukturen der Verbindungen **145**, **147**, **149**, **195**, **207** und **208** derart registriert, daß der Tricyclohexylphosphin-Ligand jeweils in bezug auf die Ru-P-Bindung dieselbe Konformation einnimmt (Abbildung 2.25). Der NHC-Ligand ist immer koplanar zu dem Benzyliden-Carben angeordnet, wobei für die unsymmetrisch substituierten NHC-Liganden in den Festkörperstrukturen keine Rotameren-Fehlordnung beobachtet wird. Während die chelatisierenden Carbene im Fall der Komplexe **207** und **208** den Mesityl-Substituenten auf die Seite der Chlor-Atome zwingen, wird in der unsymmetrischen Verbindung **195** eine Orientierung in Richtung des Benzyliden-Rest festgestellt. Der Abstand zwischen dem Mesityl-Rest und dem Benzyliden-Ring beträgt 3.44 Å und die beiden aromatischen Systeme weisen lediglich eine Abweichung von 7.9° von der idealen Koplanarität auf. Analoge π - π -Wechselwirkungen werden ebenfalls für die Verbindungen **46**, **145**, **147** sowie in geringerem Ausmaß für den Komplex **149** gefunden, wobei in letzterem Fall eine Fehlordnung eines Phenyl-Substituenten am NHC berücksichtigt werden muß.

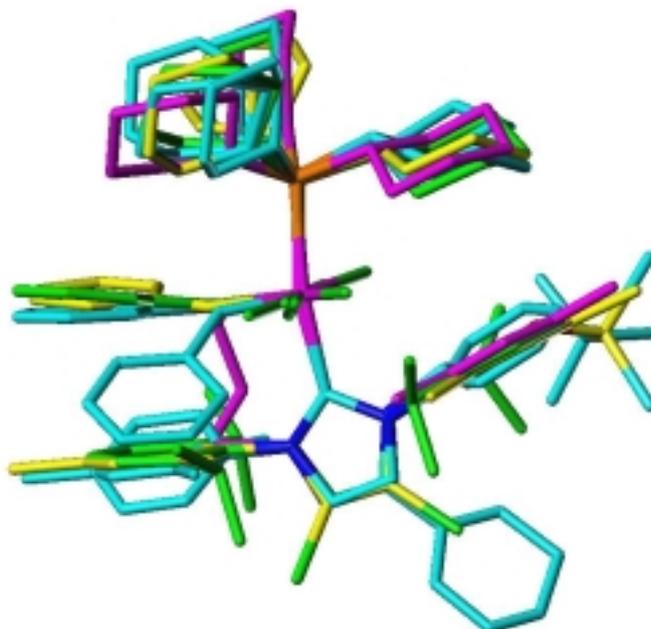


Abbildung 2.25. Superposition der Kristallstrukturen der Verbindungen **145** (gelb), **147** (grün), **149** (hellblau), **195** (türkis), **207** (Cyan), **208** (Magenta).

Ein Zusammenhang der Stabilität des Präkatalysators **149** mit der $^2J_{CP}$ -Kopplungskonstante ist bereits in Kapitel 2.6 aufgezeigt worden.

Eine direkte Korrelation des Abstandes der Benzyliden-C-Ru-Bindung mit weiteren strukturellen Parametern ist nicht offensichtlich. Es scheint, daß komplexere elektronische Wechselwirkungen, im speziellen die Natur des NHC- sowie des Benzyliden-Liganden, für detailliertere Erklärungen herangezogen werden sollten. Diese Schlußfolgerung steht im Einklang mit der Beobachtung, daß der Triazolyl-Komplex **149** eher eine trigonal bipyramidale Geometrie aufweist. Das entgegengesetzte Extremum dieser Serie stellt die Verbindung **208** dar, in welcher der Benzyliden-Ligand die Möglichkeit der Delokalisierung der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung in den aromatischen Substituenten nicht mehr besitzt. Diese Verbindung ist von den hier betrachteten einer quadratischen Pyramide am ähnlichsten. Hingegen spiegelt die Geometrie des analogen Komplexes **207** mit vier an Stelle von fünf verbrückenden Kohlenstoff-Atomen die Ringspannung des bidental koordinierenden Systems wider. So ist zum einen die Carben-Bindung um 51.3° aus der Cl-Ru-Cl-Ebene, zum anderen der NHC-Ligand um 24° aus der C1-Ru-C7-Ebene (vgl. Abbildung 2.23) gedreht.

Ferner bleibt anzumerken, daß im Vergleich mit der Verbindung **46** zwar in der Festkörperstruktur des Komplexes **145** kein Effekt der Chlor-Atome am NHC gefunden wird, sich jedoch ein solcher elektronischer Einfluß in der $^2J_{CP}$ -Kopplungskonstante manifestiert.

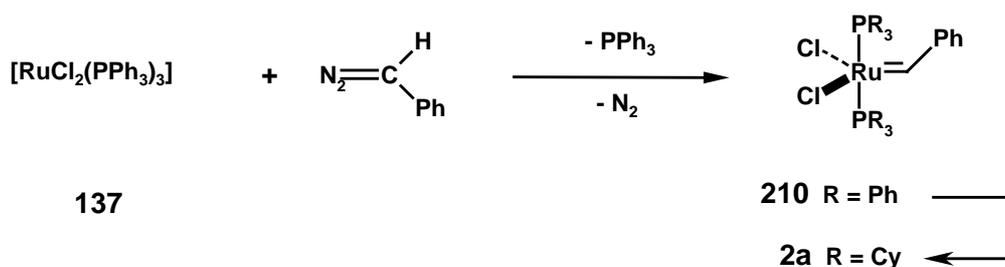
2.13 Photochemisch induzierter Präkatalysator

Fiat lux.

1. Mose, 1.3.

2.13.1 Vorüberlegungen

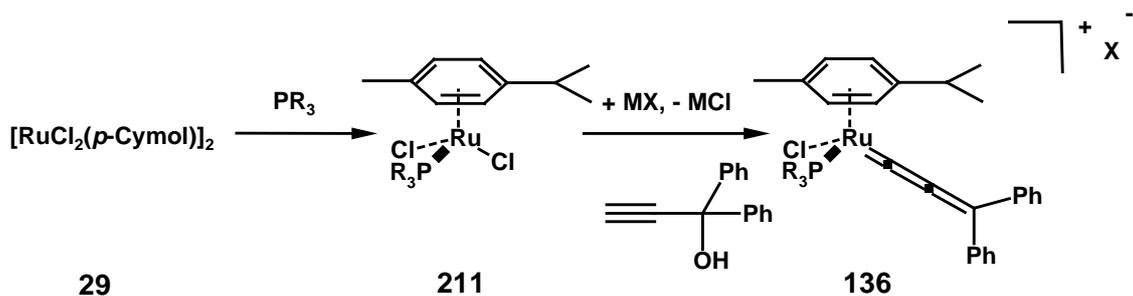
Im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit konnte die Leistungsfähigkeit des in der Olefin-Metathese den Standard definierenden Präkatalysators **2a** durch den Einsatz von NHC-Liganden erheblich verbessert werden. Allerdings blieb bislang ein Aspekt unerwähnt, und zwar die Tatsache, daß im Verlauf der Synthese von **2a** stöchiometrische Mengen Phenyldiazomethan nach Schema 2.44 benötigt werden.^[12c,e] So birgt die Handhabung dieser Chemikalie in Maßstäben, die durch die enorme Popularität des Komplexes bedingt werden,^[209] ein immenses Gefahrenpotential.



Schema 2.44. Darstellung der Komplexe **210** und **2a**.

Dieser Umstand sowie der stetig wachsende Bedarf nach Metathesepräkatalysatoren initiierte sowohl die Suche nach alternativen Synthesemethoden für **2a**^[210] als auch nach vergleichbar aktiven, aber einfacher zugänglicheren Spezies.

In diesem Kontext wurde von *Dixneuf* der kationische Allenylidenkomplex **136**^[169,170] vorgestellt,^[171] der ausgehend von dem kommerziell erhältlichen, homobimetallischen $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) in zwei Reaktionsschritten erhalten werden kann (Schema 2.45).



Schema 2.45. Synthese des kationischen Allenylidenkomplexes **136** nach *Dixneuf*.

Die Literatur dokumentiert ferner zwei weitere Möglichkeiten zur Aktivierung der Schlüsselverbindung **211**. Einerseits erkannte *Noels*, daß dieser Komplex durch Zusatz von Diazoalkanen in einen effizienten Katalysator für die ROMP übergeht.^[211] Andererseits demonstrierte *Hafner*, daß der Ruthenium-Aren-Komplex **211** unter Verwendung einer Quecksilberhochdrucklampe (200 W) photochemisch für die Olefin-Polymerisation aktiviert werden kann.^[212] Obgleich hiermit die Verwendung eines Diazoalkans vermieden wird, stellt der notwendige Einsatz einer photochemischen Apparatur eine Limitierung für breitere Applikationen dar.

Da das Innovationspotential des durch den Zusatz von Diazoalkanen aktivierten Systems als gering erachtet wurde, sollte das Hauptaugenmerk auf den photochemisch initiierten Präkatalysator gerichtet werden. Sofern nämlich eine photochemische Initiierung von **211** mittels einer einfachen Strahlungsquelle möglich wäre, erhielte man mit diesem System einen der einfachsten, strukturell definierten Präkatalysatoren.

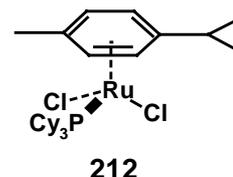
Da dieser Komplex bislang jedoch nicht im Rahmen der ringschließenden Olefin-Metathese studiert worden ist, sollte in dem zweiten Abschnitt der vorliegenden Arbeit geprüft werden, ob

- (i) die Verbindung **211** prinzipiell in Cyclisierungsreaktionen eingesetzt werden kann,
- (ii) eine simple photochemische Aktivierung möglich ist, sowie
- (iii) eine Optimierung der Leistungsfähigkeit durch eine Variation der Ligandensphäre herbeigeführt werden kann.

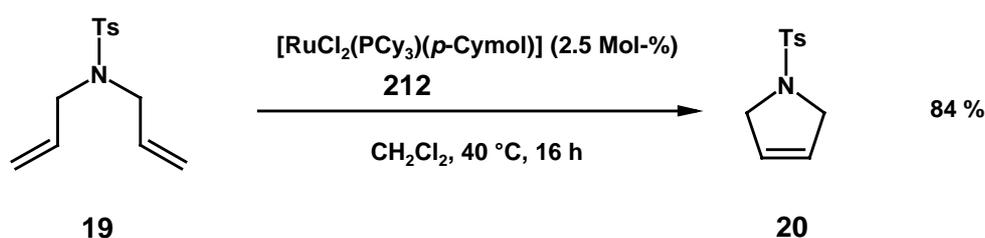
2.13.2 Mechanistische Untersuchungen

Noels zeigte, daß die Aktivität des jeweiligen Präkatalysators $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)(p\text{-Cymol})]$ (**211**) in der ROMP entscheidend vom Kegelwinkel („cone angle“) des jeweiligen Phosphins bestimmt wird. Dabei ergab der Einsatz des Tricyclohexylphosphin-Komplexes **212** die effizienteste Polymerisation.^[211] Auf Grund der Tatsache, daß auch Hafner mit diesem Phosphin die effektivste Initiierung bewerkstelligen konnte,^[212] wurde dieser Komplex näher untersucht.

Hierfür wurden zunächst die Absorptionsmaxima der Verbindungen **29** und **212** durch UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Das Spektrum der Verbindung **212** weist ein Maximum im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums ($\lambda = 365 \text{ nm}$) auf. Diese Bande reicht in den sichtbaren Bereich, so daß selbst bei einer Wellenlänge von $\lambda = 500 \text{ nm}$ eine signifikante Absorption beobachtet wird. Die dimere Verbindung **29** hingegen besitzt drei lokale Maxima bei $\lambda = 270, 340$ und 450 nm , wobei insbesondere der Existenz des Maximums im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums Beachtung geschenkt werden sollte. Sofern diese Absorption nämlich für die photochemische Initiierung des Präkatalysators, vermutlich ein Haptizitätswechsel bzw. die Dissoziation des Aren-Liganden,^[212] verantwortlich ist, wäre eine Aktivierung dieses Komplexes oder eines daraus generierten Intermediates durch Tageslicht denkbar.



Um dies zu prüfen, wurde die Umsetzung des Sulfonamides **19** ohne photochemisches Equipment sowie ohne den Zusatz von Diazoalkanen mit der Verbindung $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(p\text{-Cymol})]$ (**212**) als Präkatalysator durchgeführt.



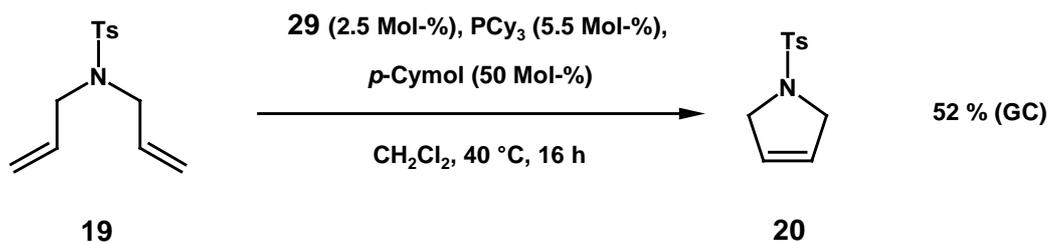
Schema 2.46. Photochemisch induzierte RCM.

Wie an Hand von Schema 2.46 ersichtlich, wird das Produkt der RCM in einer Ausbeute von 84 % (GC) gebildet. Hiermit konnte erstmals demonstriert werden, daß keine photochemischen Apparaturen für eine effiziente Aktivierung des Komplexes **212** notwendig sind.

Es erschien sogar möglich, eine weitere Vereinfachung vorzunehmen. Dazu wurden anstelle des Komplexes **212** die kommerziell erhältlichen Verbindungen $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) und PCy_3 direkt eingesetzt. In der Transformation des Tosylamides **19** konnte mit diesem einfachen und benutzerfreundlichen System unter Verwendung von 2.5 Mol-% der homo-bimetallischen Verbindung **29** und 5.5 Mol-% PCy_3 das Produkt **20** in einer Ausbeute von 90 % isoliert werden. Die Ausbeuten, die unter diesen vereinfachten Bedingungen erhalten werden, sind somit vergleichbar mit denen, die zuvor mit **212** erreicht wurden. Daher wurde im folgenden durchgehend dieses *in-situ*-System benutzt.

Wird dieselbe Reaktion unter Ausschluß von Licht wiederholt, werden lediglich 8 % des Substrates nach 16 h umgesetzt. Dies bekräftigt die These, daß der *in-situ* Präkatalysator **212** photochemisch aktiviert wird.^[213]

Hieraufhin wurde der Einfluß des Zusatzes von freiem *p*-Cymol auf die Umsetzung von **19** studiert (Schema 2.47). Die signifikante Inhibierung der Transformation durch das Additiv wird als Indiz für die teilweise Dissoziation des aromatischen Liganden während des katalytischen Zyklus gedeutet.



Schema 2.47. Inhibierung der Reaktion durch Zusatz von *p*-Cymol.

Die *Electrospray-Ionisation-Massenspektrometrie* (ESI-MS) kann wertvolle Befunde zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen liefern.^[24,214-216] Daher wurde eine Lösung der Verbindung **29** sowie des Tricyclohexylphosphins photochemisch aktiviert und massenspektrometrisch untersucht. Jedoch konnten im Verlauf dieser Experimente keine metallorganischen Spezies, sondern lediglich Phosphinverbindungen nachgewiesen werden. Da allerdings zum einen die Responsefaktoren der Verbindungen im Spektrometer erheblich voneinander differieren können, zum anderen eine der Analysemethoden innewohnende thermische Beanspruchung der Probe auftritt, ist die Aussagekraft dieser Experimente beschränkt.

Mit dem benutzerfreundlichen Präkatalysator müssen generell längere Reaktionszeiten in Kauf genommen werden. Dies verdeutlicht die kinetische Untersuchung der Umsetzung des Diens **19** mit dem *in-situ* generierten Katalysator-System (Abbildung 2.26, 2.5 Mol-% **29**, 5.5 Mol-% PCy₃).

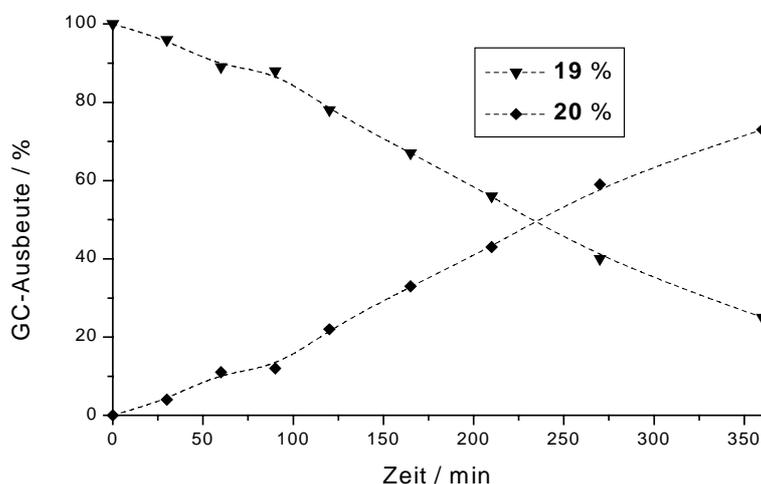


Abbildung 2.26. Kinetische Untersuchung der Umsetzung des Substrates **19**.

Obwohl solche Phänomene einer langsamen Initiierung im Bereich der Polymerisationschemie als Nachteil angesehen werden, besitzen sie eine wesentlich geringere Relevanz für die RCM.

Durch eine Variation der Reaktionsparameter, wie Temperatur sowie Natur des verwendeten Lösungsmittels, sollte eine weitere Optimierung unternommen werden.

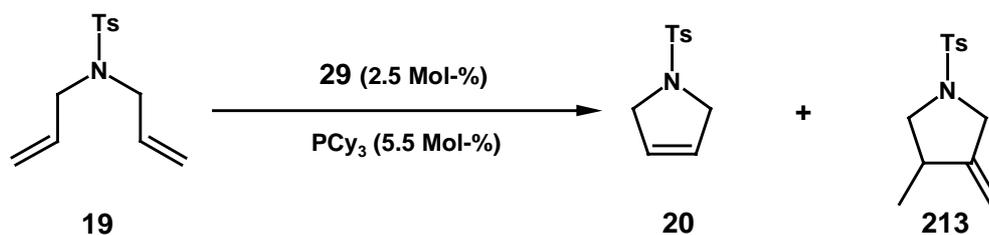


Tabelle 2.28. Einfluß des Solvens und der Temperatur (GC).

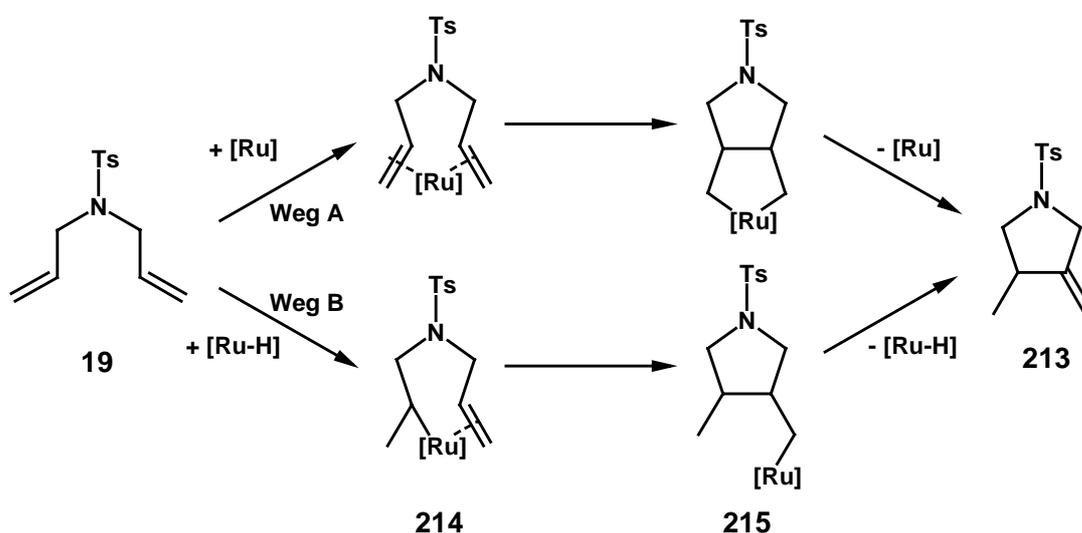
Eintrag	Lösungsmittel	Temp. / °C	Zeit / h	19 / %	20 / %	213 / %
1	CH ₂ Cl ₂	25	16	59	39	1
2	CH ₂ Cl ₂	40	16	5	92	2
3	Toluol	25	16	97	3	---
4	Toluol	80	16	24	56	17
5	Toluol	80	30	1	67	20

Die in Tabelle 2.28 aufgeführten Daten zeigen, daß unabhängig vom Lösungsmittel eine höhere Reaktionstemperatur einen deutlich größeren Umsatz des Substrates zur Folge hat (Eintrag 1 und 2 sowie 3 und 4). Da *Hafner* jedoch eine durch Thermogravimetrie (TGA) bestimmte Freisetzungstemperatur des *p*-Cymol-Liganden aus dem Komplex **12** von 150 °C angibt,^[212] scheint hier ein synergetischer, photochemischer *und* thermischer, Effekt plausibel. Bekräftigt wird diese Hypothese durch das Ergebnis eines Experimentes, welches in einer Tauschschichtapparatur durchgeführt wurde. In dieser mit einer Wasserkühlung versehenen Apparatur wurde mit 2.5 Mol-% des Komplexes **29** und 5.5 Mol-% PCy₃ ebenfalls nach 16 h kein besserer Umsatz beobachtet. Somit ist sowohl die photochemische, als aber auch die thermische Energiezufuhr für eine effiziente Transformation notwendig.

Eine geringere Aktivität des Katalysators in Toluol als Lösungsmittel ist signifikant (Eintrag 2 und 4). Zwar kann diese durch eine ausgedehnte Reaktionszeit kompensiert werden (Eintrag 5), jedoch wird unter jenen Reaktionsbedingungen in erheblichem Ausmaß die *exo*-Methylen-Verbindung **213** als Nebenprodukt generiert.

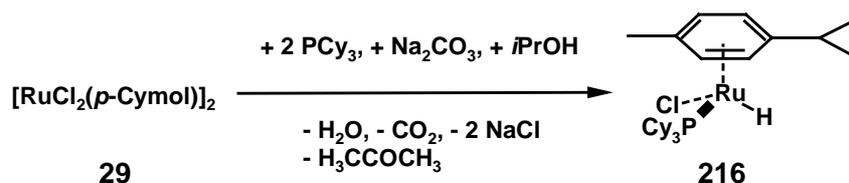
Zwei Wege können zur Bildung dieses Nebenproduktes führen.^[217] Während das eine Szenario das Auftreten einer Ruthenacyclopentan-Spezies impliziert (Weg A), setzt das zweite eine hydridische Ruthenium-Spezies (Weg B) voraus (Schema 2.48).

Diese könnte das Substrat **19** im Sinne einer Hydrometallierung in das Intermediat **214** überführen, welches daraufhin durch Cyclisierung und abschließende reduktive Eliminierung das Nebenprodukt bilden und die hydridische Spezies regenerieren würde.



Schema 2.48. Potentielle Mechanismen der Generierung des Nebenproduktes **213**.

Um diese Hypothese zu prüfen, wurde in Analogie zu einer Vorschrift von *Benett*^[218] die mono-Hydrido-Verbindung **216** in Form eines gelblichen Feststoffes dargestellt (Schema 2.49).



Schema 2.49. Synthese des Hydrido-Komplexes **216**.

Durch fraktionierende Kristallisation konnten Einkristalle, welche die Durchführung einer röntgenographischen Strukturanalyse ermöglichten, erhalten werden. Die in Abbildung 2.27 wiedergegebene Struktur bestätigt die erwartete tetraedrische Koordinationsgeometrie der Verbindung **216**. Zwar konnte der hydridische Wasserstoff an Hand der Elektronendichteverteilung nicht lokalisiert werden, jedoch wurde er sowohl durch NMR- ($\delta = -7.99$), als auch durch IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu} = 1907 \text{ cm}^{-1}$) zweifelsfrei nachgewiesen.

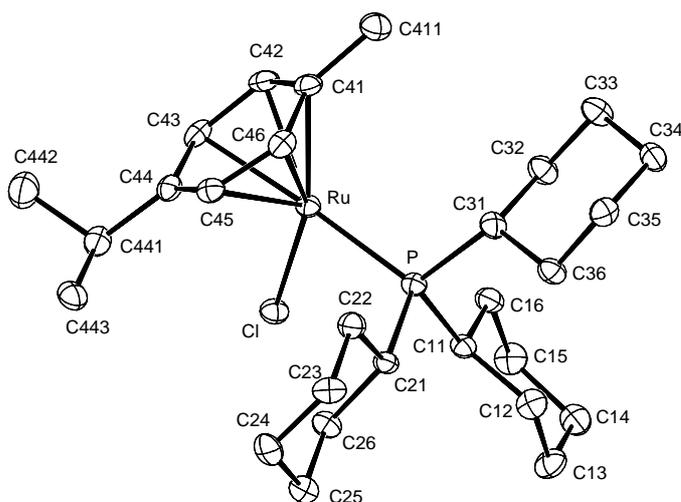
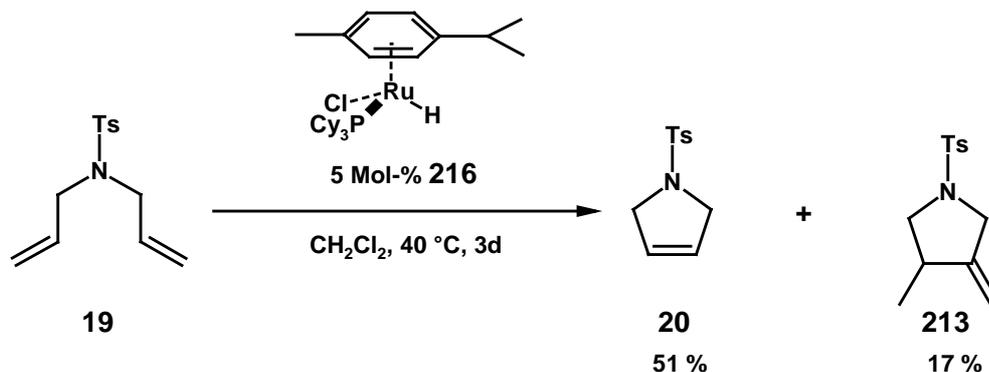


Abbildung 2.27. Kristallstruktur von **216**.



Schema 2.50. RCM unter Verwendung von Komplex **216**.

Um zu testen, ob hydridische Ruthenium-Spezies für das Auftreten der *exo*-Methylen-Verbindung **213** verantwortlich sein können, wurde der kristalline Komplex **216** als potentieller Präkatalysator in der Umsetzung des Substrates **19** verwendet. Dabei wird deutlich, daß die Aktivität des Komplexes **216** wesentlich geringer als jene der Verbindung **212** ist, so daß selbst nach drei Tagen nur 74 % des Substrates umgesetzt worden sind. Diese Beobachtung scheint im Zusammenhang mit Aktivitätsabstufungen, die im Rahmen von Untersuchungen bzgl. der Substitution der „anionischen Liganden“ des Komplexes **2a** beobachtet werden konnten, plausibel.^[12e]

Des weiteren wird jedoch das Verhältnis der Produkte **20** : **213** unter denselben Reaktionsbedingungen (5 Mol-% [Ru], CH₂Cl₂, 40 °C) von 46 : 1 (**29**) auf 3 : 1 (**216**) unter Einsatz von **216** drastisch verändert. Dieses Ergebnis dient als Indiz dafür, daß die Generierung der Verbindung **213** durch das Auftreten hydridischer Spezies bedingt wird.

Allerdings konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie unter Berücksichtigung einer ausreichenden photochemischen Aktivierung keine hydridische Verbindung während der Reaktion nachgewiesen werden. Gleichmaßen konnte auch das Auftreten einer Carben-Spezies, die z. B. durch oxidative Insertion einer Rutheniumverbindung in CH₂Cl₂ generiert werden könnte,^[90] nicht beobachtet werden.

Obwohl die Beschleunigung von chemischen Umsetzungen durch Ultraschall in Reaktionen wie z. B. der *Simmons-Smith*-^[219] oder der *Reformatsky*-Reaktion^[220] beobachtet worden ist, wurde diese Methode bislang nicht auf Metathesereaktionen angewendet. Da es sich jedoch um eine präparativ einfach durchführbares Verfahren handelt, wurde die Umsetzung des Substrates **19** in einem Ultraschallbad durchgeführt.

Wie Tabelle 2.29 entnommen werden kann, wurde zwar ein vergleichbarer Umsatz durch den Einsatz von Ultraschall erzielt, jedoch keine signifikante Verminderung der Reaktionszeit bewirkt. Des weiteren scheinen sich die Reaktionsbedingungen, mutmaßlich die enorm hohen Drücke und Temperaturen in den Kavitäten, negativ auf die Selektivität der Reaktion auszuwirken, so daß der Einsatz von Ultraschall auf das photochemisch initiierte System nicht empfehlenswert scheint.^[221]

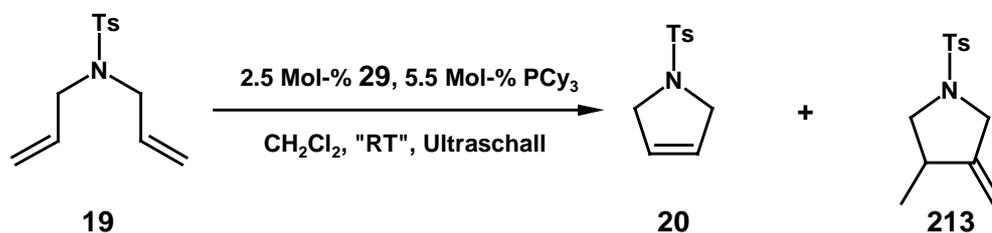


Tabelle 2.29. RCM unter Einsatz von Ultraschall.

Eintrag	Zeit / h	19	20	213
1	7	28	67	2
2	16	7	83	5

Zusammenfassend wird festgestellt, daß die Aktivierung des *in-situ* generierten Komplexes **212** durch Neon-Licht eine relativ langsame Initiierung bedingt. Eine Beschleunigung der Reaktion durch den Einsatz von Ultraschall kann nicht bewirkt werden. Vielmehr wird die Bildung des Nebenproduktes **213** nachgewiesen, die ebenfalls in Toluol als Lösungsmittel in wesentlichem Maße auftritt. Dies ist vermutlich auf die zwischenzeitliche Bildung einer hydridischen Ruthenium-Spezies zurückzuführen.

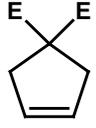
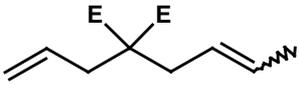
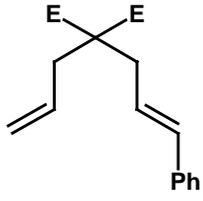
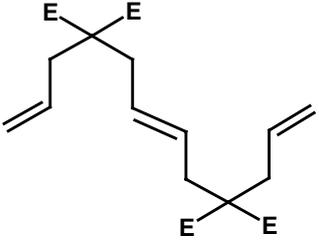
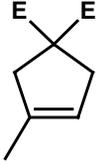
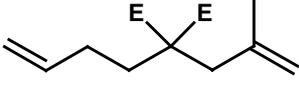
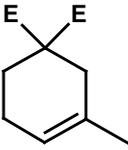
Da sich somit eine Reaktionsführung in CH₂Cl₂ bei 40 °C als optimal erwiesen hatte, sollte das Anwendungspotential dieses einfachen Systems in präparativen Umsetzungen studiert werden.

2.13.3 Anwendungen

Umsetzungen von Dienen

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurde die Anwendungsbreite des benutzerfreundlichen Systems, bestehend aus der Verbindung **29** und PCy₃, untersucht. Es wurden zunächst relativ einfache Substrate eingesetzt, wobei zu Vergleichszwecken die mit dem Präkatalysator **2a** erzielten Ergebnisse angeführt werden.

Tabelle 2.30. Photochemisch induzierte RCM: Synthese kleiner Ringe (E = CO₂Et).

Nr.	Substrat		Produkt	Zeit	Ausbeute ^[a] / %	
1		217		134	12 h	97 ^[b]
2		218		134	20 h	86
3		219		134	43 h	61
4		220		134	86 h	52 ^[b]
5		221		32	96 h (24 h)	86 (93) ^[76]
6		25		26	120 h (24 h)	87 (97) ^[76]

^[a] 2.5 Mol-% **29** / 5.5 Mol-% PCy₃, in Klammern: 5 Mol-% **2a** (bei RT), ^[b] GC-Umsatz.

Tabelle 2.30. Photochemisch induzierte RCM: Synthese kleiner Ringe (Fortsetzung).

Nr.	Substrat	Produkt	Zeit	Ausbeute ^[a]
7		223	26 h	82 % ^[b]
8		225	62 h	78 %
9		227	18 h	84 %
10		229	24 h	71 %

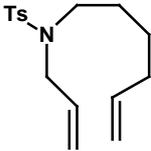
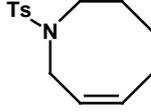
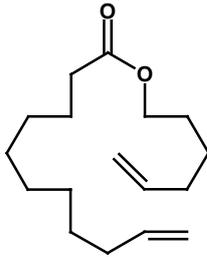
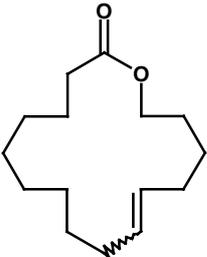
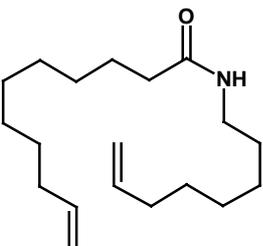
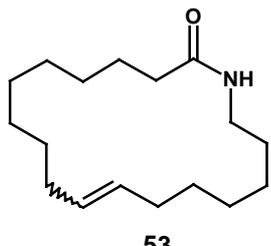
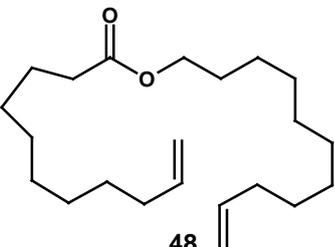
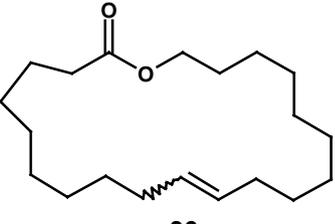
^[a] 2.5 Mol-% **29** / 5.5 Mol-% PCy₃ (E = CO₂Et), ^[b] GC-Umsatz.

An Hand der aufgelisteten Ergebnisse wird deutlich, daß nicht nur mono-substituierte Alkene umgesetzt werden können, sondern ebenfalls Substrate, die di-substituierte Doppelbindungen beinhalten.

So gehen zum einen die Verbindungen **218** und **219** unter Freisetzung von Propen bzw. Styrol eine RCM ein, zum anderen werden aber auch ausgehend von den Substraten **221**, **25**, und **222** die tri-substituierten Cycloalkene **32**, **26** und **223** in guter Ausbeute erhalten. Allerdings werden im Zuge der Umsetzungen der Diene **221** und **25** selbst nach erheblich längeren Reaktionszeiten geringere Ausbeuten als mit dem Benzylidenkomplex **2a** erzielt.

Ebenfalls größere Ringsysteme, wie zum Beispiel die Siebenringe **225**, **227** und **229**, können in befriedigender Ausbeute dargestellt werden.

Tabelle 2.31. Photochemisch induzierte RCM: Synthese von Makrocyclen.

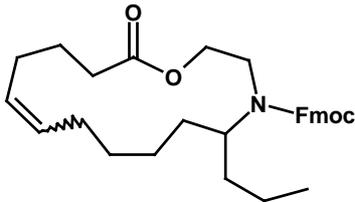
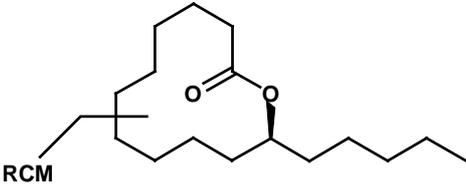
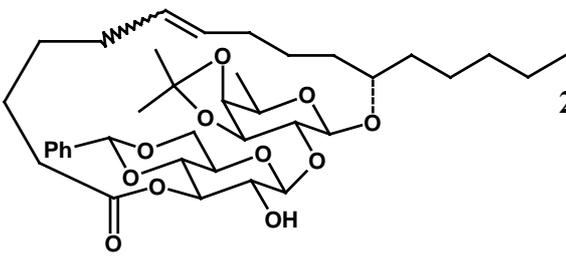
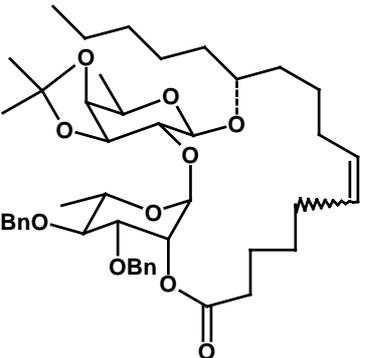
Nr.	Substrat	Produkt	t ^[a]	Mol-% ^[a]	Ausbeute (E:Z) ^[a]
1	 230	 34	24 h	5.0	77 %
2	 155	 35	37 h (17 h)	5.0 (2.0)	80 % (2.5) (95 %) ^[b] (3.0) ^[77]
3	 231	 53	26 h (24 h) (72 h)	5.0 (5.0) (0.05)	75 % (83 %) ^[77] (80 %) ^[77]
4	 48	 36	16 h ---	6.4 (2.0-5.0)	72 % (2.2) (71 %) ^[c] (1.4) ^[77]

^[a] In Klammern: unter Verwendung des Präkatalysators **2a**, ^[b] GC-Umsatz, ^[c] durchgeführt bei Raumtemperatur.

Mittlere (8- bis 11-gliedrige) und große (≥ 12 -gliedrige) Ringe können ebenfalls durch die photochemisch induzierte RCM in guten Ausbeuten synthetisiert werden (Tabelle 2.31). Es verdeutlicht sich, daß auf Grund der langsameren Initiierung generell längere Reaktionszeiten sowie zum Teil auch größere Mengen des Katalysators verwendet werden müssen. Des weiteren spiegelt sich die geringere Leistungsfähigkeit dieses Systems in der verminderten Aktivität in dem sekundären, metathetischen Prozeß im Zuge der Synthese des Makrolids **35** wider. So wird unter Einsatz der η^6 -Aren-Verbindung lediglich ein Stereoisomerenverhältnis von 2.5 zu Gunsten des *E*-Isomers generiert.

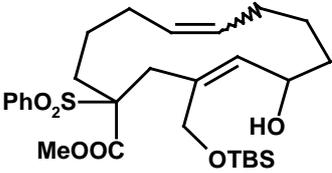
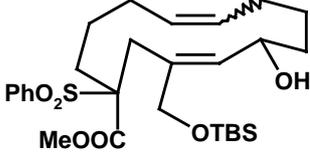
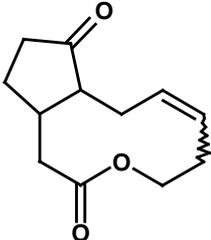
Tabelle 2.32 zeigt Anwendungen auf Metathesereaktionen, die im Rahmen diverser Naturstoffsynthesen eingesetzt wurden. Verbindung **232**, die durch Abspaltung der Fmoc (9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-Schutzgruppe und Trennung der Stereoisomere in das Alkaloid *Epilachnen* überführt werden kann,^[77] wurde in einer guten Ausbeute von 67 % erhalten.

Tabelle 2.32. Anwendung des Systems **29** / PCy₃ auf die Naturstoffsynthese.

Nr.	Produkt	Zeit ^[a]	Mol-% ^[a]	Ausbeute / % ^[a]
1		232 50 h (24 h)	8 (5)	67 (84) ^{[b][77]}
2		233 144 h (60 h)	10 (5)	38 ^[a] (43) ^{[c][105]}
3		234 70 h (24 h)	10 (5)	70 (77) ^{[c][105]}
4		235 35 h (16 h)	12 (10)	78 (78) ^{[d][105]}

^[a] In Klammern: unter Verwendung des Präkatalysators **2a**, ^[b] RCM bei RT durchgeführt ^[c] Ausbeute über zwei Stufen (RCM sowie Hydrierung mittels Pd/C) angegeben; ^[d] Ausbeute über zwei Stufen (RCM sowie Hydrierung mittels RhCl(PPh₃)₃) angegeben.

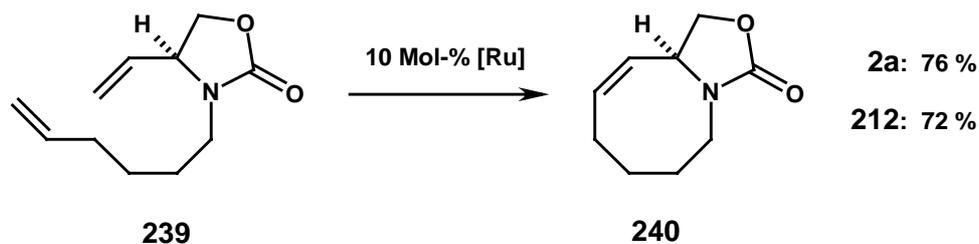
Tabelle 2.32. Anwendung des Systems **29** / PCy₃ auf die Naturstoffsynthese (Fortsetzung).

Nr.	Produkt	Zeit	Mol-%	Ausbeute / %
5		236 16 h (82 h)	30 (10)	68 (81) ^[222,223]
6		237 96 h (130 h)	16 (10)	70 (81) ^[222,223]
7		238 90 h (24 h)	10 (10)	65 (88) ^[224]

^[a] In Klammern unter Verwendung des Präkatalysators **2a**.

In allen Fällen sind die isolierten Ausbeuten befriedigend, wobei sich eine exzellente Kompatibilität gegenüber polaren Gruppen manifestiert. Diese verdeutlicht sich eindrucksvoll durch die erfolgreichen Umsetzungen zu den Vorstufen des Harzglycosides *Tricolorin A* **234** sowie des Disaccharid-Macrolactons **235**, das u. a. für die Synthese des pharmazeutisch relevanten Harzglycosides *Simonin I* von Interesse ist. So werden neben den Lewisäure-labilen acetalischen und glycosidischen Funktionalitäten auch freie alkoholische Gruppen toleriert. Selbiges gilt für die Darstellung von **236** und **237**, Zwischenstufen einer Totalsynthese des cytotoxischen Alkaloids *Roseophilin*. Hierbei verdeutlicht sich die hervorragende Chemoselektivität des Katalysators, so daß nur die terminalen Alken-Funktionalitäten in der RCM partizipieren. Ferner veranschaulichen diese Beispiele erneut die Kompatibilität gegenüber polaren Gruppen. Zuletzt sei auf die Darstellung des Decanolids (±)-Jasminoketolacton **238** hingewiesen. Zwar mag die isolierte Ausbeute von 65 % im Schlüsselschritt gering erscheinen, jedoch stellte diese Synthese im Jahr 1997 die erste Synthese eines zehngliedrigen Ringes durch RCM dar.

Neben den hier aufgeführten Umsetzungen ist das System, welches sich lediglich aus der Verbindung **29** und PCy₃ zusammensetzt, in unserem Arbeitskreis von *O. Guth* zur Synthese des Achtringes **240** eingesetzt worden (Schema 2.51).^[221b] Somit konnte durch eine Vielzahl an Transformationen eindrucksvoll das Leistungsvermögen sowie die Anwendungsbreite des photochemisch aktivierten Präkatalysators demonstriert werden.



Schema 2.51. Synthese des Achtringes **240** durch *O. Guth*.^[221b]

Umsetzungen von Eninen

Neben der Dien-Metathese wird auch die Cycloisomerisierung von Eninen durch das photochemisch initiierte System katalysiert.

Verbindungen, die terminale Alkine aufweisen, konnten nur in mäßiger Ausbeute zu den jeweiligen konjugierten 1,3-Dienen umgesetzt werden. Jedoch sind diese Ergebnisse vergleichbar mit Resultaten, die unter Einsatz des Präkatalysators **2a** von *Mori*^[144] erhalten werden konnten. Liegt hingegen eine Substitution der terminalen Position vor (Tabelle 2.33, Eintrag 3), so wird das 1,3-konjugierte Dien **243** in guter Ausbeute isoliert.

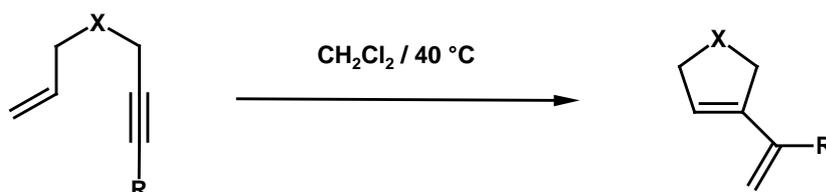
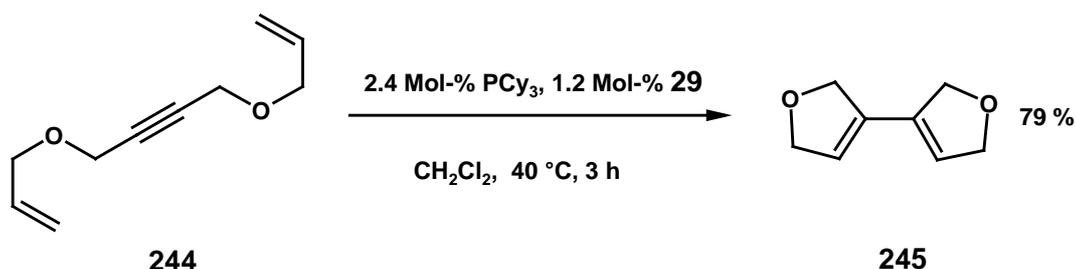


Tabelle 2.33. Photochemisch induzierte Enin-Cycloisomerisierung (Bzgl. **29** 2.2 Äquiv. PCy₃).

Eintrag	X	R	29 / Mol-%	Zeit / h	Ausbeute / %
1	(EtOCO) ₂ C	H	241	2.4	40
2	TsN	H	242	2.0	48
3	TsN	Me	243	2.0	80

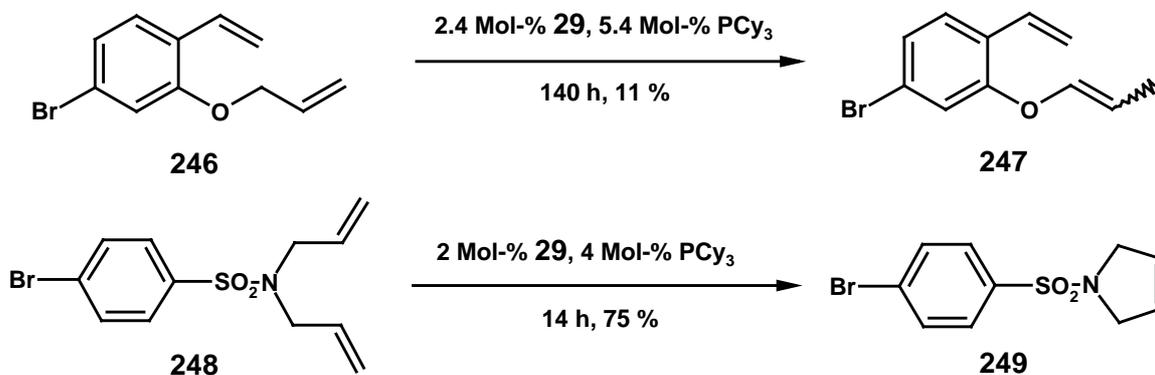
Neben der Enin-Cycloisomerisierung besteht gleichfalls die Möglichkeit, den Präkatalysator in der Eninen-Metathese einzusetzen. So lieferte die Transformation des Ethers **244** das Produkt **245** in einer Ausbeute von 79 % (Schema 2.52).



Schema 2.52. Photochemisch induzierte Eninen-Cycloisomerisierung.

2.13.4 Limitierungen

Das *ortho*-substituierte Styrolderivat **246** konnte selbst nach einer Reaktionszeit von 140 h nicht zu dem erwarteten Produkt **33** umgesetzt werden. Hingegen gelingt die Isolierung des Chromenderivates unter Verwendung des Präkatalysators **2a** in guter Ausbeute.^[225]



Schema 2.53. Limitierung des *in-situ*-Systems.

Zwei Erklärungsmöglichkeiten für das Ausbleiben der Reaktion erscheinen plausibel. So könnte das Arylbromid mit dem photochemisch aktivierten Präkatalysator nicht kompatibel sein. Da allerdings Verbindung **248** in einer Ausbeute von 75 % erhalten werden konnte, ist diese Annahme auszuschließen.

Daher erscheint wahrscheinlicher, daß ein stabiler *ortho*-Alkoxy-substituierter Benzylidenkomplex des Typs **250** gebildet wird, ein Strukturmerkmal, das von Fürstner^[77] in anderem Zusammenhang postuliert und in der Folge von Hoveyda^[226-228] für die Darstellung eines wiederverwertbaren Präkatalysators ausgenutzt worden ist.

Ein weiteres Substrat, das nicht erfolgreich umgesetzt werden konnte, stellt das *N*-Boc-Bisallyl-Amin (**251**) dar. In diesem Fall wurde eine unselektive Reaktion beobachtet, die zum Teil das Isomerisierungsprodukt bildete. Wiederum kann eine Koordination des Substrates durch die Carbonylfunktion eine Chelatisierung (Abbildung 2.28) und somit eine Inhibierung des Katalysators bewirken. Diese wird allerdings bei Verwendung des Komplexes **2a** nicht beschrieben.^[229]

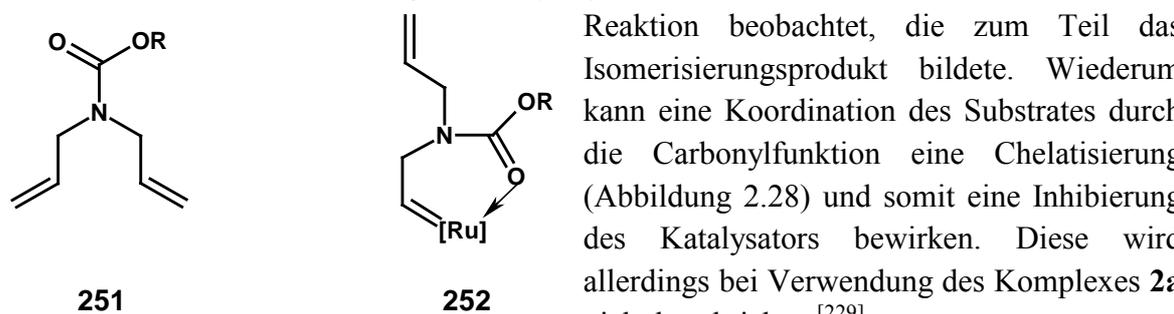
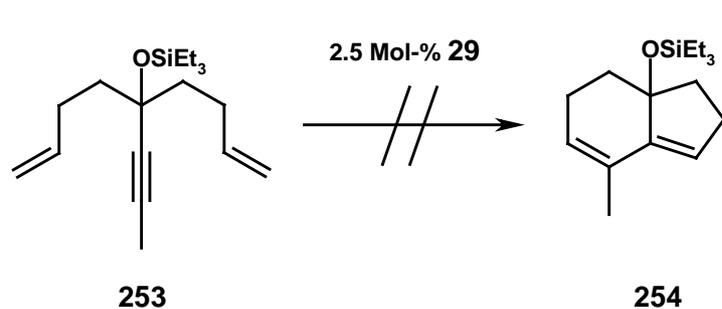


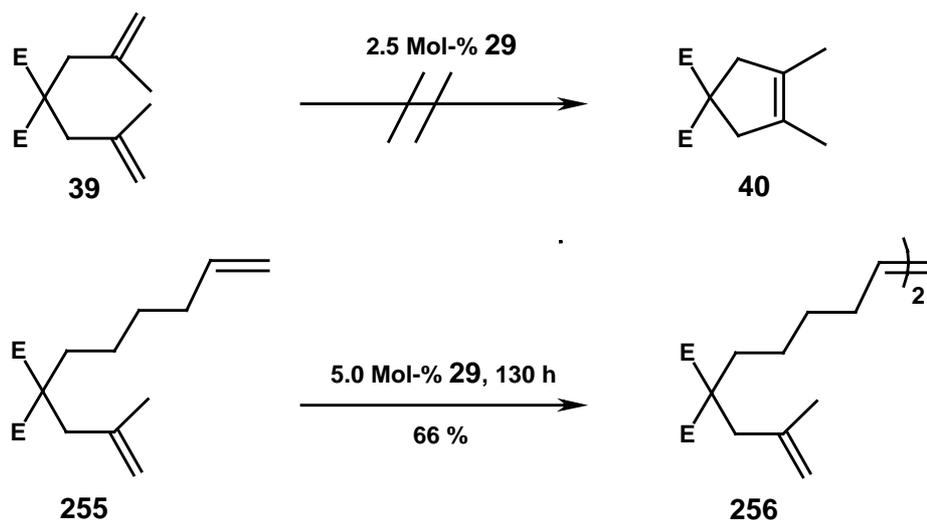
Abbildung 2.28. Potentielle Chelatisierung (R = *t*Bu).



Ferner konnte die erwartete Eninen-Metathese der Verbindung **253** mit dem photochemisch initiierten Präkatalysator nicht durchgeführt werden, obgleich auch sie von dem Präkatalysator **2a** katalysiert wird.^[157]

Schema 2.54. Limitierung in der Eninen-Metathese.

Wie für Phosphin-Präkatalysatoren typisch gelingt ebenfalls weder der Aufbau eines tetra-substituierten Cycloalkens (**40**) noch einer tri-substituierten Doppelbindung eines mittleren Ringes. In letzterem Fall konnte selbst mit den aktiveren NHC-Komplexen **31** und **46** keine RCM bewirkt, sondern ausschließlich die homodimeren Spezies **256** isoliert werden (Schema 2.55).



Schema 2.55. Generelle Limitierungen der Phosphin-Katalysatoren.

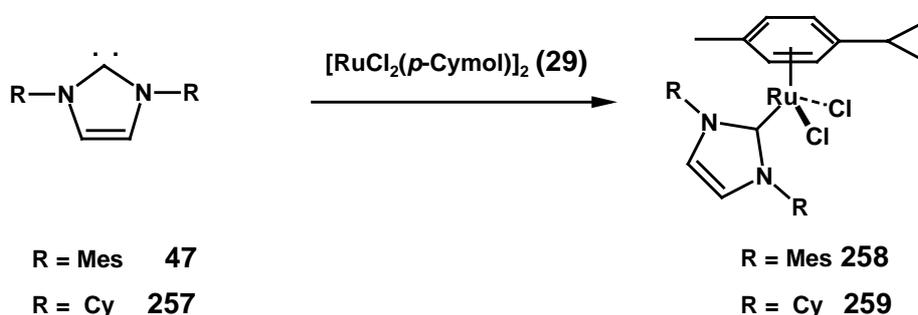
Als Fazit wird festgestellt, daß unter Einsatz des Neonlicht-initiierten Katalysatorsystems in der überwiegenden Zahl der Fälle vergleichbar gute Ausbeuten wie bei Verwendung von **2a** erhalten werden können. Weiterhin konnte demonstriert werden, daß das benutzerfreundliche *in-situ* System eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert, wie beispielsweise Ester, Ether, Silylether, Glycoside und Alkohole. Somit dürfte dieses benutzerfreundliche System für den Anwender von Interesse sein. Jedoch muß konstatiert werden, daß zum einen längere Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen, zum anderen einige Limitierungen des Anwendungsprofils bestehen.

2.14 NHC-*p*-Cymol-Komplexe des Rutheniums

Isolierte NHC-Komplexe

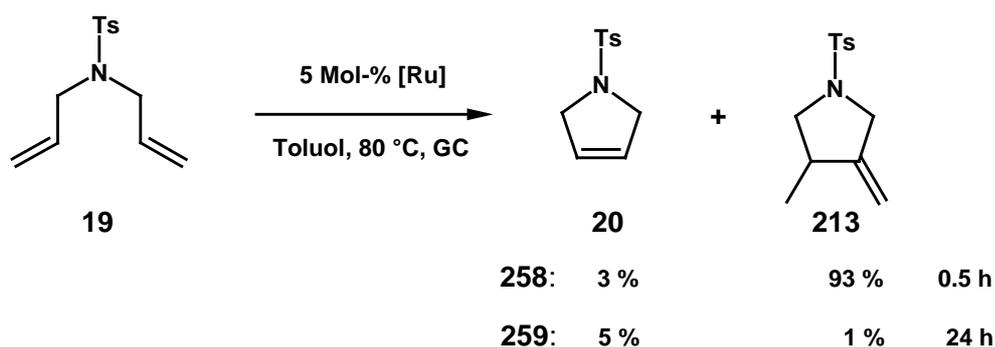
Die Überlegenheit der basischeren *N*-heterocyclischen-Carbene gegenüber den Phosphinen zeigte sich deutlich in den von den jeweiligen Benzyliden-Komplexen katalysierten Reaktionen (Kapitel 2.1 – 2.11). Da ebenfalls das im letzten Abschnitt eingeführte photochemisch initiierte *in-situ*-System eines möglichst basischen Phosphins als Ligand bedarf, um eine ausreichende Aktivität zu gewährleisten, schien eine Anwendung der Carbene auf dieses *p*-Cymol-Ruthenium-System aussichtsreich.

Die erforderlichen NHC-Komplexe lassen sich ausgehend von den freien Carbenen und $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-Cymol})]_2$ (**29**) darstellen (Schema 2.56).^[36,230]



Schema 2.56. Carben-Analoga der Ruthenium-Aren-Stammverbindung **212**.

Die Selektivität der Umsetzung von **19** kehrt sich beim Übergang von Phosphin- zu NHC-Liganden um, so daß im Fall des Präkatalysators **258** das Cycloisomerisierungsprodukt **213** nahezu ausschließlich erhalten wird.^[231]



Schema 2.57. Umsetzung des Substrates **19**.

In-situ-Generierung der Carben-Komplexe

Ego vero utar via vetere, sed si propiorem planioremque invenero, hanc muniam.

Ich werde wohl den alten Weg benutzen, doch wenn ich einen kürzeren und ebeneren gefunden habe, werde ich diesen ausbauen.

Seneca, *Epistulae morales ad Lucilium*, 4, 33, 11.

Die Synthese von **258** und **259** erfordert die Isolierung der luftempfindlichen Carbene. Somit muß ein erheblicher Verlust an Praktikabilität hingenommen werden. Aus diesem Grunde wurde versucht, das Carben *in-situ* zu generieren. Um eine mögliche Nebenreaktion der Ruthenium-Verbindungen mit der zugesetzten Base zu vermeiden,^[196] wurde Cs₂CO₃ (**55**) zur Deprotonierung des Imidazoliumsalzes **54** gewählt.

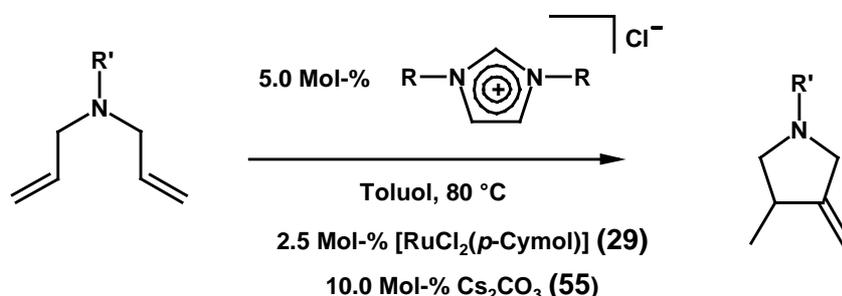


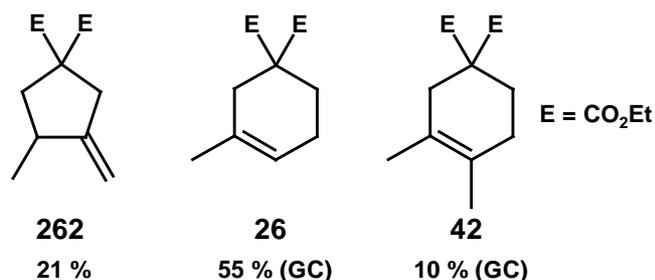
Tabelle 2.34. *In-situ*-Generierung der katalytisch aktiven Carben-Spezies.

Eintrag	R =	R' =	Produkt	Zeit	Ausbeute
1	Mes (54)	Ts	213	100 min	82 %
2	Mes (54)	PhSO ₂	260	45 min	79 % ^[a]
3	Mes (54)	PhSO ₂	260	45 min	73 % ^[a,b]
2	Cy (261)	Ts	213	16 h	2 % ^[a]

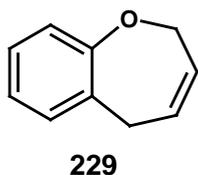
^[a] GC-Ausbeute, ^[b] unter Ausschluß von Licht.

Wie an Hand von Tabelle 2.34 ersichtlich, ist eine *in-situ*-Bildung der katalytisch aktiven Carben-Spezies möglich. Hierbei werden nur luftstabile sowie zum Teil kommerziell erhältliche (**29** und **55**) Verbindungen benötigt. Unter Einsatz von **54** wird das Substrat innerhalb von 100 min vollständig umgesetzt. Die Ausbeute ist dabei so gut wie mit dem prä-isolierten Komplex **257**. Hingegen wird mit dem Cyclohexyl-substituierten Analogon quasi keine Umsetzung erzielt. Ferner ist der Einfluß von Lichteinwirkung gering (Eintrag 2 und 3).

Im Fall des Malonsäureesterderivates konnte jedoch das erwartete Produkt **262** nur mit einer Ausbeute von 21 % isoliert werden.



Geht man zu Umsetzungen über, die sechsgliedrige Cycloalkene bilden, dominiert die Metathese-Reaktion über die Cycloisomerisierung. Daß sich hier eine Abhängigkeit der Selektivität vom Substrat widerspiegelt, wird weiterhin durch die selektive Generierung des Oxepins **229** im Sinne einer RCM verdeutlicht. **229** wurde in einer Ausbeute von 67 % isoliert.



Da die katalytischen Systeme hauptsächlich das Produkt einer Cycloisomerisierung lieferten, wurden Enine als Substrate eingesetzt (Kapitel 2.3.9).

Mit dem *in-situ* generierten System ist es möglich, tetra-substituierte *endo*-cyclische Doppelbindungen aufzubauen.

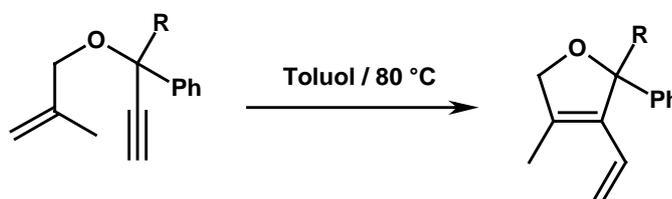


Tabelle 2.35. Enin-Cycloisomerisierung (x Mol-% **29**: 2x Mol-% **54**, 4x Mol-% **55**).

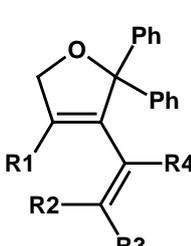
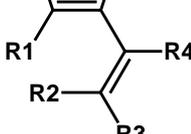
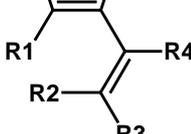
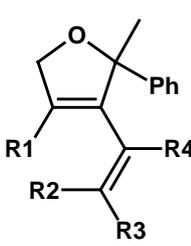
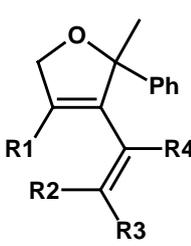
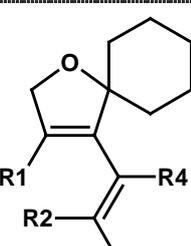
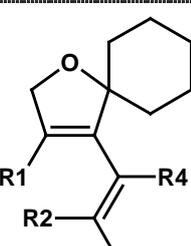
Eintrag	R =	Produkt	[Ru]	x	Zeit / h	Ausbeute / %
1	Me	126	136	2.5	24	---
2	Me	126	29	0.5	1.5	75
3	Ph	122	2a	5.0	24	< 5 ^[a]
4	Ph	122	29	2.5	5	35

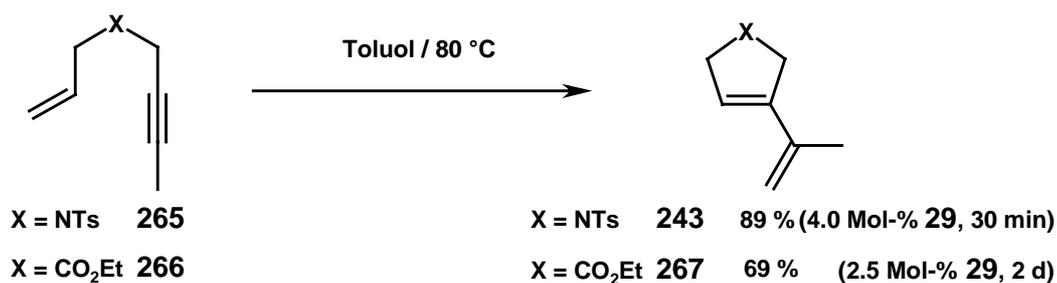
^[a] GC-Ausbeute.

Die olefinischen Positionen können intern und terminal mit Methylgruppen versehen werden (Tabelle 2.36). Ebenfalls wird eine terminale Substitution des Alkins mit einer Methyl- oder sogar einer Phenylgruppe toleriert. Somit ist die Anwendungsbreite des katalytischen Carben-Systems im Vergleich mit den aktivsten Phosphin-Katalysatoren wesentlich erweitert.

Ein Vergleich mit dem im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit besprochenen Benzyliden-Komplexen zeigt, daß die Reaktivität des *in-situ* Systems in zwei Reaktionen geringer ist als die des Präkatalysators **46** (Eintrag 2 und 7). Allerdings kann das Dien **130** mit beiden Systemen nicht erhalten werden (Eintrag 10). Da hier jedoch die Isolierung des feuchtigkeits- und luftempfindlichen Carbens vermieden wird, stellt dies eine praktikable Alternative dar.

Tabelle 2.36. Enin-Metathese mit (x Mol-% **29**, 2x Mol-% **54**, 4x Mol-% **55**, isolierte Ausbeuten).

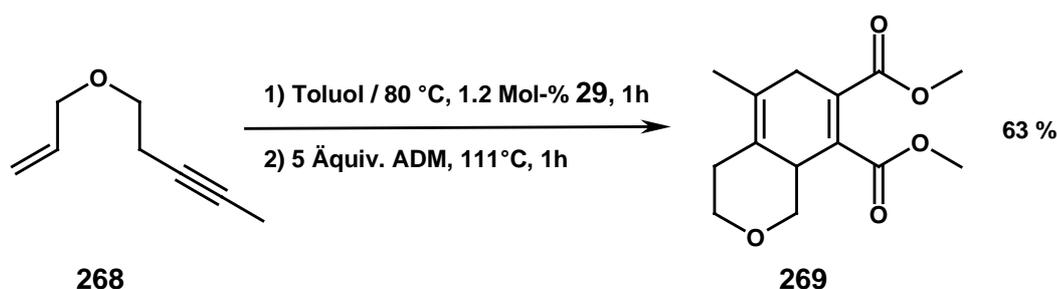
Eintrag	Produkt	A (Mol-%)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	t / h	Ausbeute	
1		123	0.5	H	H	H	H	1.7	93 %
2		122	2.5	Me	H	H	H	5.0	35 %
3		124	1.0	H	H (Me)	Me (H)	H	15	52 %
4		125	0.5	H	H	H	H	0.5	90 %
5		126	0.5	Me	H	H	H	1.5	75 %
6		127	0.5	H	H (Me)	Me (H)	H	2.0	61 %
7		128	1.0	H	Me	Me	H	25	16 %
8		129	0.5	H	H	H	Me	2.5	83 %
9		263	1.0	H	H	H	Ph	27	86 %
10		130	2.5	Me	H	H	Me	50	0 %
11		131	0.5	H	H	H	H	1.0	85 %
12		264	0.5	H	H	H	Ph	42	65 %



Schema 2.58. Enin-Cycloisomerisierung mit x Mol-% **29**: 2x Mol-% **54**, 4x Mol-% **55**.

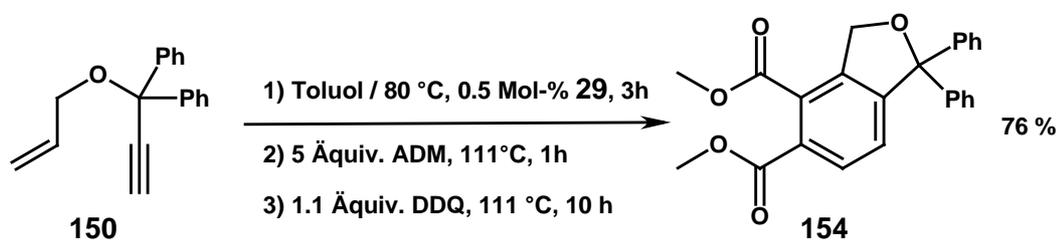
Auch Esterverbindungen und Sulfonamide werden umgesetzt (Schema 2.58). Hierbei werden unter einer Ethylen-Atmosphäre mittels GC/MS-Kopplung Produkte einer intermolekularen Metathese des Ethylens mit der Alkin-Funktionalität^[232-234] beobachtet.

Die Umsetzung des Ethers **268** zeigt, daß auch sechs-gliedrige Ringe aufgebaut werden können (Schema 2.59).



Schema 2.59. Eintopfreaktion bestehend aus Cycloisomerisierung und *Diels-Alder*-Reaktion (x Mol-% **29**: 2x Mol-% **54**, 4x Mol-% **55**).

Gleichermaßen kann im Anschluß eine *Diels-Alder*-Reaktion mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) (Schema 2.59) sowie eine Oxidation mit Dichlor-dicyano-benzochinon (DDQ) (Schema 2.60) durchgeführt werden.^[235]



Schema 2.60. Eintopfreaktion bestehend aus Cycloisomerisierung, *Diels-Alder*-Reaktion und Oxidation (x Mol-% **29**: 2x Mol-% **54**, 4x Mol-% **55**).

2.15 *E/Z*-Selektivität

Eine Abhängigkeit des Verhältnisses der *E/Z*-Stereoisomeren der Produkte **35** von der Leistungsfähigkeit des Katalysators wurde festgestellt. Während das weniger aktive *in-situ*-System **212** nur ein Isomerenverhältnis von 2.5 generiert, wird mit den Bisphosphin-Alkyliden-Komplexen **2b** und **2a** bereits ein Wert von 2.8 bzw. 3.0 erhalten. Werden hingegen die aktiveren NHC-Präkatalysatoren verwendet, so wird ein Verhältnis von 3.4 gebildet (Tabelle 2.37). Somit scheint neben der Reaktivität in der „primären“ Metathese-Reaktion ein sekundärer Prozeß zur Einschätzung der Reaktivität geeignet.

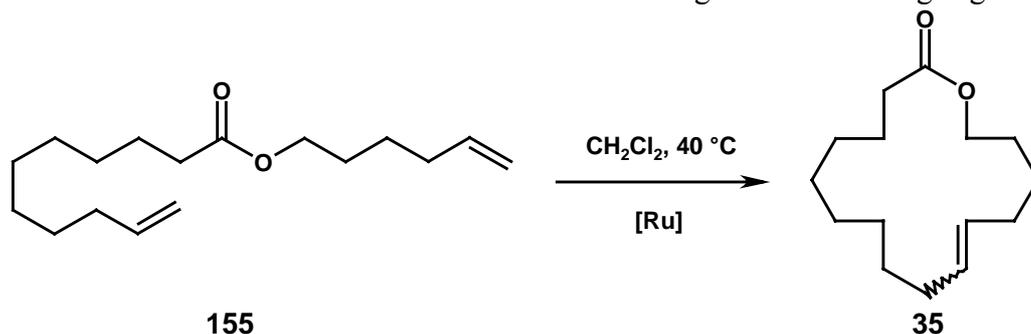


Tabelle 2.37. Vergleichende Umsetzung des Diens **155** (CH_2Cl_2 / $40\text{ }^\circ\text{C}$, GC-Ausbeute).

Eintrag	[Ru] (Mol-%)	Zeit / h	Ausbeute / %	<i>E/Z</i>
1	212 (4.4)	19	77	2.5
2	2b (2.0)	17	quant. Umsatz	2.8
3	2a (2.0)	17	quant. Umsatz	3.0
4	30 (2.0)	24	51	2.6
5	30 (4.0)	55	quant. Umsatz	3.2
6	31 (2.0)	19	72 ^[a]	3.2
7	16 (2.0)	24	56	2.7
8	16 (4.0)	55	quant. Umsatz	3.3
9	149 (2.5)	5	78	3.3
10	145 (2.5)	1	24	3.1
11	145 (2.5)	5	71	3.4
12	46 (2.5)	3	quant. Umsatz	3.4
13	147 (2.5)	1	quant. Umsatz	3.4
14	163 (2.5)	1	quant. Umsatz	3.4

^[a] Isolierte Ausbeute.

3 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Olefin-Metathese-Präkatalysatoren entwickelt sowie deren Anwendungsbreite studiert.

Bislang definierten der Bisphosphinkomplex **2a** und die Molybdän-Verbindung **1a** den Standard in dieser Transformation. Während die Leistungsfähigkeit von **1a** wesentlich größer ist als jene der Verbindung **2a**, wird die Anwendungsbreite des Molybdän-Komplexes **1a** durch seine Inkompatibilität gegenüber Sauerstofffunktionalitäten eingeschränkt. Um ähnlich aktive Präkatalysatoren zu entwickeln, die polare Gruppen tolerieren, wurden *N*-heterocyclische Carbene (NHC) als Liganden verwendet (Abbildung 3.1).

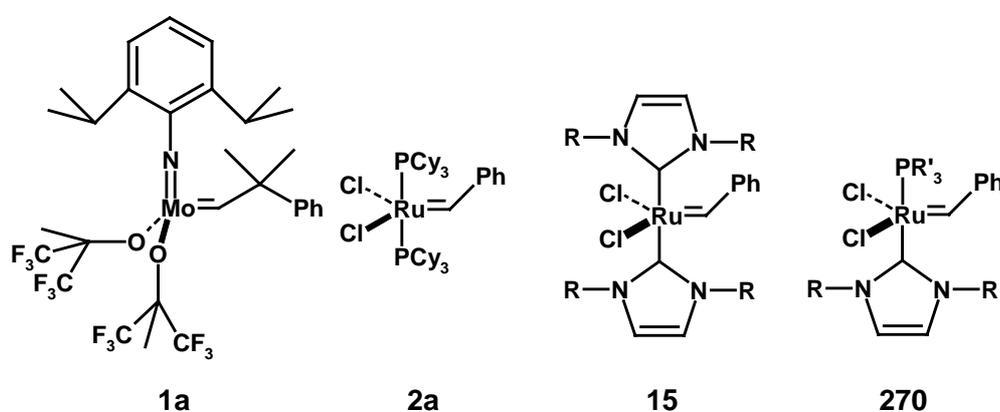
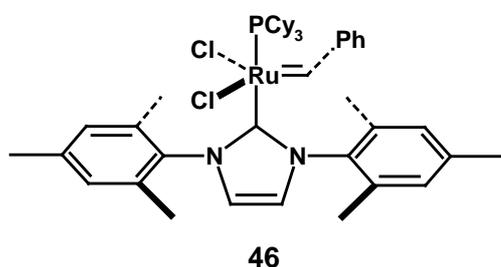


Abbildung 3.1. Ausgewählte Präkatalysatoren.

Diese stellen Phosphinmimetika mit erhöhten σ -Donoreigenschaften dar. Hierbei offenbarte sich der Vorteil einer Koordinationsanordnung, die neben einem NHC ein potentiell dissoziierendes Fragment aufweist (**270**), gegenüber dem Design, das zwei NHC-Liganden berücksichtigt (**15**).



Der räumliche Anspruch des Substituenten am NHC erwies sich als ausschlaggebendes Kriterium für die Effizienz des Katalysators. Somit ging der Aryl-substituierte Komplex **46** als aktivster aus ersten Studien acht neuartiger Präkatalysatoren hervor. Im Rahmen dieser Untersuchungen verdeutlichte sich die wesentlich größere Reaktivität dieser neuartigen

Verbindungsklasse in der Umsetzung sterisch anspruchsvoller Substrate.

So konnten mit den vorgestellten Präkatalysatoren erstmals in einer Ruthenium-katalysierten ringschließenden Metathese-Reaktion tetra-substituierte Cycloalkene dargestellt werden. Neben der Synthese des siebengliedrigen Ringes **44** sei die Darstellung tri-substituierter Makrocyclen, wie z. B. von **71**, hervorgehoben.

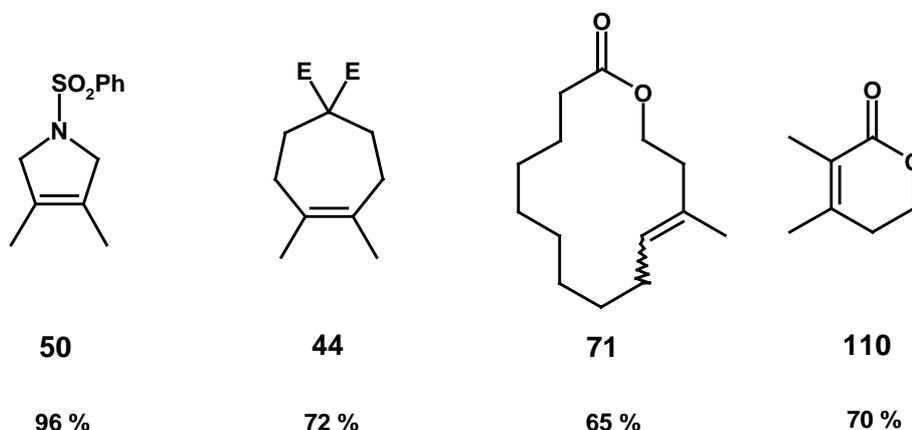
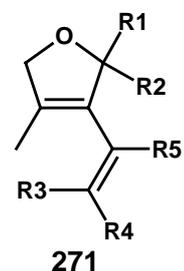


Abbildung 3.2. Ausgewählte Produkte der RCM unter Einsatz des Präkatalysators **46**.

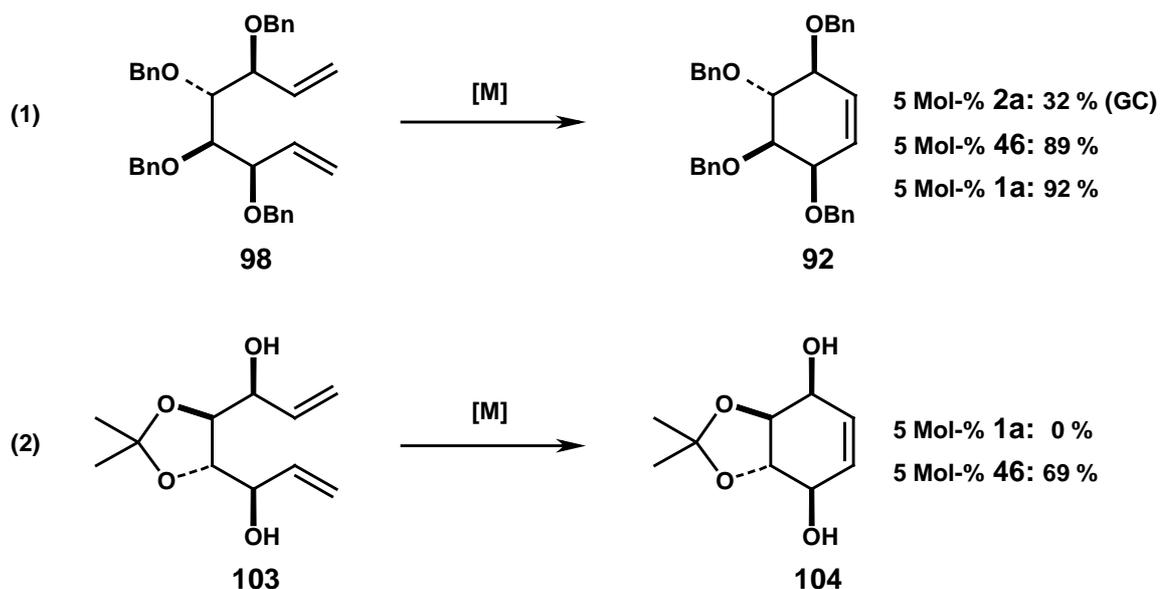
Eine weitere Limitierung der Ruthenium-Präkatalysatoren auf Phosphin-Basis konnte mit der erfolgreichen Umsetzung eines α - β -ungesättigten Alkens überwunden werden. Hierbei gibt die Synthese des tetra-substituierten Cycloalkens **110** das exzellente Potential in der Transformation elektronenarmer Alkene wieder.

Weiterhin verdeutlicht sich die verbesserte Leistungsfähigkeit dieser Verbindungsklasse in der Synthese gespannter Brückenkopf-Olefine, der Umsetzung aromatisch-substituierter Alkene sowie der intermolekularen Metathese. Reaktionen, die Hochverdünnungsbedingungen erfordern, wie beispielsweise die Synthese der bicyclischen Verbindungen, können unter Einsatz der NHC-Komplexe wahlweise in überkritischen Kohlendioxid ($scCO_2$) durchgeführt werden. Dies ist aus ökologischen Gesichtspunkten von Bedeutung.

Die erweiterte Aktivität beschränkt sich nicht auf die Olefin-Metathese. Vielmehr ermöglicht der Einsatz des Präkatalysators **46** erstmalig die Synthese tetra-substituierter, *endo*-cyclischer Diene der allgemeinen Struktur **271** durch Ruthenium-katalysierte Enin-Cycloisomerisierung.



Die Bildung der Conduritole A, E und F spiegelt trefflich die Hauptcharakteristika der NHC-Komplexe wider.



Schema 3.1. Schlüsselschritte der formalen Totalsynthese des Conduritol F.

So wird mit den neuartigen NHC-Komplexen eine Leistungsfähigkeit erreicht, die jene von **2a** bei weitem übertrifft und sogar mit der des Molybdän-Komplexes **1a** vergleichbar ist (Schema 3.1, Gleichung 1). Bemerkenswerterweise besteht keine Inhibierung der katalytischen Aktivität durch polare Gruppen, wie sie für **1a** charakteristisch ist (Gleichung 2).

Die Existenz einer Benzyliden-Einheit stellt kein notwendiges Kriterium aktiver NHC-Katalysatoren dar. Dies verdeutlicht die Synthese verschiedener tetra-substituierter Cycloalkene unter Einsatz von 3-Phenyl-Indenyliden-Komplexen, wie beispielsweise **170**. Beachtlich ist, daß für die Synthese der Alkylidenspezies lediglich ein terminales Alkin benötigt wird.

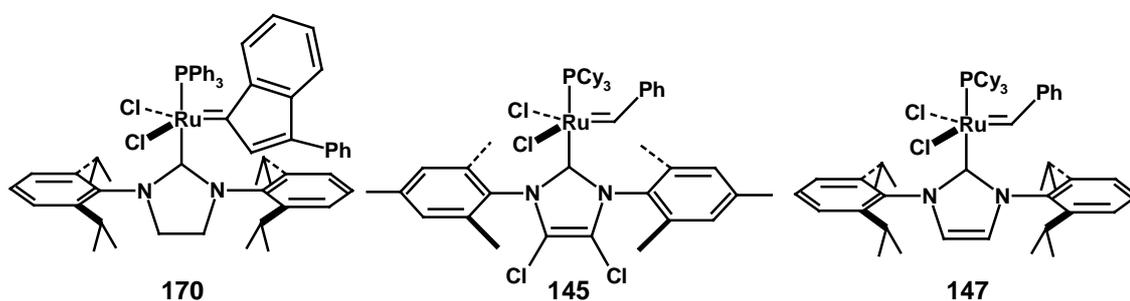
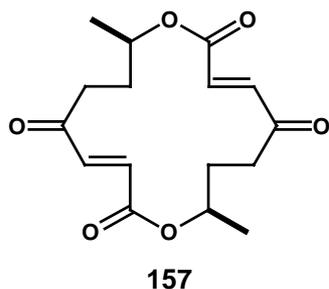
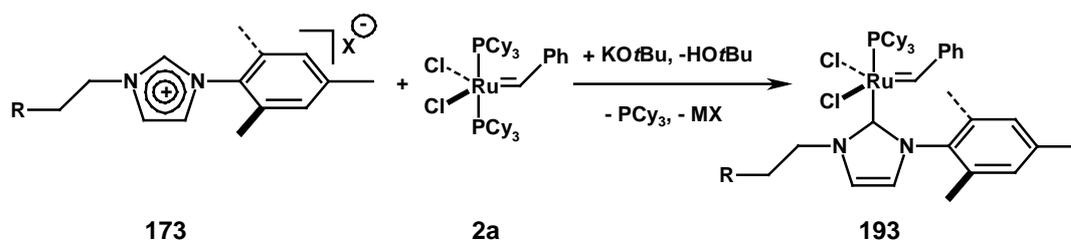


Abbildung 3.3. Ausgewählte neuartige Präkatalysatoren.



Die Chlor-substituierte Verbindung **145** besitzt eine dem Komplex **46** vergleichbare Aktivität. Hingegen zeigt der sterisch anspruchsvollere NHC-Komplex **147** eine größere Leistungsfähigkeit in der Cycloisomerisierung von Eninen sowie in Makrocyclisierung. So wurde er im Zuge der formalen Totalsynthese des (*R,R*)-(-)-Pyrenophorins (**157**) erfolgreich eingesetzt.

Die erstmalige Synthese unsymmetrisch substituierter sowie funktionalisierter NHC-Metathese-Präkatalysatoren stellt einen wesentlichen Fortschritt im Ligandendesign dar. So konnten ausgehend von den jeweiligen Imidazoliumsalzen **173** sechs neuartige Verbindungen der allgemeinen Struktur **193** erhalten werden (Schema 3.2). Die Einsatzmöglichkeiten dieser Verbindungen, die in guten Ausbeuten die Synthese des tetra-substituierten Sulfonamides **50** erlauben, sind vielfältig.



Schema 3.2. Synthese funktionalisierter Metathese-Präkatalysatoren.

Neben Anwendungen im überkritischem Kohlendioxid (**194**) sowie einer Trägerfixierung (**195**) ist eine Einflußnahme auf die *E/Z*-Selektivität in Makrocyclisierungen denkbar (**196**).

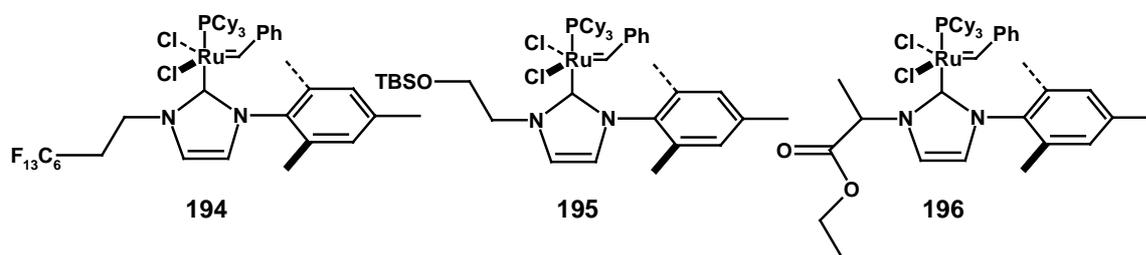
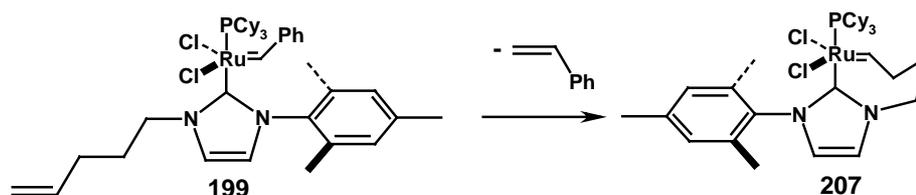


Abbildung 3.4. Beispiele für funktionalisierte Präkatalysatoren.

Des weiteren glückte erstmalig die Darstellung Alkenyl-substituierter Metathese-Präkatalysatoren (**199** – **201**). Solche Verbindungen bilden durch intramolekulare Reaktionen bidentale NHC-Komplexe aus. Dies besitzt Bedeutung für eine Anwendung in Form wiederverwertbarer Präkatalysatoren.



Schema 3.3. Metathese unter Ausbildung eines chelatisierten NHC-Komplexes.

Insgesamt konnten von sechs neuartigen Komplexen Kristallstrukturanalysen angefertigt werden. Eine Hypothese, welche die Solvensabhängigkeit unterschiedlicher Präkatalysatoren auf eine intramolekulare π - π -Wechselwirkung zurückführt, konnte entwickelt werden. Diese wird durch eine Untersuchung der NMR-spektroskopisch erhaltenen Daten bestärkt.

Auf Grund der Vielzahl neuartiger Metathese-Präkatalysatoren wurde das Hochdurchsatz-Evaluierungs-Verfahren der zeitaufgelösten IR-Thermographie bezüglich seiner Praktikabilität weiterentwickelt. Eine effektive Einschätzung des Leistungsvermögens wird durch die IR-thermographische Beobachtung der Cycloisomerisierung von Eninen gewährleistet (Abbildung 3.5). Gleichfalls gibt die *E/Z*-Selektivität in Makrocyclisierungen, die auf einer sekundären metathetischen Umsetzung beruht, ein Indiz für die katalytische Aktivität.

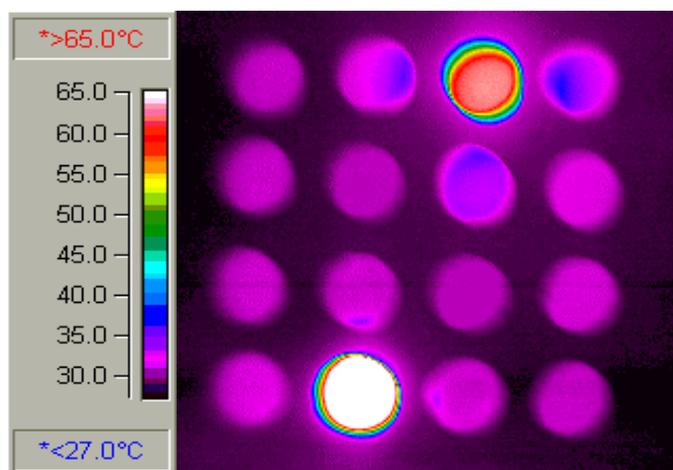
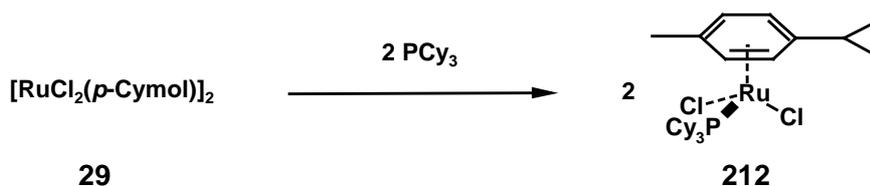


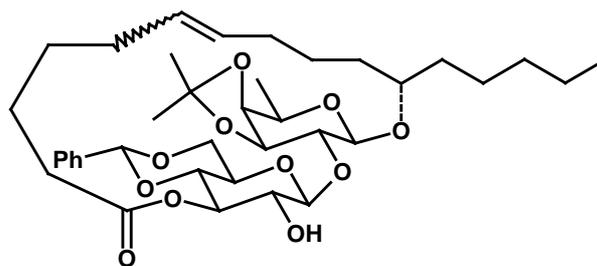
Abbildung 3.5. Zeitaufgelöste IR-thermographische Aufnahme, welche die Erwärmung von $\Delta T > 35$ °C illustriert.

Eine benutzerfreundliche Alternative konnte mit dem Einsatz des Präkatalysators **212** in der Olefin-Metathese gefunden werden. Obwohl bisher zur Aktivierung von **212** entweder photochemische Apparaturen oder Diazoalkane verwendet werden mußten, gelang eine effiziente Initiierung ohne den Zusatz solcher Chemikalien. Vielmehr geht **212** durch Aktivierung mit Neon-Licht in einen für präparative Umsetzungen geeigneten Katalysator über. Vorzugsweise wird die aus dem Komplex **29** und Tricyclohexylphosphin *in-situ* generierte Spezies benutzt. Dieses System konnte in einer Vielzahl von Umsetzungen erfolgreich eingesetzt werden.

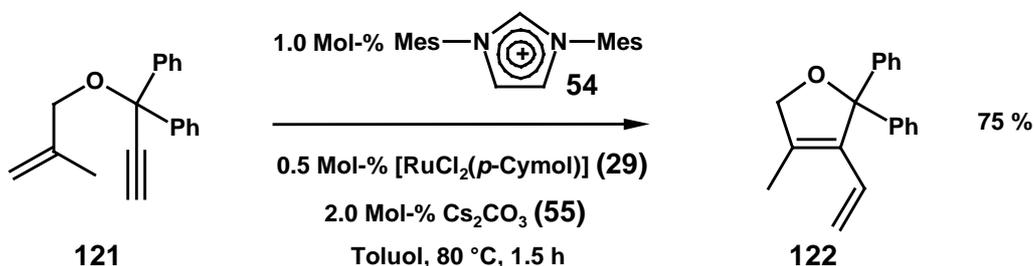


Schema 3.4. Synthese der η^6 -Aren-Verbindung **212**.

Die Leistungsfähigkeit dieses Systems, verdeutlicht sich in der Umsetzung hochfunktionalisierter Diene im Rahmen formaler Naturstoff-Synthesen, beispielsweise der Transformation zu der Vorstufe **234** des Harzglycosides *Tricolorin A*.



Die katalytische Aktivität konnte ebenfalls durch den Einsatz *N*-heterocyclischer Carbene gesteigert werden. Hierbei muß das luftempfindliche Carben nicht isoliert werden, da eine *in-situ* Generierung möglich ist. Dieses System ermöglicht die Transformation sterisch anspruchsvoller Enine, die generell eine Limitierung für Phosphin-Katalysatoren darstellen.



Schema 3.5. *In-situ* generierter NHC-Katalysator.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Hinweise

Oxidations- sowie feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die hierbei verwendeten Lösungsmittel wurden über den folgenden Reagenzien getrocknet, destilliert und unter Argon gelagert: THF, Et₂O (Mg-Anthracen); MeOH (Mg); CH₂Cl₂, CHCl₃ (P₄O₁₀); DMF (Desmodur, Dibutylzinndilaurat); Pyridin, Triethylamin (KOH); Pentan, Hexan, Toluol (Na/K); DMSO, Aceton (CaH₂).

Die Reaktionskontrolle erfolgte üblicherweise mittels Dünnschichtchromatographie. Hierzu wurden Kieselgel-Fertigfolien (Polygram SIL G/UV der Firma Macherey-Nagel, Darmstadt) und als Laufmittel Gemische aus *n*-Hexan und Ethylacetat verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte entweder mittels UV-Licht einer Wellenlänge von 254 bzw. 366 nm oder durch Ansprühen mit Molybdatophosphorsäure – Cer(IV)sulfat.

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in mit OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhren beleuchteten Abzügen durchgeführt. Säulenchromatographische Reinigungen wurden bei leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie) mit Kieselgel (Merck, Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Porendurchmesser) oder Aluminiumoxid (Macherey & Nagel, Al₂O₃, 90, neutral, 70 – 250 mesh) als stationärer Phase durchgeführt. Als mobile Phase wurde eine Mischung aus *n*-Hexan/Ethylacetat bzw. bei flüchtigeren Verbindungen ein Gemisch von *n*-Pentan/MTBE verwendet.

4.2 Analytische Methoden

NMR-Spektroskopie

Für NMR-spektroskopische Untersuchungen standen folgende Bruker-Geräte mit den jeweiligen Meßfrequenzen zur Verfügung: AC 200, AMX 300, DPX 300, WH 400 und DMX 600. Die chemischen Verschiebungen (δ) wurden in ppm relativ zu Tetramethylsilan (¹H sowie ¹³C, interner Standard), CFC₃ und H₃PO₄ (¹⁹F respektive ³¹P, externer Standard) und die Kopplungskonstanten (J) in Hertz angegeben. Die Spektren wurden nach den Regeln für Spektren „erster Ordnung“ ausgewertet.

Infrarotspektroskopie

Für infrarotspektroskopische Untersuchungen wurde ein Nicolet FT-7199-Spektrometer verwendet. Charakteristische und besonders starke Absorptionsbanden wurden als Wellenzahl in cm⁻¹ angegeben.

Ultraviolettpektroskopie

Die UV-Spektren der Verbindungen wurden als ca. 10^{-3} molare Lösungen an einem CARY 2300 Spektrometer gemessen. Die Angabe der Wellenlänge erfolgt in nm.

Massenspektrometrie

Zur Aufnahme der Massenspektren wurden ein Finnigan MAT 8200 (EI, FD), ein Finnigan MAT 95 (ESI, HR-MS) sowie ein Hewlett Packard HP 5989 Spektrometer (HPLC/MS) verwendet.

Analytische Gaschromatographie

Zur quantitativen Analyse von Substanzen wurden die Geräte Siemens Sichromat 1 und Hewlett Packard 5890 (Serie II) unter Verwendung einer „fused silica“-Säule mit Polysiloxanfüllung (l = 15m, Ø = 0.25 mm) verwendet. Der quantitativen Auswertung lag die Integration über die Substanzpeaks ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren zugrunde.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden bei Dornis & Kolbe; Mülheim an der Ruhr, in Auftrag gegeben.

4.3 Ausgangsmaterialien

Für freundlicherweise zur Verfügung gestellte Chemikalien danke ich Dr. H. Szillat (2-Allyl-2-prop-2-ynyl-malonsäurediethylester (**275**), *N*-Allyl-*N*-prop-2-ynyl-toluol-4-sulfonamid (**276**)), Dr. Th. Gastner (2-Phenylsulfonyl-4-*tert*-butyldimethylsilanyl-oxymethyl)-6-hydroxy-2-pent-4-enyl-undeca-4,10-dien-carbonsäuremethylester (**277 a/b**)), Dr. Th. Müller ((-)-*S*-Undec-1-en-6-yl Hept-6-enoat (**278**), [2-*O*-Oxo-6-heptenyl-3,4-di-*O*-benzyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-(1*S*)-1-pentyl-5-hexenyl-3,4-*O*-(1-methylethyliden)- β -D-fucopyranosid (**279**), 2-*O*-[3-*O*-Oxo-6-heptenyl-4,6-*O*-[(*R*)-phenylmethylen]- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-(1*S*)-1-pentyl-5-hexenyl-3,4-*O*-(1-methylethyliden)- β -D-fucopyranosid (**280**), *trans*-3-Oxo-2-(2-propenyl)-cyclopentylethansäure-3-buten-1-ylester (**281**)), Dr. M. Liebl (*N*-9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-2-(1-propyl-pent-4-enylamino)-ethyl Hex-5-enoat (**282**), Allyl-(2-vinyl-4-bromphenyl)-ether (**246**), Allyl-dimethyl-(1-phenyl-but-3-enyloxy)-silan (**226**), (1-But-3-enyl-1-prop-1-ynyl-pent-4-enyloxy)-triethyl-silan (**253**)) Hr. Dipl.-Chem. F. Stelzer (2-Allyl-2-(but-2-ynyl)-malonsäurediethylester (**266**)), Hr. Dipl.-Chem. O. Guth ((*R*)-3-Hex-5-enyl-4-vinyl-oxazolidin-2-on (**283**)), Hr. Dipl.-Chem. D. El Tom (Dien **98**, **99** sowie **101**), Dr. K. Langemann (*N*-Allyl-*N*-hex-5-enyl-toluol-4-sulfonamid (**230**)), Hr. Dipl.-Chem. O. R. Thiel ((*R*)-Hept-6-en-2-ol (**158**)), Dr. Th. Weskamp (Rutheniumkomplexe **16-18** sowie **21**, **22**, **30**, **31** und **259**), Prof. Dr. S. P. Nolan et al. (Rutheniumkomplexe **142** sowie **143**), Dr. M. Picquet (1-Allyloxy-(phenyl-ethinyl)-cyclohexan (**272**), Allyloxy-1,3-diphenyl-but-1-in (**273**)).

Nach Literaturvorschriften synthetisierte Chemikalien

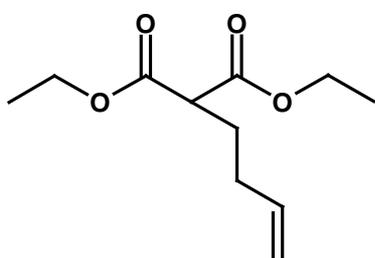
N,N-Diallyl-toluol-4-sulfonamid (**19**)^[236], [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**)^[237], 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden^[85] (**47**), Undec-10-enyl-undec-10-enoat (**48**)^[77], 1,3-Dimesityl-imidazoliumchlorid (**54**)^[35], (1-Methylen-hept-6-enyloxymethyl)-benzol (**107**)^[136], Chloro-(diphenyl-allenyliden)-(η^6 -4-*iso*-propyl-methyl-benzol)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium(II)-triflat (**136**)^[171], Dichloro-(3-phenyl-indenyliden)-bis-(triphenylphosphin)-ruthenium (**140**)^[172], Dichloro-(3-phenyl-indenyliden)-bis-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (**141**)^[172], 4,5-Dichlor-1,3-bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden^[175] (**144**), 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden (**146**)^[35], 1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumchlorid (**152**)^[35], Benzyliden-dichloro-(1,3-bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolidin-2-yliden)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (**153**)^[182], Hex-5-enyl-undec-10-enoat (**155**)^[77], 1,3-Bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazoliumchlorid (**162**)^[35], *N*-Mesityl-imidazol (**172**)^[198], [RuCl₂PCy₃(*p*-Cymol)] (**212**)^[211b], Undec-10-ensäure-oct-7-enylamid (**231**)^[77], *N*-Boc-diallyl-amin (**251**)^[229], Dichloro-(η^6 -4-*iso*-propyl-methyl-benzol)-(1,3-di-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden)-ruthenium (**258**)^[230], 1,3-Dicyclohexyl-imidazoliumchlorid (**261**)^[36], (2-Bromethoxy)-*tert*-butyl-dimethyl-silan (**274**)^[251], 1,3-Di-[(*S*)-1'-phenylethyl]-imidazoliumchlorid (**286**)^[36], 1-But-3-enyl-2-oxo-cyclopentan-carbonsäuremethylester (**287**)^[94], 2-Oxo-1-pent-4-enyl-cyclopentancarbonsäuremethylester (**288**)^[238], 4-Brom-2-methyl-but-1-en (**298**)^[252], 1-But-3-enyl-2-oxo-cyclohexancarbonsäureethylester (**299**)^[94], 2-Oxo-1-pent-4-enyl-cyclohexancarbonsäureethylester (**300**)^[241].

4.4 RCM mit Benzyliden-NHC-Komplexen

4.4.1 Synthese der Substrate

2-(3-Butenyl)-propandisäurediethylester (**285**)

NaH (1.52 g, 63.3 mmol) wird in abs. DMF (100 mL) suspendiert und innerhalb von 15 min bei 0 °C tropfenweise mit Diethylmalonat (9.32 g, 58.2 mmol) versetzt. Zu der auf RT erwärmten Suspension wird 1-Brom-3-buten (7.94 g, 58.8 mmol) gegeben. Die Suspension wird 22 h bei RT gerührt und daraufhin mit H₂O (70 mL) hydrolysiert. Die wässrige Phase wird viermal mit MTBE (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit H₂O (30 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1→10:1) gereinigt. Die Verbindung **285** (4.36 g, 35 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.



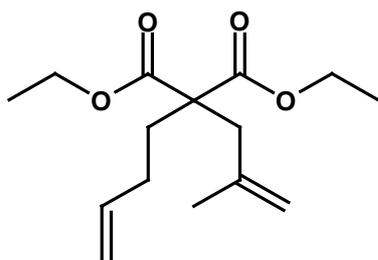
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.72 (ddt, 1H, *J* = 17.1, 10.3, 6.5 Hz), 4.99 (dm, 1H, *J* = 17.1 Hz), 4.96 (dm, 1H, *J* = 10.3 Hz), 4.15 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 3.30 (t, 1H, *J* = 7.2 Hz), 2.12-2.01 (m, 2H), 2.00-1.90 (m, 2H), 1.22 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 169.3, 136.8, 115.9, 61.3, 51.1, 31.2, 27.8, 14.0; IR (Film) 3079, 2982, 2940, 1751, 1734, 1642, 1448, 1370, 1298, 1254,

1227, 1177, 1155, 1032, 917 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 214 ([M⁺] <1), 169 (7), 160 (100), 133 (34), 123 (59), 114 (19), 105 (10), 104 (11), 95 (37), 86 (28), 67 (18), 55 (37), 54 (48), 41 (24).

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.^[76]

2-(3-Butenyl)-2-(2-methyl-2-propenyl)-propandisäurediethylester (**25**)

NaH (0.27 g, 11.3 mmol) wird in abs. DMF (40 mL) suspendiert und bei 0 °C innerhalb von 15 min tropfenweise mit **285** (1.91 g, 8.9 mmol) versetzt. Zu der auf RT erwärmten Suspension wird Methallylchlorid (1.04 g, 11.5 mmol) gegeben. Diese wird 22 h bei RT gerührt und daraufhin mit H₂O (50 mL) hydrolysiert. Die wässrige Phase wird viermal mit MTBE (30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (20 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1→10:1) gereinigt. Die Verbindung **25** (1.92 g, 80 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.



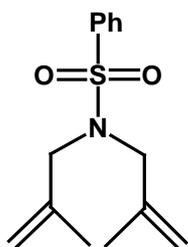
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.80-5.73 (m, 1H), 5.02 (dm, 1H, *J* = 17.1 Hz), 4.95 (dm, 1H, *J* = 10.0 Hz), 4.86-4.84 (m, 1H), 4.73 (s, 1H), 4.15 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 2.70 (s, 2H), 1.94 (m, 3H), 1.65 (s, 2H), 1.65 (s, 2H), 1.23 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 171.4, 141.1, 137.9, 115.3, 114.6, 61.2, 56.6, 40.1, 31.4, 28.5, 23.0, 13.9; IR (Film) 3078, 2981, 2940, 2874, 1733, 1643,

1448, 1367, 1298, 1264, 1204, 1184, 995, 908 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 268 ($[\text{M}^+]$ 1), 240 (1), 222 (28), 214 (36), 194 (14), 177 (19), 168 (21), 149 (18), 122 (100), 109 (10), 93 (16), 79 (19), 67 (11), 55 (17), 41 (22).

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.^[76]

***N,N*-Bis-(2-methyl-2-propenyl)-benzolsulfonamid (168)**

KH (0.99 g, 25.0 mmol) wird in THF (75 mL) suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von Benzolsulfonamid (1.29 g, 8.2 mmol) in THF (50 mL) versetzt. Hieraufhin wird eine Spatelspitze Aliquat 336[®] hinzugegeben und die Suspension 15 min bei RT gerührt. Methallylchlorid (2.60 mL, 26.6 mmol) wird zugetropft und die Reaktionsmischung 16 h bei RT und 20 h bei 50 °C gerührt. Zu der abgekühlten Lösung wird ges. NH_4Cl -Lösung (25 mL) gegeben. Die wäßrige Phase wird dreimal mit MTBE (50 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1→10:1) wird **168** (1.52 g, 70 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

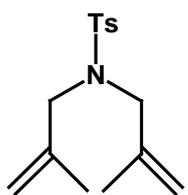


^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.85-7.75 (m, 2H), 7.60-7.45 (m, 3H), 4.86 (2H), 4.77 (s, 2H), 3.71 (s, 4H), 1.58 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 140.4, 140.3, 132.4, 129.0, 127.2, 114.3, 53.1, 19.7; IR (Film) 3077, 2974, 2918, 2858, 1654, 1587, 1478, 1447, 1376, 1343, 1310, 1289, 1251, 1159, 1102, 1007, 908, 720, 691 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 265 ($[\text{M}^+]$ 20), 250 (7), 224 (16), 210 (22), 141 (53), 124 (30), 108 (20), 96 (15), 82 (58), 77 (100), 55 (98); $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (265.38)

ber.: C, 63.36; H, 7.22; N, 5.28; *gef.*: C, 63.49; H, 7.28; N, 5.34.

***N,N*-Bis-(2-methyl-2-propenyl)-toluol-4-sulfonamid (37)**

In analoger Weise wird **37** in einer Ausbeute von 36 % erhalten.

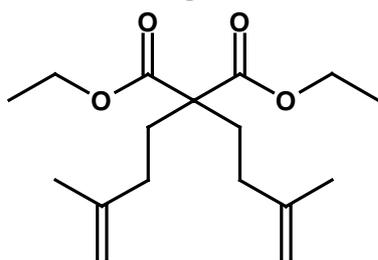


^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.69 (AA'XX', 2H), 7.31 (AA'XX', 2H), 4.86 (s, 2H), 4.78 (s, 2H), 3.69 (s, 4H), 2.42 (s, 3H), 1.60 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 143.4, 140.4, 137.5, 129.6, 127.2, 114.2, 53.2, 23.4, 21.1; IR (Film) 3077, 2973, 2919, 2863, 1653, 1598, 1445, 1340, 1160, 1103, 1006, 913, 816, 655, 573 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 279 (45), 264 (10), 238 (21), 224 (26), 155 (88), 124 (44), 91

(100), 82 (68), 55 (55); HR-MS *ber.* 279.1293; *gef.* 279.1292.

2,2-Bis-(3-methyl-but-3-enyl)-malonsäurediethylester (43)

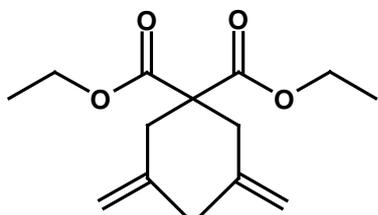
NaH (0.44 g, 18.4 mmol) wird in DMF (60 mL) suspendiert und bei 0 °C innerhalb von 15 min tropfenweise mit Malonsäurediethylester (1.00 g, 6.24 mmol) versetzt. Zu der auf RT erwärmten Suspension wird 4-Brom-2-methyl-but-1-en (**298**) (2.67 g, 17.9 mmol) gegeben. Die Suspension wird 16 h bei RT gerührt und daraufhin mit H₂O (50 mL) versetzt. Die wäßrige Phase wird viermal mit MTBE (50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (20 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1→30:1) gereinigt. Die Verbindung **43** (1.12 g, 61 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 4.64 (s, 4H), 4.12 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 2.01-1.95 (m, 4H), 1.84-1.66 (m, 4H), 1.66 (s, 6H), 1.19 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 171.4, 144.7, 110.2, 60.9, 57.0, 32.0, 30.5, 22.3, 14.0; IR (Film) 3075, 2979, 2938, 1732, 1650, 1451, 1375, 1367, 1299, 1254, 1188, 1098, 1029, 889 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 251 (0.4), 228 (4), 183 (8), 173 (100), 160 (2), 136 (10), 127 (42), 99 (9), 81 (9), 69 (10), 55 (10), 41 (10); HR-MS *ber.* 297.2066; *gef.* 297.2065.

Bis(2-methyl-2-propenyl)-propandisäurediethylester (39)

In analoger Vorgehensweise wird **39** in einer Ausbeute von 53 % erhalten.

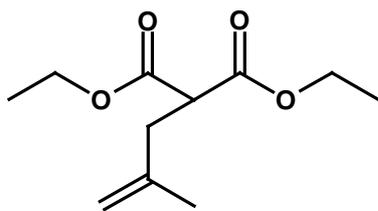


¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.85 (s, 2H), 4.74 (s, 2H), 4.17 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 2.74 (s, 4H), 1.69 (s, 6H), 1.26 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 171.5, 141.1, 115.1, 61.2, 56.8, 40.7, 23.6, 14.0; IR (Film) 3078, 2982, 2937, 2874, 1733, 1645, 1447, 1376, 1205, 1181, 897 cm⁻¹; MS (GC/MS) *m/z* (relative Intensität) 268 ([M⁺], 2), 222 (15), 194 (40), 176 (21), 167 (59), 149 (50), 121 (96), 108 (67), 93 (64), 79 (29), 67 (19), 55 (40), 41 (35), 29 (100); C₁₅H₂₄O₄ (268.35) *ber.*: C, 67.14; H, 9.01; *gef.*: C, 66.98; H 9.11.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[76]

2-(2-Methyl-2-propenyl)-propandisäurediethylester (286)

In analoger Vorgehensweise wird **286** in einer Ausbeute von 45 % erhalten.

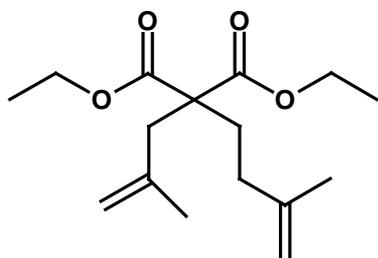


¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 4.75 (s, 1H), 4.69 (s, 1H), 4.16 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 3.54 (t, 1H, *J* = 7.9 Hz), 2.58 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 1.71 (s, 3H), 1.23 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 169.1, 141.1, 112.2, 61.3, 50.5, 36.4, 22.2, 14.0; IR (Film) 3080, 2983, 2939, 1751, 1735, 1652, 1447, 1369, 1287, 1226, 1152, 1049, 1030, 896, 860 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 214 (22), 169 (19), 168 (14), 141 (100), 123 (53), 122 (48), 113 (23), 112 (27), 95 (53), 94 (22), 67 (13), 55 (8).

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.^[76]

2-(3-Butenyl)-2-(2-methyl-2-propenyl)-propandisäurediethylester (41)

In analoger Vorgehensweise wird **41** ausgehend von **286** in einer Ausbeute von 57 % erhalten.

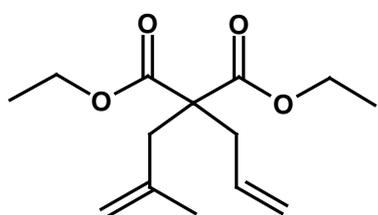


$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 4.87 (m, 1H), 4.75 (m, 1H), 4.72-4.65 (m, 2H), 4.16 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 4.15 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.71 (s, 2H), 2.10-1.80 (m, 4H), 1.72 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.24 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 171.4, 145.3, 141.1, 115.3, 110.0, 61.2, 56.7, 40.0, 32.3, 30.5, 23.0, 22.2, 13.9.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[76]

2-Allyl-2-(2-methyl-2-propenyl)-propandisäurediethylester (221)

In analoger Weise wird **221** in einer Ausbeute von 58 % erhalten



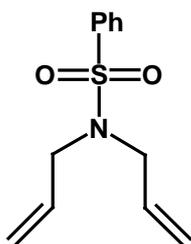
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.75-5.55 (m, 1H), 5.15-5.00 (m, 2H), 4.84 (m, 1H), 4.73 (m, 1H), 4.15 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 4.14 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.67 (m, 2H), 2.65 (t, 1H, $J = 1.1$ Hz), 2.62 (t, 1H, $J = 1.2$ Hz), 1.64 (s, 3H), 1.22 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 171.2, 140.6, 132.7, 118.9, 115.7, 61.2, 57.0, 40.1, 36.8,

23.2, 14.0; IR (KBr) 3079, 2982, 2938, 1735, 1643, 1446, 1367, 1293, 1278, 1243, 1210, 1187, 1142, 1073, 920, 900 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 254 ($[\text{M}^+]$ 5), 226 (1), 208 (46), 181 (39), 180 (38), 167 (44), 153 (39), 135 (54), 125 (21), 107 (100), 93 (43), 88 (68), 79 (35), 67 (19), 55 (19), 41 (29).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[76]

***N,N*-Bisallyl-benzolsulfonamid (287)**

KH (0.99 g, 25.0 mmol) wird in THF (75 mL) suspendiert und tropfenweise mit einer Lösung von Benzolsulfonamid (1.29 g, 8.2 mmol) in THF (50 mL) versetzt. Hieraufhin wird eine Spatelspitze Aliquat 336[®] hinzugegeben und die Suspension 15 min bei RT gerührt. Allyliodid (3.50 g, 20.8 mmol) wird zugesetzt und die Reaktionsmischung 16 h bei RT und 18 h bei 50 °C gerührt. Zu der abgekühlten Lösung wird ges. NH_4Cl -Lösung (25 mL) gegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit MTBE (50 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1→20:1→10:1) wird **287** (1.46 g, 75 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.85-7.75 (m, 2H), 7.65-7.45 (m, 3H), 5.62 (ddt, 2H, $J = 17.3, 9.8, 6.2$ Hz), 5.15 (dm, 2H, $J = 17.3$ Hz), 5.14 (dm, 2H, $J = 9.8$ Hz), 3.80 (d, 4H, $J = 6.2$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 140.4, 132.7, 132.5, 129.2, 127.1, 118.7, 49.4; IR (Film) 3082, 3015, 2984, 2920, 1643, 1480, 1446, 1346, 1158, 1091, 929, 752, 690 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 237 ($[\text{M}^+]$ 11), 222 (5), 210 (14), 196 (2), 172 (9), 141 (37), 96 (53), 77 (100), 68 (35), 51 (25), 41

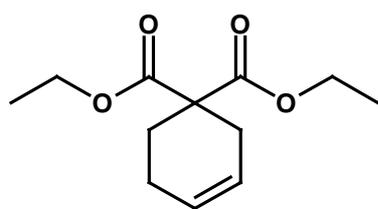
(81); C₁₂H₁₅NO₂S (237.32) *ber.*: C, 60.73; H, 6.37; N, 5.90; *gef.*: C, 60.58; H 6.38; N, 5.85.

4.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Dienmetathese (AAV I)

Das Substrat und der Präkatalysator werden in CH₂Cl₂ bei 40 °C (oder wahlweise in Toluol bei 80 °C) gerührt bis kein weiterer Umsatz des Substrates mittels GC/MS-Kopplung festgestellt wird. Hieraufhin wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

Cyclohex-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (**24**)

Gemäß der AAV I wird 2-Allyl-2-but-3-enyl-malonsäurediethylester (**23**) (66 mg, 0.26 mmol) unter Verwendung von **22** (2.9 mg, 0.005 mmol, 2 Mol-%) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 3 h 45 min werden mittels GC 92 % **24** des cyclischen Produktes detektiert. Nach einer Reaktionszeit von 26 h wird **24** (49 mg, 84 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) als farbloses Öl erhalten.



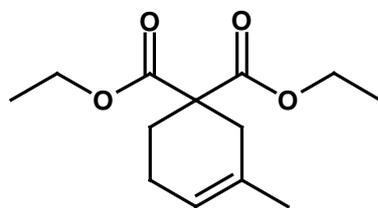
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.65 (s, 2H), 4.15 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 2.55-2.45 (m, 2H), 2.15-2.05 (m, 4H), 1.22 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 171.5, 126.1, 124.1, 61.3, 52.9, 30.4, 27.4, 22.4, 13.9; IR (Film) 3031, 2981, 2937, 1734, 1656, 1252, 1238, 1175, 1084, 1066, 881, 691, 650 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative

Intensität) 226 (44), 181 (22), 180 (18), 153 (28), 152, (100), 151 (37), 134 (6), 125 (12), 124 (14), 123 (38), 107 (9), 106 (8), 79 (89), 47 (13).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[240]

3-Methyl-3-cyclohexen-1,1-dicarbonsäurediethylester (**26**)

Gemäß der AAV I wird **25** (39.5 mg, 0.15 mmol) unter Einsatz des Präkatalysators **46** (2.5 mg, 0.003 mmol, 2 Mol-%) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wird **26** (33.7 mg, 96 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



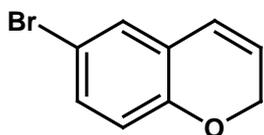
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.34 (m, 1H), 4.14 (q, 2H, *J* = 7.2 Hz), 4.13 (q, 2H, *J* = 7.2 Hz), 2.39 (s, 2H), 2.03 (s, 4H), 1.67 (s, 3H), 1.22 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz), 1.21 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 171.5, 131.4, 119.9, 61.2, 53.6, 35.0, 27.2, 23.2, 22.4, 13.9; IR (Film) 2980, 2936, 2850, 1734, 1680, 1445, 1389, 1379,

1251 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 240 ([M⁺] 19), 195 (8), 166 (48), 137 (23), 93 (100), 77 (15).

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.^[76]

6-Brom-2H-chromen (33)

246 (23 mg, 0.09 mmol) und **30** (1.5 mg, 0.002 mmol, 2 Mol-%) werden in CH₂Cl₂ (5 mL) 3 h bei 40 °C gerührt. Mittels GC/MS-Kopplung werden 93 % **33** nach dieser Reaktionszeit detektiert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und **33** (17 mg, 84 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 4:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



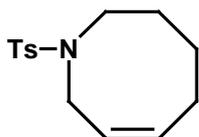
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 7.17 (dd, 1H, *J* = 8.6, 2.4 Hz), 7.08 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 6.64 (d, 1H, *J* = 8.6 Hz), 6.36 (dt, 1H, *J* = 9.9, 1.9 Hz), 5.83 (dt, 1H, *J* = 9.9, 3.5 Hz), 4.81 (dd, 2H, *J* = 3.5, 1.9 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 153.3, 131.5, 129.0, 124.3,

123.6, 123.3, 117.4, 113.0, 65.8.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[225]

***N*-(Toluol-4-sulfonyl)-azacycloct-3-en (34)**

Gemäß der AAV I wird **230** (174 mg, 0.59 mmol) unter Einsatz des Präkatalysators **31** (9.6 mg, 0.012 mmol, 2 Mol-%) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 15 h wird **34** (109 mg, 69 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1→4:1) als farbloser Feststoff erhalten.



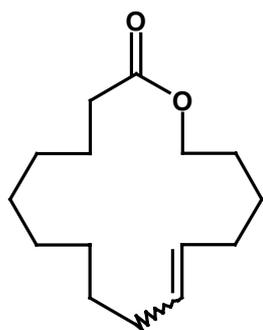
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 7.62 (AA'XX', 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.33 (AA'XX', 2H, *J* = 8.1 Hz), 5.80 (m, 1H), 5.44-5.37 (m, 1H), 3.79 (dd, 2H, *J* = 5.4, 1.1 Hz), 3.25-3.20 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.39-2.35 (m, 2H), 1.69-1.52 (m, 4H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 143.3, 136.0, 131.8,

129.7, 127.0, 125.1, 48.0, 46.0, 26.7, 25.4, 24.5, 21.3; IR (KBr) 3022, 2967, 2937, 2847, 1596, 1458, 1445, 1330, 1306, 1286, 1267, 1159, 1109, 1088, 1044, 1015, 878, 816, 766, 713, 701, 675, 560, 549 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 265 ([M⁺] 15), 250 (1), 210 (3), 198 (6), 184 (64), 155 (47), 110 (46), 91 (63), 79 (27), 65 (21), 55 (18), 41 (28), 30 (100).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[239]

Oxacyclohexadec-11-en-2-on (35)

Gemäß der AAV I wird **155** (244 mg, 0.92 mmol) unter Einsatz des Präkatalysators **31** (14.7 mg, 0.018 mmol, 2 Mol-%) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 19 h wird **35** (157 mg, 72 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 200:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.

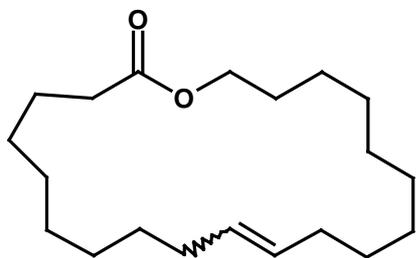


¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.35-5.20 (m, 2H), 4.10-3.95 (m, 2H), 2.55-2.15 (m, 2H), 2.00-1.85 (m, 4H), 1.65-1.45 (m, 4H), 1.40-1.05 (m, 12H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 173.6, 131.8, 130.5, 130.0, 129.7, 64.0, 63.8, 34.7, 33.8, 32.1, 29.2, 28.5, 28.4, 28.4, 28.3, 28.3, 28.1, 28.0, 27.3, 27.2, 26.6, 25.5, 25.3; IR (Film) 2928, 2856, 1736, 1461, 1441, 1346, 1252, 1234, 969, 719 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 238 ([M⁺] 20), 210 (18), 109 (17), 96 (49), 82 (100), 67 (64).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[77]

Oxacycloheneicos-11-en-2-on (36)

Gemäß der **AAV I** wird **48** (54 mg, 0.16 mmol) unter Einsatz des Präkatalysators **46** (5.5 mg, 0.006 mmol, 4 Mol-%) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 23 h wird **36** (35.2 mg, 71 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 200:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.

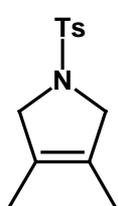


^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.30-5.20 (m, 2H), 3.99 (td, 2H, $J = 5.9, 2.5$ Hz), 2.20 (t, 2H, $J = 6.5$ Hz), 1.95-1.85 (m, 4H), 1.60-1.45 (m, 4H), 1.30-1.10 (m, 22H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 173.7, 173.6, 131.0, 130.7, 130.2, 130.0, 64.1, 63.9, 34.8, 34.5, 32.0, 31.8, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 29.1, 28.9, 28.9, 28.8, 28.8, 28.6, 28.6, 28.6, 28.5, 28.4, 28.0, 27.7, 26.7, 26.6, 26.3, 25.9, 25.3, 25.2; IR (Film) 2999, 2926, 2854, 1737, 1462, 1252, 1236, 1175, 969 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 308 ($[\text{M}^+]$ 38), 290 (10), 266 (1), 252 (2), 224 (2), 210 (2), 196 (2), 182 (2), 168 (2), 152 (4), 138 (9), 124 (15), 110 (23), 96 (72), 82 (100), 67 (55), 55 (69), 41 (55).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[141b]

1-(Toluol-4-sulfonyl)-3,4-dimethyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (38)

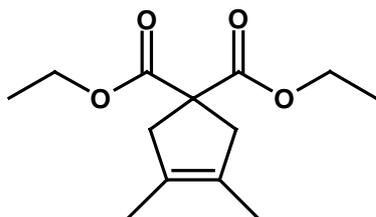
37 (53 mg, 0.19 mmol) und **31** (7.0 mg, 0.009 mmol, 5 Mol-%) werden in CH_2Cl_2 (5 mL) 16 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und **38** (38 mg, 80 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) als farbloser Feststoff erhalten. Des weiteren wird **37** (8.5 mg, 16 %) reisoliert.



^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.71 (AA'XX', 2H), 7.31 (AA'XX', 2H), 3.96 (s, 4H), 2.42 (s, 3H), 1.53 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 143.2, 134.3, 129.7, 127.5, 126.2, 58.8, 21.5, 11.1; IR (KBr) 3069, 2975, 2904, 2838, 1930, 1701, 1655, 1596, 1493, 1443, 1339, 1160, 1103, 1016, 844, 819, 725, 665, 585, 548 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 251 ($[\text{M}^+]$ 10), 236 (22), 155 (27), 96 (100), 91 (43); HR-MS *ber.* 251.0980; *gef.* 251.0981; $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (251.35) *ber.*: C, 62.12; H, 6.82; N, 5.57; *gef.*: C, 62.08; H, 6.74; N, 5.65.

3,4-Dimethyl-3-cyclopenten-1,1-dicarbonsäurediethylester (40)

39 (31 mg, 0.12 mmol) und **46** (2.4 mg, 0.003 mmol, 2.5 Mol-%) werden in Toluol (5 mL) 2 h bei 80 °C gerührt. Hieraufhin werden 2.0 Mol-% und weitere 1.0 Mol-% **46** nach 7 h bzw. 21 h Gesamtreaktionszeit hinzugegeben. Nach 24 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und **40** (21.5 mg, 77 %) durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



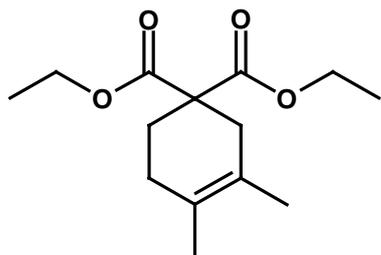
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 4.15 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz), 2.89 (s, 4H), 1.59 (s, 6H), 1.22 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 172.4, 128.1, 61.4, 57.1, 45.8, 13.9, 13.0; IR (Film) 2980, 2916, 1859, 1734, 1446, 1254, 1182, 1076, 1020, 861 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 240 ($[\text{M}^+]$ 18), 195 (9), 166 (100), 138 (12),

121 (20), 107 (14), 93 (50), 79 (24), 67 (5), 53 (5), 41 (7); C₁₃H₂₀O₄ (240.30) *ber.*: C, 64.98; H, 8.39; *gef.*: C, 65.02; H 8.33.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[76]

3,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1,1-dicarbonsäurediethylester (42)

41 (64 mg, 0.23 mmol) und **31** (9.3 mg, 0.011 mmol, 5 Mol-%) werden in CH₂Cl₂ (5 mL) 14 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und **42** (55 mg, 96 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.

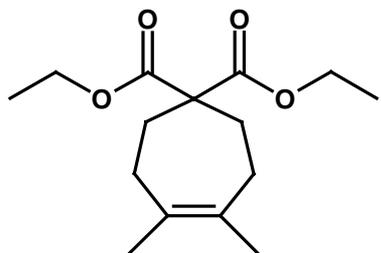


¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 4.13 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 2.40 (s, 2H), 2.11-2.07 (m, 2H), 1.98-1.96 (m, 2H), 1.63 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.21 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 171.6, 124.6, 122.9, 61.2, 53.8, 36.4, 28.6, 28.0, 18.7, 18.4, 13.9; IR (Film) 2982, 2914, 1734, 1445, 1297, 1252, 1177, 1089, 1030, 861 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 254 ([M⁺] 17), 209 (4), 181 (15), 180 (51), 165 (26), 151 (14), 137 (12), 107 (100), 93 (15), 91 (21), 79 (8), 77 (8), 67 (4), 55 (3), 41 (6), 29 (20); C₁₄H₂₂O₄ (254.32) *ber.*: C, 66.12; H, 8.72; *gef.*: C, 66.08; H 8.78.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[76]

4,5-Dimethyl-4-cyclohepten-1,1-dicarbonsäurediethylester (44)

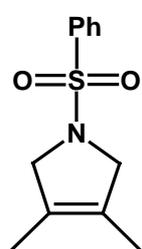
43 (37 mg, 0.13 mmol) und **31** (4.9 mg, 0.006 mmol, 5 Mol-%) werden in CH₂Cl₂ (5 mL) 13 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und **44** (28 mg, 83 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 4.13 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 2.15-2.03 (m, 8H), 1.63 (s, 6H) 1.21 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 172.4, 130.6, 61.4, 58.4, 31.3, 31.2, 21.1, 14.2; IR (Film) 2981, 2935, 2857, 1730, 1651, 1447, 1367, 1300, 1235, 1178, 1154, 1091, 1031, 859 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 268 ([M⁺] 10), 223 (7), 194 (5), 173 (100), 145 (8), 127 (41), 121 (16), 93 (8), 79 (5), 67 (5), 55 (3), 41 (6); C₁₅H₂₄O₄ (268.35) *ber.*: C, 67.14; H, 9.01; *gef.*: C, 67.20; H, 9.11.

1-Benzolsulfonyl-3,4-dimethyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (50)

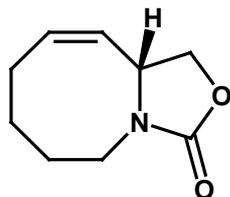
168 (35 mg, 0.13 mmol) und **46** (2.8 mg, 0.003 mmol, 2.5 Mol-%) werden in Toluol (5 mL) 9 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und **50** (30 mg, 96 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1→20:1→10:1) als farbloser Feststoff erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.75-7.70 (m, 2H), 7.55-7.40 (m, 3H), 3.88 (s, 4H), 1.45 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 137.2, 132.6, 129.2, 127.4, 126.3, 58.9, 10.8; IR (KBr) 2977, 2944, 2917, 2837, 1472, 1443, 1342, 1166, 1105, 1071, 844, 731, 695, 600, 568 cm^{-1} ; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 237 ($[\text{M}^+]$ 12), 236 (11), 222 (37), 141 (24), 96 (100), 77 (58), 67 (7), 51 (14), 41 (18); $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (237.32) *ber.*: C, 60.73; H, 6.37; N, 5.90; *gef.*: C, 60.59; H, 6.28; N, 5.91.

(R)-1,4,5,6,7,9a-Hexahydro-2-oxa-3a-aza-cyclopentacycloocten-3-on (51)

283 (67.7 mg, 0.35 mmol) und **46** (2.0 mg, 0.002 mmol, 1 Mol-%) werden in CH_2Cl_2 (100 mL) 9 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und **51** (36 mg, 62 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1→10:1→4:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 6.00-5.85 (m, 1H), 5.46 (dd, 1H, $J = 10.9, 5.9$ Hz), 4.55-4.35 (m, 2H), 3.95 (td, 1H, $J = 6.6, 1.1$ Hz), 3.45-3.30 (m, 2H), 2.50-2.30 (m, 1H), 2.25-2.10 (m, 1H), 1.90-1.75 (m, 1H), 1.75-1.45 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 157.5, 134.2, 127.4, 68.2, 53.8, 43.2, 27.3, 25.8, 25.5; IR (Film) 3018, 2930, 2867, 1747, 1651, 1421, 1247, 1221, 1183, 1050, 761 cm^{-1} ; MS (EI)

m/z (relative Intensität) 167 ($[\text{M}^+]$ 66), 152 (71), 138 (38), 122 (25), 108 (33), 94 (53), 80 (85), 67 (73), 55 (67), 41 (100), 39 (65).

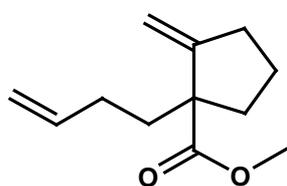
Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[221]

4.4.3 Bicyclensynthese**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Substrate (AAV II)**

Zu einer Lösung von Methyltriphenylphosphoran (1.3 Äquiv.) in THF wird bei -15 °C tropfenweise der jeweilige β -Ketoester, der sofern er nicht in der Literatur beschrieben worden ist, analog einer Vorschrift von Cossy^[94] dargestellt wurde (Lösungsmittel: DMF; Base: NaH), gegeben. Die Lösung wird auf RT erwärmt und über Nacht bei RT gerührt. Hieraufhin wird ges. NaCl-Lösung (50 mL) hinzugegeben und dreimal mit MTBE (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographische Reinigung wird das Produkt erhalten.

1-But-3-enyl-2-methylen-cyclopentancarbonsäuremethylester (58)

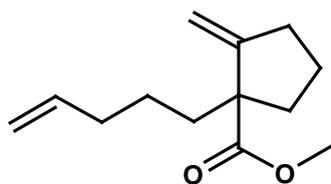
Gemäß der AAV II wird 1-But-3-enyl-2-oxo-cyclopentancarbonsäuremethylester (**287**) (1.29 g, 6.55 mmol) umgesetzt und **58** (534 mg, 42 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 100:1→50:1) als farbloses Öl erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.90-5.70 (m, 1H), 5.10-4.90 (m, 4H), 3.63 (s, 3H), 2.50-2.25 (m, 3H), 2.10-1.85 (m, 3H), 1.80-1.45 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 175.4, 155.4, 138.7, 114.2, 107.3, 56.3, 51.8, 38.3, 35.1, 33.8, 30.1, 24.2; IR (Film) 3079, 2952, 2879, 1730, 1642, 1450, 1433, 1237, 1201, 1149, 995, 908, 893 cm^{-1} ; MS (GC/MS) *m/z* (relative Intensität) 194 ($[\text{M}^+]$ <1), 162 (11), 151 (8), 140 (55), 135 (58), 120 (27), 108 (39), 93 (80), 81 (100), 79 (82), 67 (35), 55 (35), 41 (37).

2-Methylen-1-pent-4-enyl-cyclopentancarbonsäuremethylester (59)

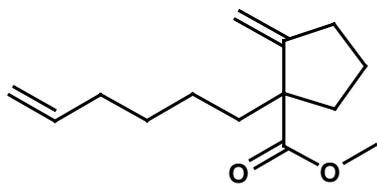
Gemäß der AAV II wird 2-Oxo-1-pent-4-enyl-cyclopentancarbonsäuremethylester (**288**) (0.65 g, 3.1 mmol) umgesetzt und **59** (0.41 g, 64 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1→30:1) als farbloses Öl erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.81 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.6$ Hz), 5.06-4.91 (m, 4H), 3.63 (s, 3H), 2.42-2.28 (m, 3H), 2.09-1.88 (m, 3H), 1.82-1.17 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 175.9, 155.8, 139.1, 114.6, 107.4, 56.8, 52.1, 39.0, 35.5, 34.5, 34.1, 25.3, 24.5; IR (Film) 3078, 2951, 1730, 1642, 1458, 1433, 1234, 1195, 1149, 998, 911, 893 cm^{-1} ; MS (GC/MS) *m/z* (relative Intensität) 208 ($[\text{M}^+]$ 1), 176 (7), 149 (77), 140 (40), 121 (27), 107 (50), 95 (57), 81 (100), 67 (62), 55 (26), 41 (44); $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208.30) *ber.*: C, 74.96; H, 9.68; *gef.*: C, 74.79; H 9.66.

1-Hex-5-enyl-2-methylen-cyclopentancarbonsäuremethylester (60)

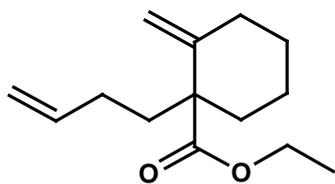
Gemäß der AAV II wird 1-Hex-5-enyl-2-oxo-cyclopentancarbonsäuremethylester (848 mg, 3.78 mmol) umgesetzt und **60** (562 mg, 67 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 100:1→50:1) als farbloses Öl erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.77 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.3, 6.6$ Hz), 5.05-4.85 (m, 4H), 3.64 (s, 3H), 2.40-2.25 (m, 3H), 2.10-1.85 (m, 3H), 1.82 (m, 8H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 175.9, 155.2, 138.9, 114.3, 107.4, 56.5, 52.0, 38.9, 35.1, 33.7, 33.6, 29.2, 25.1, 24.1; IR (Film) 3078, 2949, 2929, 2859, 1730, 1647, 1599, 1495, 1433, 1233, 1150, 993, 909, 893, 754, 693 cm^{-1} ; MS (GC/MS) *m/z* (relative Intensität) 222 ($[\text{M}^+]$ 1), 190 (2), 163 (32), 140 (55), 121 (17), 107 (20), 95 (30), 81 (100), 67 (32), 55 (22), 41 (32).

1-But-3-enyl-2-methylen-cyclohexancarbonsäureethylester (61)

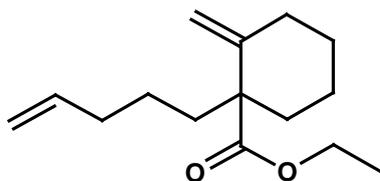
Gemäß der AAV II wird 1-But-3-enyl-2-oxo-cyclohexancarbonsäureethylester (**299**)^[94] (2.24 g, 9.9 mmol) umgesetzt und **61** (1.65 g, 72 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1→30:1) als farbloses Öl erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.82 (ddt, 1H, $J = 17.2, 10.2, 6.6$ Hz), 5.00 (dq, 1H, $J = 17.2, 1.6$ Hz), 4.95 (dq, 1H, $J = 10.2, 1.2$ Hz), 4.86 (s, 1H), 4.74 (s, 1H), 4.13 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.32-2.20 (m, 2H), 2.17-1.85 (m, 4H), 1.72-1.30 (m, 6H), 1.22 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 174.9, 150.9, 139.0, 114.5, 108.3, 60.7, 52.9, 36.1, 35.7, 35.4, 29.1, 28.7, 23.5, 14.4; IR (Film) 3080, 2978, 2936, 2958, 1728, 1642, 1447, 1264, 1199, 1137, 1030, 994, 908, 894 cm⁻¹; MS (GC/MS) *m/z* (relative Intensität) 222 ([M⁺] 1), 207 (4), 193 (4), 176 (8), 168 (41), 149 (82), 139 (46), 134 (64), 121 (67), 107 (75), 93 (100), 79 (87), 67 (82), 55 (50), 41 (63); C₁₄H₂₂O₂ (222.33) *ber.*: C, 75.63; H, 9.97; *gef.*: C, 75.57; H 9.85.

2-Methylen-1-pent-4-enyl-cyclohexancarbonsäureethylester (62)

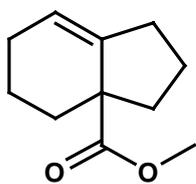
Gemäß der AAV II wird 2-Oxo-1-pent-4-enyl-cyclohexancarbonsäureethylester (**300**)^[241] (2.90 g, 12.2 mmol) umgesetzt und **62** (1.56 g, 54 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 100:1→50:1) als farbloses Öl erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.80 (ddt, 1H, $J = 17.1, 10.3, 6.7$ Hz), 5.03 (dm, 1H, $J = 17.1$ Hz), 4.94 (dm, 1H, $J = 17.1$ Hz), 4.85 (s, 1H), 4.73 (s, 1H), 4.12 (qd, 1H, $J = 7.2, 1.9$ Hz), 2.35-2.20 (m, 2H), 2.10-1.95 (m, 3H), 1.90-1.75 (m, 1H), 1.70-1.10 (m, 9H), 1.23 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 174.7, 150.9, 138.7, 114.4, 107.8, 60.3, 52.8, 36.1, 35.4, 35.1, 34.2, 28.5, 23.7, 23.2, 14.1; IR (Film) 3079, 2936, 2858, 1728, 1642, 1447, 1257, 1224, 1190, 1137, 1030, 994, 910, 894 cm⁻¹; MS (GC/MS) *m/z* (relative Intensität) 236 ([M⁺] 2), 221 (1), 190 (4), 181 (3), 163 (56), 148 (10), 139 (42), 121 (41), 109 (35), 95 (82), 81 (100), 67 (72), 55 (33), 41 (46); C₁₅H₂₄O₂ (236.35) *ber.*: C, 76.23; H, 10.23; *gef.*: C, 76.20; H 10.29.

Synthese von bicyclischen Systemen durch RCM**1,2,3,4,5,6-Hexahydro-inden-3a-carbonsäuremethylester (63)**

Gemäß der AAV I wird **59** (65 mg, 0.31 mmol) unter Verwendung von **46** (13 mg, 0.016 mmol, 5 Mol-%) umgesetzt und **63** (52 mg, 93 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 100:1) als farbloses Öl erhalten.

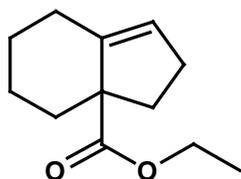


¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.50 (t, 1H, $J = 1.6$ Hz), 3.62 (s, 3H), 2.57-2.42 (m, 1H), 2.37 (dt, 1H, $J = 12.5, 3.2$ Hz), 2.32-2.13 (m, 2H), 2.07-1.96 (m, 2H), 1.73-1.52 (m, 3H), 1.47-1.32 (m, 2H), 1.15 (ddd, 1H, $J = 14.0, 12.5, 3.2$ Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 177.2, 142.7, 120.2, 52.7, 52.0, 39.0, 33.2, 31.0, 25.3, 21.9, 20.4; IR (Film) 3078, 2949, 2872, 1729, 1684, 1449, 1236, 1161, 1079, 992 cm⁻¹; MS (GC/MS) *m/z* (relative

Intensität) 180 ($[M^+]$ 10), 148 (1), 121 (100), 93 (23), 79 (32), 67 (13), 55 (5); $C_{11}H_{16}O_2$ (180.25) *ber.*: C, 73.30; H, 8.95; *gef.*: C, 73.18; H 9.04.

2,3,4,5,6,7-Hexahydro-inden-3a-carbonsäureethylester (64)

Gemäß der AAV I wird **61** (89 mg, 0.40 mmol) unter Verwendung von **46** (17 mg, 0.02 mmol, 5 Mol-%) umgesetzt und **64** (76 mg, 98 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) als leicht bräunliches Öl erhalten.

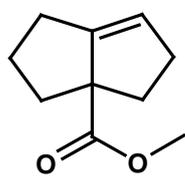


1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.42 (d, 1H, $J = 2.2$ Hz), 4.11 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.48-2.17 (m, 5H), 2.11-1.91 (m, 1H), 1.80-1.59 (m, 4H), 1.45-1.13 (m, 2H), 1.19 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 176.6, 144.8, 124.1, 60.6, 57.9, 38.6, 37.9, 30.7, 28.1, 27.6, 24.4, 14.4; IR (Film) 3044, 2933, 2855, 1726, 1663, 1446, 1299, 1230, 1214, 1174, 1131, 1096, 1031, 863, 823 cm^{-1} ; MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 194 ($[M^+]$ 8), 148 (1), 121 (100), 105 (2), 93 (22), 79 (28), 67 (10), 55 (5), 41 (6); $C_{12}H_{18}O_2$ (194.27) *ber.*: C, 74.19; H, 9.34; *gef.*: C, 74.04; H 9.26.

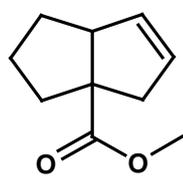
2,3,4,5-Tetrahydro-1H-pentalen-3a-carbonsäuremethylester (65) und 2,3,4,6a-Tetrahydro-1H-pentalen-3a-carbonsäuremethylester (66)

Gemäß der AAV I wird **58** (67 mg, 0.35 mmol) unter Verwendung von **46** (15 mg, 0.018 mmol, 5 Mol-%) umgesetzt und eine Mischung bestehend aus **65** und **66** (53 mg, 94 %) nach einer Reaktionszeit von 2 h durch säulenchromatographische Reinigung (*n* Hexan/Ethylacetat 20:1) als bräunliches Öl erhalten.

Verhältnis der Isomeren (GC-Analytik) **65** : **66**: 7.3 : 1.0



65

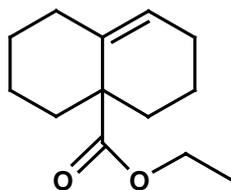


66

1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.55-5.50 (m, **66**, 1H), 5.48-5.45 (m, **66**, 1H), 5.43 (m, **65**, 1H), 3.66 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 2.80-2.60 (m, 1H), 2.50-1.20 (m, 9H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) **65**: δ 176.7, 152.4, 121.7, 65.5, 51.6, 37.7, 37.0, 35.6, 26.9, 23.0; ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) **66**: δ 178.4, 133.3, 128.3, 57.8, 56.2, 51.8, 45.4, 39.8, 32.2, 25.3; IR (Film) 2962, 2944, 2853, 1731, 1451, 1261, 1097, 1028, 802 cm^{-1} ; MS (GC/MS, **65**) m/z (relative Intensität) 166 ($[M^+]$ 15), 151 (2), 108 (9), 107 (100), 106 (15), 91 (23), 79 (88), 77 (15).

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.^[242]

1,3,4,5,6,7-Hexahydro-2H-naphthalin-4a-carbonsäureethylester (67)

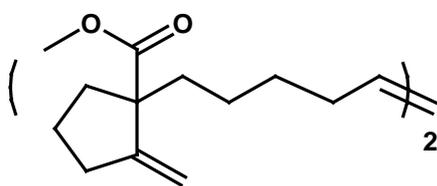


Gemäß der AAV I wird **62** (53 mg, 0.22 mmol) unter Verwendung von **46** (9 mg, 0.011 mmol, 5 Mol-%) umgesetzt. Mittels GC/MS-Kopplung werden nach einer Reaktionszeit von 21 h 36 % des Substrates, 20 % **67** und 22 % einer dimeren Verbindung detektiert.

MS (GC/MS, **67**) m/z (relative Intensität) 208 ($[M^+]$ 9), 162 (2), 136 (11), 135 (100), 134 (28), 107 (9), 93 (23), 91 (18), 79 (17), 67 (26).

1,10-Bis-(1-methoxy-carbonyl-2-methylen-cyclopentyl)-dec-5-en (68)

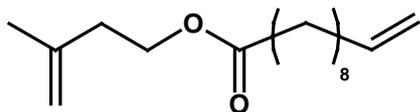
Gemäß der AAV I wird **60** (54 mg, 0.24 mmol) unter Verwendung von **31** (15 mg, 0.018 mmol, 7.5 Mol-%) umgesetzt und **68** (28 mg, 55 %) nach einer Reaktionszeit von 5 d durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1→30:1) als farbloses Öl erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.40-5.30 (m, 2H), 5.03 (t, 2H, $J = 2.2$ Hz), 5.00 (m, 2H), 3.63 (s, 6H), 2.45-2.25 (m, 6H), 2.10-1.85 (m, 6H), 1.80-1.50 (m, 6H), 1.50-1.10 (m, 10H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 175.6, 155.6, 130.3, 129.7, 107.0, 56.5, 51.8, 39.0, 39.0, 35.0, 33.8, 32.4, 30.2, 30.1, 27.1, 25.4, 25.2, 24.1; MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 416 ($[\text{M}^+]$ >1), 384 (2), 356 (21), 324 (4), 297 (9), 215 (12), 135 (52), 121 (38), 107 (61), 93 (55), 81 (100), 67 (51), 55 (32), 41 (29).

4.4.4 Synthese tri-substituierter Makrocyclen durch RCM**Undec-10-ensäure-3-methyl-but-3-enylester (70)**

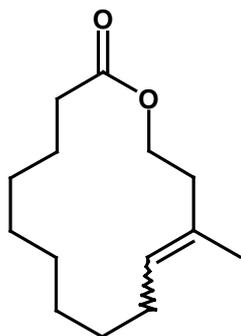
3-Methyl-but-3-en-1-ol (3.32 g, 38.5 mmol), DCC (8.74 g, 42.4 mmol, 1.1 Äquiv.) und zwei Spatelspitzen DMAP werden in CH_2Cl_2 (60 mL) vorgelegt und mit Undec-10-ensäure (7.09 g, 38.5 mmol) versetzt. Die Suspension wird 20 h bei RT gerührt und daraufhin über Celite[®] filtriert. **70** (2.69 mg, 29 %) wird durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.90-5.70 (m, 1H), 5.05-4.85 (m, 2H), 4.80 (m, 1H), 4.73 (m, 1H), 4.16 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 2.35-2.24 (m, 4H), 2.10-2.00 (m, 2H), 1.75 (s, 3H), 1.60-1.55 (m, 2H), 1.40-1.25 (m, 10H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 173.6, 142.2, 139.4, 113.9, 111.8, 62.3, 36.8, 34.3, 33.9, 29.4, 29.3, 29.2, 29.2, 29.0, 25.0, 22.3; IR (Film) 3077, 2927, 2855, 1739, 1651, 1641, 1456, 1376, 1170, 994, 909, 892 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 252 ($[\text{M}^+]$ 4), 237 (1), 223 (2), 182 (3), 165 (3), 149 (9), 123 (4), 110 (6), 95 (12), 81 (12), 68 (100), 55 (24), 41 (34); $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (252.40) *ber.*: C, 76.14; H, 11.18; *gef.*: C, 75.99; H 11.26.

(E/Z)-12-Methyl-oxacyclotetradec-11-en-2-on (71)

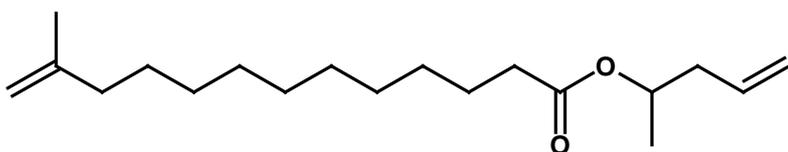
70 (143 mg, 0.57 mmol) und **46** (22.5 mg, 0.028 mmol, 5.0 Mol-%) werden in CH₂Cl₂ (200 mL) 14 h bei 40 °C gerührt. Sowohl nach dieser Reaktionszeit, als auch nach 23 h werden jeweils weitere 2.5 Mol-% **46** (12.0 mg, 0.014 mmol) hinzugesetzt. Nach 38 h wird **71** (83 mg, 65 %) durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 200:1) als farblose Flüssigkeit erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten beziehen sich auf das Hauptstereoisomer.



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.23 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 4.21 (t, 2H, *J* = 5.5 Hz), 2.40-2.28 (m, 4H), 2.06-1.99 (m, 2H), 1.63 (s, 3H), 1.61-1.52 (m, 2H), 1.40-1.10 (m, 10H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 174.1, 131.5, 127.9, 61.9, 38.8, 34.9, 27.6, 27.0, 26.0, 25.9, 25.7, 24.1, 23.8, 15.3; IR (Film) 2930, 2858, 1733, 1456, 1383, 1336, 1250, 1174, 1134, 1084, 1039 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 224 ([M⁺] 51), 209 (2), 195 (23), 177 (5), 167 (5), 154 (17), 136 (27), 109 (44), 95 (59), 81 (100), 68 (85), 55 (40), 41 (50); HR-MS *ber.* 224.1776; *gef.* 224.1777.

12-Methyl-tridec-12-ensäure-2-pent-4-enylester (72)

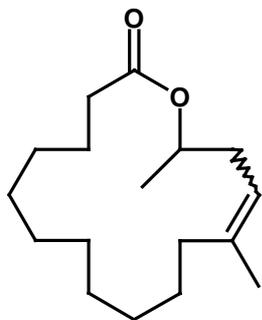
Pent-4-en-2-ol (207 mg, 2.43 mmol), DCC (612 mg, 2.97 mmol, 1.2 Äquiv.) und zwei Spatelspitzen DMAP werden in CH₂Cl₂ (40 mL) vorgelegt und mit 12-Methyl-tridec-12-ensäure (567 mg, 2.50 mmol) versetzt. Die Suspension wird 1 d bei RT gerührt und daraufhin über Celite[®] filtriert. **72** (594 mg, 83 %) wird durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 100:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.71 (ddt, 1H, *J* = 17.1, 10.2, 7.1 Hz), 5.15-5.05 (m, 2H), 4.92 (q, 1H, *J* = 6.3 Hz), 4.67 (m, 2H), 2.35-2.20 (m, 4H), 2.00 (t, 2H, *J* = 7.5 Hz), 1.70 (s, 3H), 1.65-1.50 (m, 2H), 1.45-1.35 (m, 2H), 1.33-1.15 (m, 12H), 1.19 (d, 3H, *J* = 6.3 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 173.1, 146.5, 134.1, 117.3, 109.3, 69.6, 40.3, 37.9, 34.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.4, 29.2, 27.7, 25.1, 22.2, 19.4; IR (Film) 2977, 2928, 2855, 1736, 1646, 1456, 1375, 1249, 1178, 1125, 1061, 917, 886 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 294 ([M⁺] 4), 252 (6), 225 (6), 209 (64), 109 (20), 95 (17), 69 (100); C₁₉H₃₄O₂ (294.48) *ber.*: C, 77.50; H, 11.64; *gef.*: C, 77.38; H, 11.74.

(E/Z)-13,16-Dimethyl-oxacyclohexadec-13-en-2-on (73)

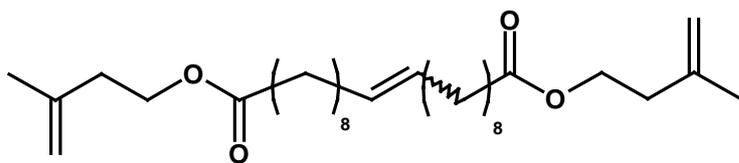
72 (163 mg, 0.56 mmol) und **46** (23.5 mg, 0.028 mmol, 5.0 Mol-%) werden in CH₂Cl₂ (200 mL) 19 h bei 40 °C gerührt. Hieraufhin werden weitere 2.5 Mol-% **46** (12.0 mg, 0.014 mmol) hinzugesetzt und die Lösung 17 h bei 40 °C gerührt. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 200:1) wird **73** (110 mg, 75 %, Isomerenverhältnis: 4.2 : 1.0 (GC)) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.21 (tm, 1H, *J* = 7.1 Hz), 5.10-4.90 (m, 1H), 2.35-2.15 (m, 4H), 2.05 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz), 1.75-1.55 (m, 2H), 1.58 (s, 3H), 1.50-1.15 (m, 14H), 1.22 (d, 3H, *J* = 6.3 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 173.7, 139.0, 137.1, 119.7, 119.2, 70.9, 70.9, 53.4, 37.9, 35.0, 34.8, 34.4, 33.8, 30.5, 27.4, 27.1, 26.9, 26.8, 26.7, 26.6, 26.6, 26.4, 26.2, 26.1, 25.9, 24.7, 23.6, 19.7, 19.2, 15.7; IR (Film) 2974, 2929, 2857, 1732, 1640, 1377, 1250, 1170, 1129, 1054, 964, 886, 730 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 266 ([M⁺] 100), 237 (30), 209 (11), 168 (12), 150 (11), 137 (19), 123 (16), 109 (68), 96 (98), 95 (93), 81 (75), 67 (46), 55 (64), 41 (50); HR-MS *ber.* 266.2246; *gef.* 266.2248.

(E/Z)-Eicos-10-endicarbonsäurebis-(3-methyl-but-3-enyl)ester (156)

70 (300 mg, 1.19 mmol) und **2a** (50 mg, 0.06 mmol, 5 Mol-%) werden in CH₂Cl₂ (350 mL) 14 h gerührt. Hieraufhin werden 5 Mol-% **2a** (50 mg, 0.06 mmol) hinzugegeben und die Lösung weitere 3 h bei 40 °C gerührt. Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung des Rückstandes durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1→30:1) liefert **156** (225 mg, 79 %, Isomerenverhältnis: 4/1) als farblose Flüssigkeit.

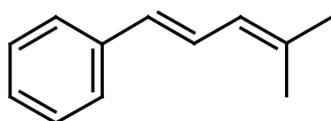


¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.36-5.33 (m, 2H), 4.77 (s, 2H), 4.70 (s, 2H), 4.15 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz), 2.33-2.23 (m, 8H), 2.00-1.90 (m, 4H), 1.73 (s, 6H), 1.65-1.45 (m, 4H), 1.40-1.15 (m, 20 H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 173.8, 141.7, 130.3, 129.8, 112.2, 62.4, 36.7, 34.3, 32.5, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 27.2, 24.9, 22.4; IR (Film) 3077, 2925, 2854, 1737, 1652, 1456, 1376, 1171, 969, 891, 724 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 476 ([M⁺] 5), 391 (6), 321 (8), 303 (17), 95 (8), 69 (100), 41 (33); HR-MS *ber.* 476.3866; *gef.* 476.3868.

4.4.5 Umsetzungen konjugierter Polyene

(4-Methyl-penta-1,3-dienyl)-benzol (77)

Styrol (**75**) (100 mg, 0.96 mmol), 4-Methyl-penta-1,3-dien (**76**) (83 mg, 1.01 mmol) und **46** (20 mg, 0.024 mmol, 2.5 Mol-%) werden in Toluol (5 mL) 17 h bei 80 °C gerührt. Mittels GC/MS-Kopplung werden 28 % (4-Methyl-penta-1,3-dienyl)-benzol (**77**), 29 % Stilben (**78**) und 11 % 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (**79**) detektiert.



(4-Methyl-penta-1,3-dienyl)-benzol (**77**): MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 158 ($[M^+]$ 56), 143 (100), 128 (66), 115 (32), 91 (15), 79 (9), 77 (11), 65 (9), 51 (9), 39 (11);

Stilben (**78**): MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 180 ($[M^+]$ 100), 179 (99), 178 (67), 165 (45), 152 (14), 139 (2), 115 (3), 102 (8), 89 (25), 76 (17), 63 (5), 51 (7);

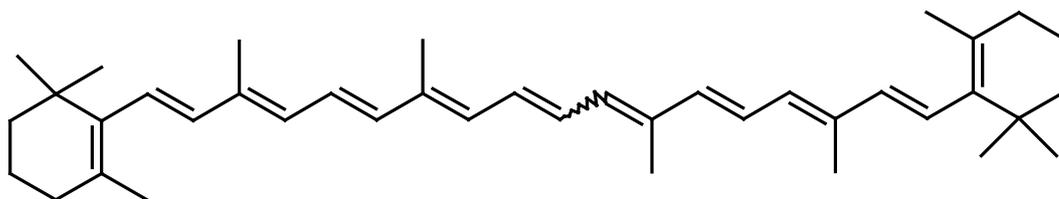
1,4-Diphenyl-1,3-butadien (**79**): MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 206 ($[M^+]$ 100), 205 (36), 191 (29), 190 (11), 179 (5), 178 (8), 165 (9), 129 (17), 128 (29), 115 (12), 91 (37), 77 (6), 65 (4), 51 (7), 39 (5).

Die Fragmentierungsmuster der Verbindungen sind identisch mit denen der Eichsubstanzen.

 β -Carotin (74)

Zu einer Lösung von Methyltriphenylphosphoran (650 mg, 2.35 mmol, 1.5 Äquiv.) in THF (60 mL) wird bei -8 °C tropfenweise Vitamin-A-Aldehyd (**80**) (450 mg, 1.58 mmol) in THF (10 mL) gegeben. Die Lösung wird auf RT erwärmt und über Nacht bei RT gerührt. Hieraufhin wird ges. NaCl-Lsg. (50 mL) hinzugegeben und viermal mit MTBE (40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 200:1) wird das Produkt der Olefinierung (**81**) (246 mg, 55 %) als gelber Feststoff erhalten und direkt der Metathese unterworfen.

81 (67 mg, 0.24 mmol) und **46** (10 mg, 0.012 mmol, 5 Mol-%) werden hierfür in Toluol (5 mL) 1 h bei 80 °C gerührt. Hieraufhin wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (*n*-Hexan/ CH_2Cl_2 100:1) wird β -Carotin (**74**) (23 mg, 36 %) als orange-farbener Feststoff erhalten.



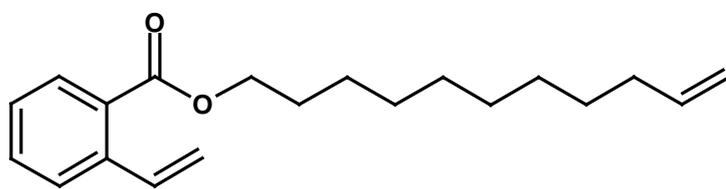
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 6.95-6.50 (m, 4H), 6.45-6.05 (m, 10H), 2.10-1.90 (m, 2H), 1.98 (s, 12H), 1.80-1.20 (m, 10H), 1.75 (s, 6H), 1.03 (s, 12H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 137.9, 137.8, 137.2, 136.7, 136.2, 132.4, 130.8, 130.1, 129.5, 126.8, 125.2, 39.7, 34.2, 33.1, 28.8, 21.6, 19.3, 12.6, 12.5; IR (KBr) 2960, 2927, 2864, 1718, 1456, 1383, 1360, 1261, 1167, 1103, 1020, 966, 804 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 536

($[M^+]$ 100), 444 (10), 378 (2), 268 (8), 119 (29), 69(44); HR-MS *ber.* 536.4382; *gef.* 536.4393.

4.4.6 Umsetzungen aromatisch-substituierter Diene

2-Ethenyl-benzoesäure-10-undecenylester (82)

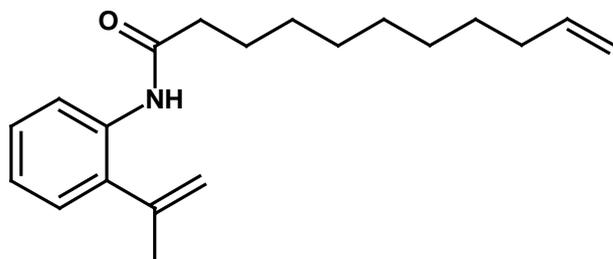
Eine Lösung von Undec-11-en-1-ol (385 mg, 2.26 mmol) und PPh_3 (585 mg, 2.23 mmol) in Et_2O (15 mL) wird bei 0 °C innerhalb von 15 min zu einer Suspension von 2-Vinylbenzoesäure (300 mg, 2.02 mmol) und DEAD (390 mg, 2.24 mmol) in Et_2O (17 mL) getropft. Die Suspension wird 3 h bei RT gerührt. Daraufhin wird das Volumen auf die Hälfte reduziert und die Suspension filtriert. Das Filtrat wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Reinigung mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1) wird **82** (342 mg, 56 %) als farbloses Öl erhalten.



1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 7.85 (dd, 1H, $J = 7.8, 1.3$ Hz), 7.61 (dd, 1H, $J = 7.8, 0.7$ Hz), 7.52-7.36 (m, 2H), 7.34-7.31 (m, 1H), 5.79 (ddt, 1H, $J = 16.8, 10.2, 6.6$ Hz), 5.66 (dd, 1H, $J = 17.4, 1.2$ Hz), 5.36 (dd, 1H, $J = 11.0, 1.2$ Hz), 5.05-4.90 (m, 2H), 4.29 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 2.10-2.00 (m, 2H), 1.81-1.71 (m, 2H), 1.50-1.20 (m, 12H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 167.4, 139.4, 139.3, 136.0, 131.9, 130.2, 129.4, 127.5, 127.0, 116.0, 113.9, 65.3, 33.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.1, 28.8, 26.2; IR (Film) 3074, 2975, 2927, 2855, 1719, 1640, 1600, 1482, 1466, 1252, 1076, 991, 912, 770 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 300 ($[M^+]$ 7), 149 (17), 148 (100), 131 (16), 103 (13), 91 (3), 77 (9), 55 (13), 41 (13); HR-MS *ber.* 300.2089; *gef.* 300.2088.

N-(2-Isopropenyl-phenyl)-undec-10-ensäureamid (83)

2-Isopropenyl-anilin (1.06 g, 7.96 mmol), DCC (2.06 g, 10.00 mmol) und 2 Spatelspitzen DMAP werden in CH_2Cl_2 (40 mL) vorgelegt und mit Undec-10-ensäure (1.47 g, 7.98 mmol) versetzt. Die Suspension wird 16 h bei RT gerührt und über Celite[®] filtriert. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1→10:1) wird **83** (1.48 g, 62 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

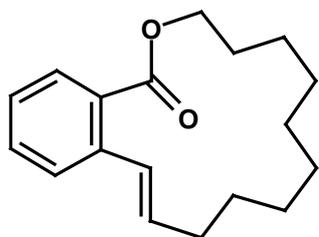


1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.28 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz) 7.57 (br, 1H), 7.26 (td, 1H, $J = 7.7, 1.8$ Hz), 7.13 (dd, 1H, $J = 7.6, 1.6$ Hz), 7.06 (m, 1H), 5.80 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.2, 6.7$ Hz), 5.39 (s, 1H), 5.02 (s, 1H), 4.99 (dm, 1H, $J = 17.0$ Hz), 4.96 (dm, 1H, $J = 10.2$ Hz), 2.33 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz), 2.15-1.95 (m, 2H), 2.07 (s, 3H), 1.80-1.60 (m, 2H), 1.50-1.20 (m, 10H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 171.2, 143.1, 139.2, 134.0, 133.2, 127.9, 127.6, 123.7, 120.9, 116.7, 114.2, 38.0, 33.8, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 25.6, 24.5; IR (Film) 3282, 3077, 2926, 2854, 1661, 1641, 1604, 1519, 1445, 1289, 993, 908,

762 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 299 ($[\text{M}^+]$ 6), 147 (3), 133 (35), 132 (100), 118 (4), 55 (8), 41 (9); HR-MS *ber.* 299.2249; *gef.* 299.2249.

(E)-8,9,10,11,12,13,14,15-Octahydro-7H-6-oxa-benzocyclopentadecen-5-on (84)

Gemäß der AAV I wird **82** (56 mg, 0.186 mmol) unter Verwendung von **46** (8 mg, 0.009 mmol, 5 Mol-%) umgesetzt. Durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1) wird **84** (37 mg, 73 %) als farbloses Öl erhalten.



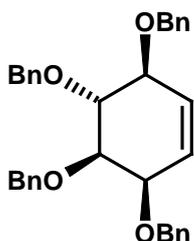
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.67 (dd, 1H, $J = 7.5, 1.5$ Hz), 7.51 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.43 (td, 1H, $J = 7.7, 1.5$ Hz), 7.23 (td, 1H, $J = 7.5, 1.5$ Hz), 6.93 (d, 1H, $J = 15.8$ Hz), 6.02 (dt, 1H, $J = 15.8, 7.9$ Hz), 4.37 (t, 2H, $J = 5.3$ Hz), 2.40-2.22 (m, 2H), 1.80-1.60 (m, 2H), 1.60-1.20 (m, 12H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 169.2, 138.0, 134.8, 131.3, 130.7, 129.7, 129.2, 127.3, 126.6, 65.1, 31.3, 29.0, 27.8, 27.2, 26.1, 25.4,

24.9, 24.2; IR (Film) 3062, 2929, 2855, 1711, 1644, 1455, 1447, 1290, 1257, 1125, 1067, 967, 749, 709 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 272 ($[\text{M}^+]$ 100), 254 (5), 201 (7), 184 (11), 169 (14), 144 (88), 129 (63), 115 (82), 95 (42), 91 (25), 81 (47), 67 (35), 55 (49), 41 (69); HR-MS *ber.* 272.1776; *gef.* 272.1775; $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (272.39) *ber.*: C, 79.37; H, 8.88; *gef.*: C, 79.48; H 8.73.

4.4.7 Formale Totalsynthese der Conduritole A, E und F

(3R,4R,5R,6S)-3,4,5,6-Tetra(benzyloxy)-cyclohexen (92)

46 (5 mg, 0.006 mmol, 5 Mol-%) und **98** (61 mg, 0.114 mmol) werden in Toluol (11 mL) 2 h bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und durch Säulenchromatographie des Rückstandes (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1) wird **92** (51 mg, 89 %) als farbloses Öl erhalten.

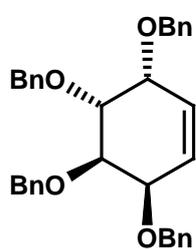


$[\alpha]_{\text{D}} = -17.8^\circ$ ($c = 1.05, \text{CHCl}_3$); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.35 (m, 20H), 5.88 (m, 2H), 5.00-4.65 (m, 8H), 4.16-4.04 (m, 3H), 3.57 (dd, 1H, $J = 9.5, 3.5$ Hz); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 139.6, 139.4, 139.2, 131.1, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 127.8, 127.7, 126.6, 80.5, 80.3, 80.2, 75.2, 72.9, 72.5, 72.4, 72.1; IR (KBr) 3087, 3062, 3031, 2917, 2865, 1604, 1585, 1496, 1453, 1388, 1365, 1338, 1308, 1261, 1207, 1163, 1123, 1091, 1073, 1027, 911, 734, 697 cm^{-1} ; MS (EI) m/z

(relative Intensität) 415 ($[(\text{M}-\text{Bn})^+]$ 2), 292 (11), 266 (9), 201 (7), 91 (100); HR-MS *ber.* 507.2535; *gef.* 507.2540.

(3R,4R,5R,6R)-3,4,5,6-Tetra(benzyloxy)-cyclohexen (100)

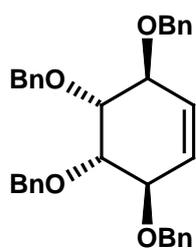
Gemäß der AAV I wird **99** (14 mg, 0.026 mmol) umgesetzt. Durch Reinigung mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1→30:1) wird **100** (12 mg, 90 %) als farbloses Öl erhalten.



$[\alpha]_D = -111.5^\circ$ ($c = 1.2$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.31 (m, 20H), 5.84 (s, 2H), 4.75-4.58 (m, 8H), 4.29 (m, 2H), 4.06 (d, 2H, $J = 2.5$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 139.4, 139.3, 128.6, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 127.8, 76.7, 74.1, 73.6, 72.0; IR (KBr) 3087, 3062, 3030, 2864, 1469, 1453, 1202, 1088, 1073, 1027, 952, 910, 735, 697 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 415 ($[(\text{M}-\text{Bn})^+]$ 1), 266 (16), 91 (100); HR-MS *ber.* 507.2535; *gef.* 507.2537.

(3S*,4R*,5S*,6R*)-3,4,5,6-Tetra(benzyloxy)-cyclohexen (102)

Gemäß der AAV I wird **101** (34.5 mg, 0.065 mmol) umgesetzt. Durch Reinigung mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1) wird **102** (27.9 mg, 85 %) als farbloses Öl erhalten.

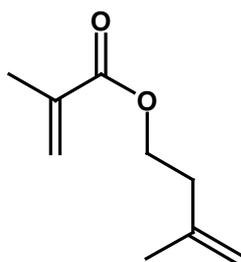


$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.33 (m, 20H), 5.88 (m, 2H), 5.86 (d, 2H $J = 1.4$ Hz), 4.67 (s, 4H), 4.61 (s, 4H), 4.17 (d, 2H, $J = 5.1$ Hz), 3.91 (d, 2H, $J = 5.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 139.2, 128.7, 128.6, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 77.8, 75.9, 73.0, 72.2; IR (KBr) 3086, 3062, 3030, 2867, 1605, 1585, 1469, 1453, 1385, 1329, 1304, 1247, 1206, 1117, 1132, 1097, 1061, 1040, 1027, 911, 863, 805, 736, 696, 604 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 415 ($[(\text{M}-\text{Bn})^+]$ 1), 266 (18), 91 (100);

HR-MS *ber.* 507.2535; *gef.* 507.2539.

4.4.7 Weitere Umsetzungen**2-Methyl-acrylsäure-3-methyl-but-3-enylester (109)**

3-Methyl-but-3-en-1-ol (5.19 g, 60.3 mmol), DCC (12.5 g, 60.6 mmol) und 2 Spatelspitzen DMAP werden in CH_2Cl_2 (200 mL) vorgelegt und mit Methacrylsäure (5.18 g, 60.2 mmol) versetzt. Die Suspension wird bei RT über Nacht gerührt und daraufhin zweimal über Celite[®] filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und **109** (5.54 g, 60 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1→20:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.

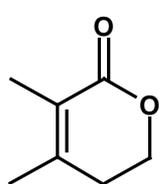


$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 6.06 (dt, 1H, $J = 1.5, 1.2$ Hz), 5.54 (dt 1H, $J = 1.5, 1.2$ Hz), 4.81 (m, 1H), 4.76 (m, 1H), 4.24 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 2.39 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 1.92 (dd, 3H $J = 1.2, 1.2$ Hz), 1.77 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 167.2, 142.2, 136.8, 124.9, 112.0, 62.9, 36.8, 22.3, 18.1; IR (Film) 3078, 2969, 2930, 1721, 1651, 1639, 1453, 1376, 1322, 1298, 1164, 940, 893, 815 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 154 ($[\text{M}^+]$ <1), 109 (3), 108

(3), 87 (2), 81 (2), 68 (100), 53 (8); HR-MS ($[\text{M}^+ + 1]$) *ber.* 155.1072; *gef.* 155.1071.

3,4-Dimethyl-5,6-dihydro-pyran-2-on (110)

109 (51.5 mg, 0.334 mmol) und **46** (14.5 mg, 0.017 mmol, 5 Mol-%) werden in Toluol (7 mL) 17 h bei RFT gerührt. Nach dieser Reaktionszeit werden mittels NMR-Analytik 70 % Produkt detektiert. Die analytischen Daten, die mittels NMR-Spektroskopie erhalten werden, werden aus der Reaktionsmischung zugeordnet und sind im Einklang mit den publizierten Werten^[243].



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 4.26 (t, 2H, $J = 6$ Hz), 2.39 (t, 2H, $J = 6$ Hz), 1.93 (s, 3H), 1.85 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 165.7, 149.6, 122.2, 65.3, 30.6, 20.0, 12.3; MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 126 ([M⁺] 100), 111 (24), 108 (6), 96 (22), 83 (9), 81 (23), 79 (20), 55 (12), 53 (35), 43 (21), 41 (38), 39 (40).

1,1-Dimethyl-2,5-dihydro-1H-silol (112)

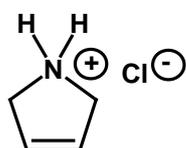
Bisallyl-dimethyl-silan (58 mg, 0.41 mmol) und **46** (17 mg, 0.02 mmol, 5 Mol-%) werden 15 h bei 80 °C in Toluol (10 mL) gerührt. Mittels GC/MS-Kopplung werden 10 % Bisallyl-dimethyl-silan und 37 % **112** detektiert.



MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 112 ([M⁺] 35), 97 (100), 95 (18), 85 (4), 71 (9), 59 (11), 58 (23), 43 (28), 29 (6). Das Fragmentierungsmuster der Verbindung ist identisch mit dem der Eichsubstanz.

2,5-Dihydro-1H-pyrrol-hydrochlorid (114)

a) Bisallyl-aminhydrochlorid (56 mg, 0.42 mmol) und **2a** (17.5 mg, 0.021 mmol, 5 Mol-%) werden 39 h bei 40 °C in CH₂Cl₂ (5 mL) gerührt. Mittels NMR-Spektroskopie wird ein Verhältnis von Produkt zu Substrat von 1.12 festgestellt. ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 9.72 (br, 2H), 5.81 (s, 2H), 4.00 (s, 4H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 125.0, 53.0.



b) Bisallyl-aminhydrochlorid (50 mg, 0.38 mmol) und **46** (16.0 mg, 0.019 mmol, 5 Mol-%) werden 39 h bei 40 °C in CH₂Cl₂ (5 mL) gerührt. Mittels NMR-Spektroskopie wird ein Verhältnis von Produkt zu Substrat von 0.24 festgestellt.

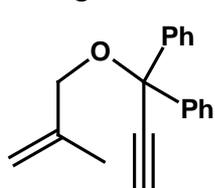
4.4.8 Enin-Cycloisomerisierung

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Propargylethern (AAV III)

NaH (29 mmol bzw. 58 mmol im Fall der Diole) wird in DMF (50 mL) suspendiert und bei 0 °C innerhalb von 15 min tropfenweise mit einer Lösung des Propargylalkohols (32 mmol) in DMF (15 mL) versetzt. Zu der auf RT erwärmten Suspension wird hieraufhin das Halogenid (30.0 mmol bzw. 60 mmol im Fall der Diole) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 6-16 h bei RT gerührt und anschließend mit H₂O (15 mL) versetzt. Die durch dreimalige Extraktion mit Et₂O erhaltenen organischen Phasen werden dreimal mit H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O) wird der Propargylether erhalten.

[1-(2-Methyl-allyloxy)-1-phenyl-prop-2-ynyl]-benzol (**121**)

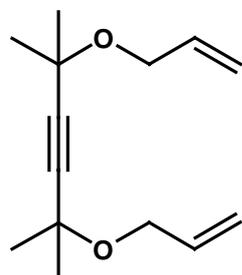
Gemäß der AAV III wird 1,1-Diphenyl-prop-2-in-1-ol (2.96 g, 14.2 mmol) mit Methallylchlorid (1.70 mL, 17.3 mmol) umgesetzt und **121** (2.86 g, 77 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 7.71-7.65 (m, 4H), 7.45-7.30 (m, 6H), 5.20 (d, 1H, *J* = 0.9 Hz), 4.99 (d, 1H, *J* = 0.9 Hz), 4.02 (s, 2H), 2.96 (s, 1H), 1.87 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ 143.2, 142.2, 128.1, 127.6, 126.5, 111.2, 83.2, 79.9, 77.6, 68.4, 19.9; IR (Film) 3285, 3061, 2973, 2916, 2857, 2111, 1655, 1597, 1490, 1449, 1375, 1050, 903, 770, 753, 699 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 262 ([M⁺] 1), 247 (13), 204 (9), 191 (100), 165 (16), 118 (6), 105 (33), 55 (15); C₁₉H₁₈O (262.35) *ber.*: C, 86.99; H, 6.92; *gef.*: C, 86.78; H 7.05.

2,5-Bis-allyloxy-2,5-dimethyl-hex-3-in (**132**)

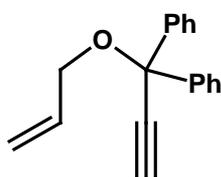
Gemäß der AAV III wird 2,5-Dimethyl-hex-3-in-2,5-diol (2.05 g, 14.4 mmol) mit Allylbromid (3.6 mL, 41.6 mmol) umgesetzt und **132** (2.99 g, 93 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.94 (ddt, 2H, *J* = 17.2, 10.4, 5.5 Hz), 5.28 (dm, 2H, *J* = 17.2 Hz), 5.14 (dm, 2H, *J* = 10.4 Hz), 4.09-4.06 (m, 4H), 1.47 (s, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ 135.5, 116.3, 86.2, 70.3, 65.5, 29.0; IR (Film) 3081, 2984, 2935, 2859, 1647, 1466, 1379, 1362, 1263, 1161, 1065, 1030, 994, 920, 895 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 221 (<0.1), 207 (6), 177 (1), 165 (5), 149 (13), 123 (19), 121 (15), 109 (29), 108 (25), 93 (29), 91 (27), 81 (30), 67 (16), 55 (15), 53 (10), 43 (100), 41 (94); HR-MS *ber.* 223.1698 (M+H); *gef.* 223.1698; C₁₄H₂₂O₂ (222.33) *ber.*: C, 75.63; H, 9.97; *gef.*: C, 75.76; H 10.05.

(1-Allyloxy-1-phenyl-prop-2-ynyl)-benzol (150)

Gemäß der AAV III wird 1,1-Diphenyl-prop-2-in-1-ol (6.69 g, 32.1 mmol) mit Allylbromid (2.60 mL, 30.0 mmol) umgesetzt und **150** (6.16 g, 85 %) als gelbes Öl erhalten.

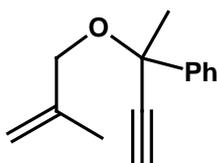


$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.58-7.55 (m, 4H), 7.32-7.21 (m, 6H), 5.99 (m, 1H), 5.36 (dm, 1H, $J = 17.3$ Hz), 5.16 (dm, 1H, $J = 10.4$ Hz), 4.03-4.01 (m, 2H), 2.90 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 143.5, 135.0, 128.5, 128.0, 126.7, 116.2, 83.4, 80.3, 77.9, 65.1; IR (Film) 3284, 3085, 3061, 3026, 2111, 1647, 1598, 1489, 1449, 1057, 995, 922, 770, 699 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 248 ($[\text{M}^+]$ 6), 233 (2), 208 (2), 191 (100), 171 (20), 165 (19), 105 (45), 77 (15), 53 (17), 41 (19); HR-MS *ber.* 248.1201; *gef.* 248.1207.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[244]

[1-Methyl-1-(2-methyl-allyloxy)-prop-2-ynyl]-benzol (151)

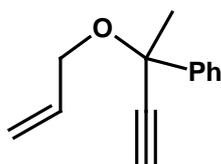
Gemäß der AAV III wird 2-Phenyl-but-3-in-2-ol (3.94 g, 27.0 mmol) mit Methallylchlorid (2.59 g, 28.6 mmol) umgesetzt und **151** (2.89 g, 60 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.70-7.60 (m, 2H), 7.38-7.28 (m, 3H), 5.00 (s, 1H), 4.84 (s, 1H), 3.99 (d, 1H, $J = 11.9$ Hz), 3.56 (d, 1H, $J = 11.9$ Hz), 2.76 (s, 1H), 1.73 (s, 3H), 1.71 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 143.1, 143.0, 128.6, 128.2, 126.2, 111.2, 84.3, 76.1, 75.8, 69.0, 32.9, 19.9; IR (Film) 3301, 3078, 2989, 2933, 2858, 2113, 1657, 1601, 1489, 1447, 1097, 899, 765, 701 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 200 ($[\text{M}^+]$ 0.3), 185 (16), 157 (6), 142 (11), 129 (100), 115 (8), 105 (22), 91 (2), 77 (10), 55 (17), 51 (10); $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200.28) *ber.*: C, 83.96; H, 8.05; *gef.*: C, 84.06; H 7.99.

(1-Allyloxy-1-methyl-prop-2-ynyl)-benzol (289)

Gemäß der AAV III wird 2-Phenyl-but-3-in-2-ol (4.69 g, 32.1 mmol) mit Allylbromid (2.6 mL, 30.0 mmol) umgesetzt und **289** (3.81 g, 64 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

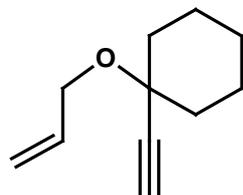


$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ = 7.62 (m, 2H), 7.32 (m, 3H), 5.93 (m, 1H), 5.28 (dm, 1H, $J = 17.2$ Hz), 5.13 (dm, 1H, $J = 10.3$ Hz), 4.12 (m, 1H), 3.67 (m, 1H), 2.70 (s, 1H), 1.76 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 142.5, 134.8, 128.3, 127.8, 125.8, 116.4, 83.9, 75.9, 75.4, 66.2, 32.9; IR (Film) 3299, 3083, 3063, 3026, 2989, 2933, 2862, 2113, 1647, 1601, 1489, 1447, 1225, 1094, 994, 921, 765, 701, 660 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 186 ($[\text{M}^+]$ 0.2), 171 (58), 143 (5), 129 (100), 115 (11), 105 (44), 102 (7), 77 (17), 51 (21), 43 (13), 41 (26).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[244]

1-Allyloxy-1-ethinyl-cyclohexan (290)

Gemäß der AAV III wird 2-Cyclohexyl-but-3-in-2-ol (4.27 g, 34.4 mmol) mit Allylbromid (2.80 mL, 32.3 mmol) umgesetzt und **290** (3.49 g, 69 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



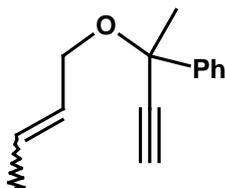
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.97 (m, 1H), 5.33 (dm, 1H, $J = 17.2$ Hz), 5.27 (dm, 1H, $J = 10.4$ Hz), 4.13-4.11 (m, 2H), 2.44 (s, 1H), 2.00-1.80 (m, 2H), 1.75-1.40 (m, 7H), 1.35-1.10 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 135.5, 116.2, 85.2, 73.7, 73.6, 64.5, 37.2, 25.4, 22.7; IR (Film) 3305, 3080, 2937, 2859, 2103, 1647, 1450, 1150, 1082, 996, 920, 653, 630 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative

Intensität) 64 ($[\text{M}^+]$ 0.1), 149 (9), 135 (6), 121 (42), 108 (26), 107 (48), 95 (13), 93 (28), 91 (36), 79 (79), 67 (39), 55 (100), 53 (53), 41 (76), 39 (44); HR-MS *ber.* 165.1279; *gef.* 165.1279.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[244]

(E/Z)-(1-But-2-enyloxy-1-methyl-prop-2-iny)-benzol (291)

Gemäß der AAV III wird 2-Phenyl-but-3-in-2-ol (3.09 g, 25.3 mmol) mit *cis/trans*-2-Butenbromid (85%ige Reinheit, 3.70 g, 27.4 mmol) umgesetzt und **291** (3.21 g, 68 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

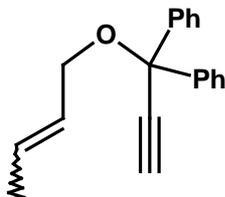


^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ 7.75-7.60 (m, 2H), 7.50-7.20 (m, 3H), 5.90-5.55 (m, 2H), 4.35-4.00 (m, 1H), 3.85-3.50 (m, 1H), 2.79 (s, 1H, I), 2.77 (s, 1H, Isomer II), 1.81 (s, 3H), 1.75 (d, 3H, $J = 4.9$ Hz, Isomer I), 1.63 (d, 3H, $J = 5.1$ Hz, Isomer II); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ 142.5, 129.2, 128.2, 127.7, 127.5, 126.7, 125.8, 84.0, 75.8, 75.7, 75.4, 75.3, 65.9, 60.6, 33.0, 17.8, 13.1; IR (Film) 3299, 3061, 3023, 2989,

2934, 2860, 2112, 1677, 1600, 1489, 1447, 1377, 1094, 966, 764, 701, 658 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 200 ($[\text{M}^+]$ 0.3), 199 (2), 185 (10), 157 (7), 129 (100), 115 (10), 102 (6), 91 (2), 77 (12), 63 (3), 55 (23); $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200.28) *ber.*: C, 83.96; H, 8.05; *gef.*: C, 84.10; H 8.11.

(E/Z)-(1-But-2-enyloxy-1-phenyl-prop-2-iny)-benzol (292)

Gemäß der AAV III wird 1,1-Diphenyl-prop-2-in-1-ol (2.96 g, 14.2 mmol) mit *cis/trans*-2-Butenbromid (85%ige Reinheit, 2.97 g, 18.7 mmol) umgesetzt und **292** (2.44 g, 65 %, Isomerenverhältnis 4/1) als farblose Flüssigkeit erhalten.

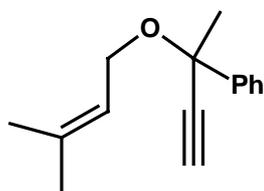


^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ 7.65-7.60 (m, 4H), 7.41-7.25 (m, 6H), 5.90-5.60 (m, 2H), 4.15 (dm, 2H, $J = 5.1$ Hz, Isomer I), 4.03 (dm, 2H, $J = 4.9$ Hz, Isomer II), 2.95 (s, 1H, Isomer I), 2.93 (s, 1H, Isomer II), 1.77 (d, 3H, $J = 4.9$ Hz, Isomer II), 1.64 (d, 3H, $J = 5.1$ Hz, Isomer I); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz) δ 143.2, 128.6, 128.1, 127.6, 127.5, 126.8, 126.6, 83.4, 79.9, 77.5, 65.8, 60.7, 17.8, 13.2; IR (Film) 3284, 3060,

3024, 2964, 2938, 2916, 2862, 2111, 1676, 1598, 1490, 1449, 1377, 1190, 1047, 966, 752, 699 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 262 ($[\text{M}^+]$ 2), 261 (4), 247 (4), 233 (4), 191 (100), 165 (19), 131 (21), 105 (18), 77 (10), 55 (18); $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$ (262.35) *ber.*: C, 86.99; H, 6.92; *gef.*: C, 87.11; H 6.86.

[1-(2-Methyl)-but-2-enyloxy-1-methyl-prop-2-ynyl]-benzol (293)

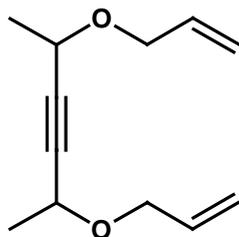
Gemäß der AAV III wird 2-Phenyl-but-3-in-2-ol (1.79 g, 12.2 mmol) mit 3-Methyl-2-buten-1-bromid (1.96 g, 13.2 mmol) umgesetzt und **293** (1.76 g, 69 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) δ 7.75-7.65 (m, 2H), 7.50-7.30 (m, 3H), 5.45 (tm, 1H, $J = 7.1$ Hz), 4.18 (dd, 1H, $J = 10.4, 7.1$ Hz), 3.68 (dd, 1H, $J = 10.4, 7.1$ Hz), 2.79 (s, 1H), 1.82 (s, 3H), 1.79 (s, 3H), 1.65 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz) δ 142.5, 137.0, 128.2, 127.7, 125.8, 120.8, 84.9, 75.5, 75.3, 61.7, 33.0, 25.8, 17.9; IR (Film) 3299, 3061, 2987, 2931, 2863, 2112, 1677, 1600, 1489, 1447, 1382, 1094, 764, 701, 656 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 214 ($[\text{M}^+]$ 0.2), 199 (13), 184 (4), 169 (5), 157 (3), 129 (100), 115 (13), 105 (8), 77 (9), 69 (19), 51 (11), 41 (19); $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ (214.31) *ber.*: C, 84.07; H, 8.47; *gef.*: C, 83.89; H 8.55.

2,5-Bis-allyloxy-hex-3-in (294)

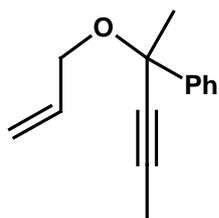
Gemäß der AAV III wird Hex-3-in-2,5-diol (1.46 g, 12.8 mmol) mit Allylbromid (3.2 mL, 37.0 mmol) umgesetzt und **294** (1.94 g, 78 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.92 (ddt, 1H, $J = 17.2, 10.3, 6.0$ Hz), 5.30 (dm, 2H, $J = 17.2$ Hz), 5.19 (dm, 2H, $J = 10.3$ Hz), 4.23 (q, 2H, $J = 6.6$ Hz), 4.00-3.92 (m, 4H), 1.44 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz) δ 134.5, 117.3, 84.8, 69.5, 64.5, 22.2; IR (Film) 3081, 2987, 2936, 2859, 1648, 1450, 1372, 1325, 1171, 1105, 1082, 995, 924 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 193 (<0.1), 149 (1), 135 (3), 123 (6), 93 (11), 91 (16), 79 (28), 67 (15), 53 (11), 43 (83), 41 (100); HR-MS *ber.* 195.1385 (M+H); *gef.* 195.1385; $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.27) *ber.*: C, 74.19; H, 9.34; *gef.*: C, 74.04; H 9.30.

(1-Allyloxy-1-methyl-but-2-ynyl)-benzol (295)

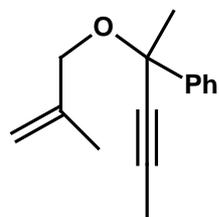
Eine Lösung von Diisopropylamin (0.7 mL, 4.98 mmol) in THF (15 mL) wird bei -80 °C tropfenweise mit *n*-Butyllithium (1.6 molare Lösung in *n*-Hexan, 2.4 mL, 3.84 mmol) versetzt und 5 min bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Lösung 20 min bei 0 °C gerührt worden ist, wird diese bei 0 °C zu einer Lösung von **289** (524 mg, 2.81 mmol) und HMPA (0.9 mL, 5.17 mmol) in THF (10 mL) gegeben. Die grün-schwarze Lösung wird 75 min gerührt und daraufhin mit Methyljodid (1 mL, 16 mmol) versetzt. Die orangegefärbte Lösung wird 2 h bei RT gerührt und hieraufhin mit ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) versetzt. Nachdem Et_2O (15 mL) zugesetzt worden ist, wird viermal mit H_2O (je 15 mL) gewaschen. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Et_2O (je 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Durch abschließende Säulenchromatographie (*n*-Pentan/ Et_2O 50:1) wird **295** (470 mg, 84 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.60-7.59 (m, 2H), 7.37-7.24 (m, 3H), 5.93 (ddt, 1H, $J = 17.3, 10.5, 6$ Hz), 5.27 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.7$ Hz), 5.12 (dd, 1H, $J = 10.5, 1.7$ Hz), 4.10 (dd, 1H, $J = 12.2, 6$ Hz), 3.64 (dd, 1H, $J = 12.2, 6$ Hz), 1.97 (s, 3H), 1.71 (s, 3H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 143.7, 135.2, 128.2, 127.6, 126.0, 116.2, 83.4, 79.5, 76.1, 66.0, 33.1, 3.6; IR (Film) 3083, 3062, 3025, 2986, 2920, 2857, 2246, 1647, 1601, 1488, 1447, 1235, 1095, 1082, 994, 920, 765, 701 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 200 ($[\text{M}^+]$ 0.6), 199 (1), 185 (100), 170 (9), 143 (98), 128 (41), 115 (17), 105 (71), 91 (7), 77 (18), 67 (31), 51 (10), 43 (28); HR-MS *ber.* 201.1279 (M+H); *gef.* 201.1280.

[1-(2-Methyl-allyloxy)-1-methyl-but-2-ynyl]-benzol (296)

Eine Lösung von Diisopropylamin (0.6 mL, 4.6 mmol) in THF (15 mL) wird bei -80 °C tropfenweise mit *n*-Butyllithium (1.6 molare Lösung in *n*-Hexan, 2.4 mL, 3.8 mmol) versetzt und 5 min bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Lösung 20 min bei 0 °C gerührt worden ist, wird diese bei 0 °C zu einer Lösung von **151** (597 mg, 2.9 mmol) und HMPA (0.9 mL, 5.2 mmol) in THF (15 mL) gegeben. Die grün-schwarze Lösung wird 1 h gerührt und daraufhin mit Methyljodid (1.0 mL, 16 mmol) versetzt. Die orange-gefärbte Lösung wird 2.5 h bei RT gerührt und hieraufhin mit ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) versetzt. Nachdem Et_2O (15 mL) zugesetzt worden ist, wird viermal mit H_2O (je 25 mL) gewaschen. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Et_2O (20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Durch abschließende Säulenchromatographie (*n*-Pentan/ Et_2O 100:1) wird **296** (454 mg, 73 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

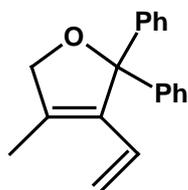


^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ 7.80-7.60 (m, 2H), 7.45-7.20 (m, 3H), 5.11 (m, 1H), 4.93 (m, 1H), 4.08 (d, 1H, $J = 12.1$ Hz), 3.60 (d, 1H, $J = 12.1$ Hz), 2.04 (s, 3H), 1.81 (s, 3H), 1.80 (s, 3H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 144.0, 143.1, 128.2, 127.6, 126.1, 110.6, 83.6, 79.5, 76.0, 68.4, 32.8, 19.7, 3.4; IR (Film) 3062, 3027, 2986, 2920, 2855, 2246, 1657, 1601, 1489, 1447, 1238, 1194, 1097, 1028, 898, 764, 701 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 214 ($[\text{M}^+]$ 0.2), 213 (1), 199 (24), 184 (11), 143 (100), 129 (15), 128 (32), 121 (16), 105 (48), 77 (13), 67 (10), 55 (15), 43 (16); HR-MS *ber.* 215.1436 (M+H); *gef.* 215.1436.

Enin-Cycloisomerisierung

4-Methyl-2,2-diphenyl-3-vinyl-2,5-dihydro-furan (122)

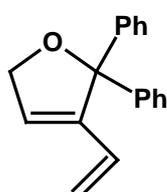
Eine Lösung des Substrates **121** (297 mg, 1.13 mmol) in Toluol (12 mL) wird mit **46** (10 mg, 0.01 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 32 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) wird **122** (125 mg, 42 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 7.50-7.15 (m, 10H), 6.31 (dd, 1H, *J* = 17.8, 11.5 Hz), 5.14 (d, 1H, *J* = 11.5 Hz), 5.02 (d, 1H, *J* = 17.8 Hz), 4.68 (s, 2H), 1.90 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ 143.9, 135.4, 135.2, 128.8, 128.0, 127.7, 127.3, 117.9, 96.1, 77.1, 11.1; IR (Film) 3085, 3058, 3024, 2980, 2936, 2913, 2855, 2827, 1653, 1600, 1490, 1446, 1378, 1057, 991, 907, 759, 700 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 262 ([M⁺] 22), 247 (5), 229 (8), 205 (14), 185 (100), 165 (10), 129 (11), 115 (12), 105 (45), 91 (23), 77 (35); HR-MS *ber.* 262.1358; *gef.* 262.1360.

(1-Phenyl-2-vinyl-cyclopent-2-enyl)-benzol (123)

Eine Lösung des Substrates **150** (233 mg, 0.94 mmol) in Toluol (12 mL) wird mit **46** (8 mg, 0.01 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 1 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) wird **123** (199 mg, 85 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

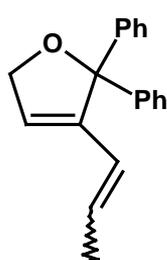


¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.35-7.22 (m, 10H), 6.23 (ddm, 1H, *J* = 17.8, 11.2 Hz), 6.16 (m, 1H), 5.31 (dm, 1H, *J* = 17.8 Hz), 5.09 (dm, 1H, *J* = 11.2 Hz), 4.77 (s, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 143.7, 143.3, 129.8, 127.9, 127.9, 127.4, 124.9, 117.5, 94.5, 73.2; IR (Film) 3084, 2977, 2945, 2838, 1642, 1597, 1490, 1446, 1064, 990, 912, 758, 699 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 248 ([M⁺] 38), 230 (9), 205 (16), 171 (100), 143 (13), 128 (24), 115 (19), 105 (44), 91 (30), 77 (32); HR-MS *ber.* 248.1201; *gef.* 248.1106.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[244]

(*E/Z*)-2,2-Diphenyl-3-propenyl-2,5-dihydro-furan (124)

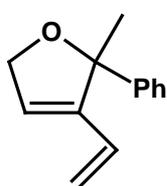
Eine Lösung des Substrates **292** (296 mg, 1.13 mmol) in Toluol (10 mL) wird mit **46** (10 mg, 0.01 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 0.5 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) wird **124** (248 mg, 84 %, Isomerenverhältnis 3/1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 7.50-7.30 (m, 10H), 6.13 (s, 1H), 6.00-5.74 (m, 2H), 4.97 (s, 2H, Isomer II), 4.85 (s, 2H, Isomer I), 1.92 (d, 3H, *J* = 5.7 Hz, Isomer II), 1.77 (d, 3H, *J* = 4.2 Hz, Isomer I); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ 144.1, 143.8, 142.8, 140.3, 129.8, 129.3, 127.8, 127.6, 127.2, 125.0, 123.8, 122.4, 122.2, 95.6, 94.6, 74.0, 73.2, 18.7, 15.4; IR (Film) 3083, 3058, 3025, 2935, 2911, 2876, 2838, 1647, 1598, 1490, 1446, 1377, 1063, 965, 758, 700 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 262 ([M⁺] 72), 244 (16), 229 (34), 185 (100), 165 (18), 129 (18), 105 (79), 91 (40), 77 (50).

(1-Methyl-2-vinyl-cyclopent-2-enyl)-benzol (125)

Eine Lösung des Substrates **289** (266 mg, 1.43 mmol) in Toluol (10 mL) wird mit **46** (12 mg, 0.01 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 15 min bei 80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) wird **125** (212 mg, 80 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

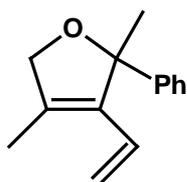


¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 7.40-7.24 (m, 5H), 6.22 (ddm, 1H, *J* = 17.9, 11.2 Hz), 6.00 (m, 1H), 5.07 (dm, 1H, *J* = 17.9 Hz), 5.00 (dm, 1H, *J* = 11.2 Hz), 4.73 (s, 2H), 1.76 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 145.3, 145.1, 129.5, 128.5, 127.7, 126.5, 124.9, 116.9, 90.0, 73.5, 24.5; IR (Film) 3087, 2977, 2838, 1645, 1593, 1493, 1446, 1069, 989, 912, 764, 698 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 186 ([M⁺] 10), 171 (100), 153 (8), 143 (35), 128 (31), 115 (17), 109 (14), 105 (7), 91 (7), 77 (20), 51 (13), 43 (18).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[244]

2,4-Dimethyl-2-phenyl-3-vinyl-2,5-dihydro-furan (126)

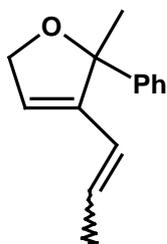
Eine Lösung des Substrates **151** (217 mg, 1.08 mmol) in Toluol (12 mL) wird mit **46** (9 mg, 0.01 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 1.5 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) wird **126** (145 mg, 67 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 7.55-7.25 (m, 5H), 6.39 (ddm, 1H, *J* = 17.4, 11.5 Hz), 5.11 (dm, 1H, *J* = 11.5 Hz), 5.05 (dm, 1H, *J* = 17.4 Hz), 4.76-4.74 (m, 2H), 1.93 (s, 3H), 1.89 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ 145.7, 136.8, 134.4, 128.4, 127.8, 127.5, 126.6, 116.1, 91.6, 77.4, 24.4, 10.7; IR (Film) 3088, 3059, 3026, 2978, 2933, 2856, 2827, 1658, 1601, 1494, 1446, 1037, 990, 909, 764, 698 cm⁻¹; MS (GC/MS) *m/z* (relative Intensität) 200 ([M⁺] 5), 185 (100), 167 (6), 157 (9), 143 (30), 129 (22), 115 (12), 105 (18), 91 (13), 77 (26), 43 (45); HR-MS *ber.* 200.1201; *gef.* 200.1205.

(*E/Z*)-2-Methyl-2-phenyl-3-propenyl-2,5-dihydro-furan (127)

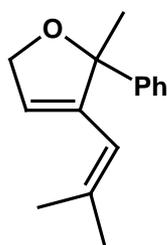
Eine Lösung des Substrates **291** (257 mg, 1.28 mmol) in Toluol (8 mL) wird mit **46** (11 mg, 0.01 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 2.5 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) wird **127** (143 mg, 56 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 7.50-7.20 (m, 5H), 6.05-5.55 (m, 3H), 4.86-4.80 (m, 2H), 1.74 (s, 3H), 1.60 (dd, 3H, *J* = 6.5, 0.7 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ 145.1, 144.5, 144.3, 142.2, 130.3, 128.7, 128.1, 128.0, 127.3, 127.1, 126.0, 125.6, 123.0, 122.2, 121.2, 121.1, 91.2, 89.7, 74.0, 73.1, 24.9, 24.4, 18.7, 15.2; IR (Film) 3086, 3059, 2977, 2932, 2850, 1650, 1601, 1494, 1446, 1370, 1066, 965, 762, 699 cm⁻¹; MS (GC/MS) *m/z* (relative Intensität) 200 ([M⁺] 15), 185 (90), 157 (100), 79 (95).

2-Methyl-2-phenyl-3-(2-methyl-prop-2-enyl)-2,5-dihydro-furan (128)

Eine Lösung des Substrates **293** (213 mg, 0.99 mmol) in Toluol (8 mL) wird mit **46** (9 mg, 0.01 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 2.5 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 20:1) wird **128** (165 mg, 77 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

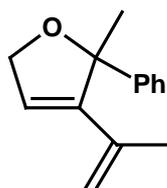


¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 7.55-7.10 (m, 5H), 5.71 (s, 1H), 5.32 (m, 1H), 4.85 (s, 2H), 1.80 (s, 3H), 1.77 (s, 3H), 1.67 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ 145.3, 143.1, 139.4, 128.0, 127.0, 125.7, 120.8, 116.4, 91.2, 74.0, 26.9, 25.0, 20.1; IR (Film) 3086, 2974, 2929, 2837, 1649, 1601, 1493, 1446, 1378, 1071, 763, 698 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 214 ([M⁺] 18), 199 (100), 181 (18), 171 (28), 157 (10), 157 (10), 143 (20), 129 (18), 115 (13), 105 (35), 91 (24), 79 (82), 51 (15), 43 (36); HR-MS

ber. 214.1358; *gef.* 214.1366.

3-Isopropenyl-2-methyl-2-phenyl-2,5-dihydro-furan (129)

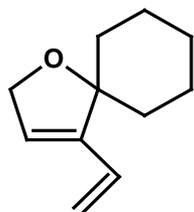
Eine Lösung des Substrates **295** (27 mg, 0.14 mmol) in Toluol (3 mL) wird mit **46** (3 mg, 4·10⁻⁴ mol, 3 Mol-%) versetzt und 15 min bei 80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) wird **129** (25 mg, 93 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 7.50-7.38 (m, 2H), 7.35-7.25 (m, 3H), 6.05 (s, 1H), 4.82 (s, 1H), 4.72 (s, 2H), 4.54 (s, 1H), 1.91 (s, 3H), 1.83 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 146.7, 145.3, 136.0, 128.4, 127.6, 126.7, 124.9, 115.2, 90.3, 73.1, 24.4, 22.5; IR (Film) 3087, 3060, 2976, 2836, 1635, 1495, 1447, 1371, 1251, 1237, 1073, 1044, 895, 764, 698 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 200 ([M⁺] 66), 185 (100), 167 (20), 157 (81), 143 (20), 142 (30), 141 (18), 129 (27), 128 (19), 115 (16), 105 (27), 79 (39), 77 (29), 51 (11), 43 (28); HR-MS *ber.* 200.1201; *gef.* 200.1202.

4-Vinyl-1-oxa-spiro[4.5]dec-3-en (131)

Eine Lösung des Substrates **290** (277 mg, 1.69 mmol) in Toluol (10 mL) wird mit **46** (14 mg, 0.02 mmol, 1 Mol-%) versetzt und 45 min bei 80 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) wird **131** (191 mg, 69 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

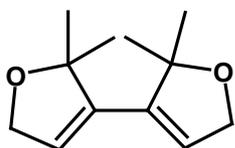


¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 6.16 (ddm, 1H, *J* = 17.7, 11.2 Hz), 5.79 (m, 1H), 5.41 (dm, 1H, *J* = 17.7 Hz), 5.10 (dm, 1H, *J* = 11.2 Hz), 4.55 (m, 2H), 1.80-1.50 (m, 9H), 1.30-1.00 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ 145.0, 129.0, 122.7, 115.7, 88.3, 71.2, 34.7, 25.3, 22.3; IR (Film) 3094, 2932, 2858, 1642, 1592, 1576, 1063, 989, 909; MS (GC/MS) *m/z* (relative Intensität) 164 ([M⁺] 34), 149 (8), 135 (8), 121 (100), 108 (20), 91 (24), 79 (38), 77 (28), 65 (14), 55 (32), 39 (24); HR-MS *ber.* 164.1201; *gef.* 164.1199.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[244]

2,2,2',2'-Tetramethyl-2,5,2',5'-tetrahydro-[3,3']bifuranyl (133)

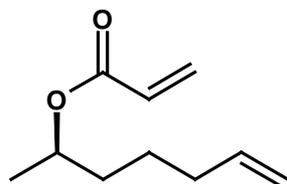
Eine Lösung des Substrates **132** (63 mg, 0.28 mmol) in Toluol (5 mL) wird mit **46** (12 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%) versetzt und 1 h bei 80 °C gerührt. Hieraufhin wird Ethylvinylether (0.1 mL) zugesetzt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Mittels Reinigung durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/MTBE 15:1) wird **133** (41 mg, 75 %) als farbloser Feststoff erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.76 (s, 2H), 4.57 (s, 4H), 1.39 (s, 12H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 139.3, 122.6, 88.8, 72.3, 27.4; IR (KBr) 3091, 1970, 1836, 1638, 1459, 1364, 1272, 1195, 1145, 1074, 806, 761 cm^{-1} ; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 194 ($[\text{M}^+]$ 27), 179 (100), 135 (31), 121 (26), 109 (11), 107 (13), 93 (26), 91 (20), 78 (29), 55 (11), 43 (84); HR-MS *ber.* 194.1307; *gef.* 194.1308.

4.4.10 Formale Synthese von (*R,R*)-(-)-Pyrenophorin (157)**Acrylsäure-(*R*)-1-methyl-hex-5-enylester (159)**

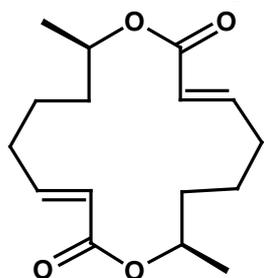
Acrylsäure (0.19 mL, 2.3 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird bei 0 °C langsam zu einer Lösung des Alkoholes **158** (0.24 g, 2.1 mmol) und Triethylamin (0.9 mL, 6.4 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) gegeben. Nachdem die Lösung 22 h gerührt worden ist, wird dreimal mit wässrige HCl- (1M, 15 mL) und ges. NaCl-Lsg. (15 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 50:1) gereinigt. **159** (0.27 g, 76 %) wird als farbloses Öl erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.35 (dd, 1H, $J = 17.3, 1.6$ Hz), 6.07 (dd, 1H, $J = 17.3, 10.4$ Hz), 5.83-5.68 (m, 2H), 5.03-4.89 (m, 3H), 2.08-1.98 (m, 2H), 1.68-1.32 (m, 4H), 1.24 (d, 3H, $J = 6.4$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 165.7, 138.7, 129.8, 129.2, 114.4, 71.0, 35.4, 33.6, 24.7, 19.8; IR (Film) 3078, 2978, 2937, 2864, 1723, 1639, 1620, 1406, 1296, 1198, 986, 966, 912 cm^{-1} ; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 168 ($[\text{M}^+]$ 0.01), 153 (0.1), 135 (0.1), 125 (0.5), 111 (1), 96 (11), 81 (17), 67 (7), 55 (100), 41 (13); HR-MS *ber.* 169.1229; *gef.* 169.1231.

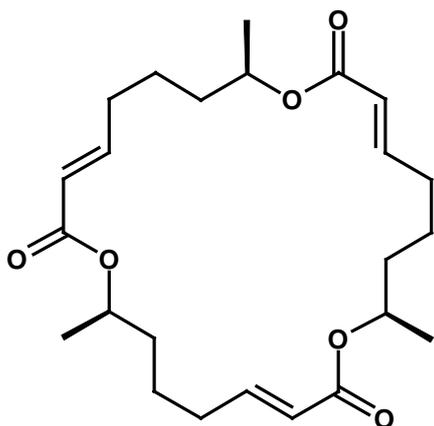
(3*E*,8*R*,11*E*,16*R*)-8,16-Dimethyl-1,9-dioxa-cyclohexadeca-3,11-dien-2,10-dion (160) und (3*E*,8*R*,11*E*,16*R*,19*E*,24*R*)-8,16,24-Trimethyl-1,9,17-trioxa-cyclotetracos-3,11,19-tiren-2,10,18-trion (161)

147 (36 mg, 0.04 mmol, 5 Mol-%) wird bei 40 °C zu **159** (132 mg, 0.79 mmol) in Toluol (400 mL) gegeben. Nach 50 min wird die Reaktion durch die Zugabe von Ethylvinylether (2 mL) abgebrochen. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1→20:1→10:1) werden **160** (30 mg, 27 %) und **161** (11 mg, 10 %) als farblose Öle erhalten.



160: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.91 (dtm, 2H, $J=15.8$, 7.9 Hz), 5.81 (dt, 2H, $J=15.8$, 1.6 Hz), 4.95 (m, 2H), 2.30-2.00 (m, 4H), 1.70-1.40 (m, 8H), 1.22 (d, 6H, $J=6.4$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 165.7, 148.3, 122.7, 70.1, 33.1, 30.7, 22.0, 18.9; IR (Film) 3048, 2976, 2938, 2870, 1719, 1654, 1455, 1269, 1198, 1172, 984, 869, 811 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 280 ($[\text{M}^+]$ 3), 262 (13), 140 (65), 122 (100), 95 (79), 81 (75), 68

(36), 55 (39), 43 (21); HR-MS *ber.* 281.1753; *gef.* 281.1752.



161: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 6.90 (dtm, 3H, $J=15.7$, 7.8 Hz), 5.78 (dt, 3H, $J=15.7$, 1.5 Hz), 4.94 (m, 3H), 2.30-2.00 (m, 6H), 1.70-1.40 (m, 12H), 1.16 (d, 9H, $J=6.6$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 166.0, 148.5, 121.8, 70.2, 35.9, 32.1, 24.3, 20.1; IR (Film) 3052, 2974, 2937, 2866, 1721, 1654, 1459, 1359, 1309, 1269, 1176, 1132, 1018, 806, 736 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 420 ($[\text{M}^+]$ 4), 402 (5), 280 (7), 141 (34), 122 (100), 95 (52), 81 (42), 68 (15), 55 (21); HR-MS *ber.* 421.2590; *gef.* 421.2590.

4.5 Reaktionen im überkritischen Kohlendioxid (AAV IV)

46 und das jeweilige Substrat werden räumlich getrennt voneinander in einem Edelstahl-Hochdruckreaktor ($V = 225 \text{ cm}^3$) mit Sichtfenster vorgelegt. Hieraufhin wird der Reaktor dreimal alternierend evakuiert und mit Argon befüllt. Mittels eines Kompressors wird dieser mit CO_2 ($\rho \approx 0.76 \text{ g/cm}^3$) beladen und das Reaktionsgemisch bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und 180 bar gerührt. Sofern mittels GC/MS-Kopplung kein weiterer Umsatz des Substrates festgestellt werden kann, wird der Reaktor langsam über eine Kühlfalle ($-78 \text{ }^\circ\text{C}$) entspannt. Die Kühlfalle und der Reaktor werden mit CH_2Cl_2 gespült und die vereinigten Waschlösungen eingengt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt.

3-Cyclopenten-1,1-dicarbonsäurediethylester (134)

Gemäß der AAV IV wird 2,2-Bisallyl-malonsäurediethylester (0.17 mL, 0.70 mmol) unter Verwendung von **46** (17 mg, 0.02 mmol, 3 Mol-%) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird mittels GC/MS-Kopplung quantitativer Umsatz festgestellt. **134** (127 mg, 85 %) wird als leicht bräunliches Öl erhalten.

1-Benzolsulfonyl-3,4-dimethyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (50)

Gemäß der AAV IV wird **168** (230 mg, 0.87 mmol) unter Verwendung von **46** (19 mg, 0.02 mmol, 3 Mol-%) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird mittels GC/MS-Kopplung quantitativer Umsatz festgestellt. **50** (171 mg, 83 %) wird als farbloser Feststoff erhalten.

3,4-Dimethyl-3-cyclopenten-1,1-dicarbonsäurediethylester (40)

Gemäß der AAV IV wird **39** (126 mg, 0.47 mmol) unter Verwendung von **46** (19 mg, 0.02 mmol, 5 Mol-%) umgesetzt. Mittels GC/MS-Kopplung werden nach 1 d bzw. nach 3 d 18 % bzw. 51 % des cyclisierten Produktes **40** detektiert.

(E/Z)-12-Methyl-oxacyclotetradec-11-en-2-on (71)

Gemäß der AAV IV wird **70** (164 mg, 0.65 mmol) unter Verwendung von **46** (28 mg, 0.03 mmol, 5 Mol-%) umgesetzt. Mittels GC/MS-Kopplung werden nach 3 d 51 % des cyclisierten Produktes **71** detektiert.

4-Methyl-2,2-diphenyl-3-vinyl-2,5-dihydro-furan (122)

Gemäß der AAV IV wird **121** (378 mg, 1.44 mmol) unter Verwendung von **46** (25 mg, 0.03 mmol, 2 Mol-%) umgesetzt. Mittels GC/MS-Kopplung werden nach 36 h 48 % des Substrates **121** und 46 % des cyclisierten Produktes **122** detektiert.

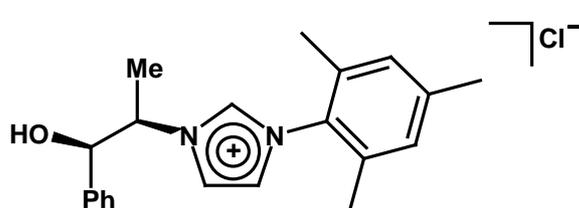
2,2,2',2'-Tetramethyl-2,5,2',5'-tetrahydro-[3,3']bifuranyl (133)

Gemäß der AAV IV wird **132** (130 mg, 0.59 mmol) unter Verwendung von **46** (24 mg, 0.03 mmol, 5 Mol-%) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 20 h wird mittels GC/MS-Kopplung quantitativer Umsatz festgestellt. **133** (71 mg, 62 %) wird als farbloser Feststoff erhalten.

4.6 Synthese der Imidazoliumsalze

1-((1*R*,2*R*)-2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumchlorid (**171**)

2,4,6-Trimethylaniliniumphosphat (aus Mesitylamin (3.44 g, 25 mmol) und Phosphorsäure dargestellt)^[198], Paraformaldehyd (0.76 g, 25 mmol) und Glyoxal (40 %ige, wäßrige Lösung, 2.9 mL, 25 mmol) werden in H₂O (50 mL) und Dioxan (50 mL) vorgelegt. Bei 100 °C wird eine Lösung von Norpseudoephedriniumhydrochlorid (4.69 g, 25 mmol) in H₂O (20 mL) und Dioxan (20 mL) tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung wird daraufhin 2 h bei 100 °C gerührt. Zu der auf RT abgekühlten Lösung wird ges. Na₂CO₃-Lösung (25 mL) gegeben. Nach dreimaligem Waschen mit MTBE (50 mL) wird das H₂O i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in CH₂Cl₂ (250 mL) aufgenommen und über Na₂SO₄ getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **171** (3.41 g, 38%) als leicht bräunlicher Feststoff erhalten. Durch Umkristallisieren (CH₂Cl₂/*n*-Hexan) werden Einkristalle von **171** (0.81 g, 9 %) erhalten.

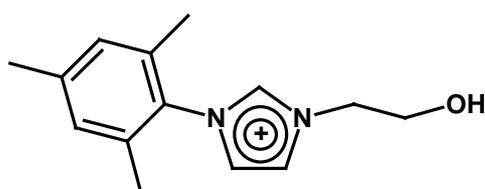


¹H NMR (d₆-DMSO, 300 MHz) δ 9.58 (br, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.40-7.15 (m, 6H), 6.95 (s, 2H), 6.45 (m, 1H), 5.04 (m, 1H), 4.83 (d, 1H, *J* = 5.4 Hz), 2.26 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.81 (s, 3H), 1.56 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz); ¹³C NMR (d₆-DMSO, 75 MHz) δ 141.1, 140.8,

137.5, 134.4, 134.2, 130.8, 129.3, 128.2, 127.6, 126.2, 122.6, 121.8, 74.8, 62.4, 20.6, 17.4, 17.0, 16.9; IR (KBr) 3179, 3110, 3064, 2966, 1609, 1545, 1447, 1326, 1204, 1161, 1064, 1008, 977, 884, 824, 754, 701, 652 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (relative Intensität) 677 [2M⁺-Cl], 321 [M⁺-Cl]; C₂₁H₂₅ClN₂O (356.89) *ber.*: C, 70.67; H, 7.06; N, 7.85; *gef.*: C, 70.13; H, 7.20; N, 7.88.

3-(2-Hydroxy-ethyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumbromid (**174**)

N-Mesityl-imidazol (**172**) (0.77 g, 4.12 mmol) und 2-Brom-ethanol (0.55 g, 4.40 mmol) werden in Toluol (15 mL) 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird MTBE (10 mL) zugegeben und die erhaltene Suspension dreimal mit H₂O (30 mL) extrahiert. Die wäßrige Phase wird daraufhin mit MTBE (30 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in CH₂Cl₂ (100 mL) aufgenommen und über Na₂SO₄ getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **174** (1.15 g, 90 %) als weißer Feststoff erhalten.



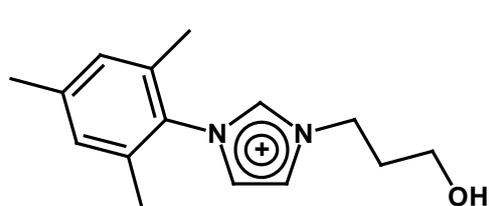
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 9.67 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.03 (s, 2H), 5.00-4.85 (br, 1H), 4.73 (t, 2H, *J* = 4.9 Hz), 3.96 (t, 2H, *J* = 4.7 Hz), 2.33 (s, 3H), 2.06 (s, 6H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 141.2, 137.5, 134.4,

130.7, 129.6, 123.9, 122.9, 59.8, 52.1, 20.8, 17.4; IR (KBr) 3282, 3128, 3059, 2949, 2920, 2872, 1607, 1565, 1546, 1486, 1446, 1206, 1159, 1071, 856, 668 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z*

(relative Intensität) 231 [M^+ -Br]; $C_{14}H_{19}BrN_2O$ (311.22) *ber.*: C, 54.03; H, 6.15; N, 9.00; *gef.*: C, 54.07; H, 6.14; N, 9.11.

3-(3-Hydroxy-propyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumbromid (175)

N-Mesityl-imidazol (172) (0.88 g, 4.71 mmol) und 3-Brom-propanol (0.65 g, 4.68 mmol) werden in THF (20 mL) 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird THF (30 mL) zugegeben und die erhaltene Suspension dreimal mit H_2O (50 mL) extrahiert. Die wäßrige Phase wird daraufhin mit Et_2O (25 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in CH_2Cl_2 (100 mL) aufgenommen und über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **175** (0.43 g, 28 %) als weißer Feststoff erhalten.

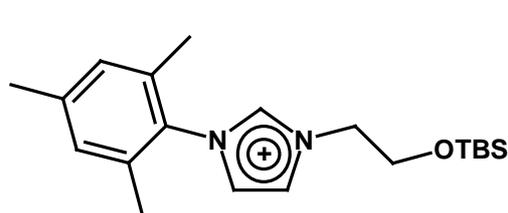


Br^- 1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 10.15 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.04 (s, 2H), 4.70 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz), 4.80-4.30 (br, 1H), 3.58 (t, 2H, $J = 5.3$ Hz), 2.35 (s, 3H), 2.20-2.00 (m, 2H), 2.08 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 141.3, 138.1,

134.4, 130.8, 129.7, 123.4, 123.3, 56.9, 47.3, 33.0, 20.8, 17.4; IR (KBr) 3321, 3061, 3010, 2943, 2861, 1562, 1542, 1485, 1208, 1163, 1079, 1066, 1008, 952, 866, 760 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z (relative Intensität) 245 [M^+ -Br]; $C_{15}H_{21}BrN_2O$ (325.25) *ber.*: C, 55.39; H, 6.51; N, 8.61; *gef.*: C, 55.19; H, 6.57; N, 8.65.

3-(2-tert-Butyl-dimethyl-silyloxy-ethyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumbromid (176)

N-Mesityl-imidazol (172) (0.78 g, 4.17 mmol) und (2-Brom-ethoxy)-*tert*-butyl-dimethylsilan (274) (1.00 g, 4.17 mmol) werden in Toluol (15 mL) 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Et_2O (30 mL) zugegeben und die erhaltene Suspension dreimal mit H_2O (50 mL) extrahiert. Die wäßrige Phase wird daraufhin mit Et_2O (50 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in CH_2Cl_2 (20 mL) aufgenommen und über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **176** (0.50 g, 28 %) als weißer Feststoff erhalten.

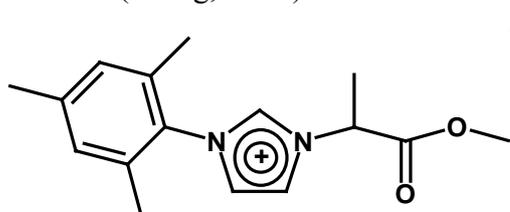


Br^- 1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 10.31 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.05 (s, 2H), 4.82 (t, 2H, $J = 4.7$ Hz), 4.09 (t, 2H, 4.7 Hz), 2.35 (s, 3H), 2.08 (s, 6H), 0.87 (s, 9H), 0.06 (s, 6H); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 141.3, 138.1, 134.4, 130.8,

129.7, 124.0, 122.4, 62.1, 52.5, 25.6, 20.8, 18.0, 17.4, -5.8; IR (KBr) 3034, 2955, 2927, 2855, 1609, 1566, 1547, 1487, 1471, 1447, 1385, 1362, 1259, 1203, 1164, 1110, 1067, 1036, 1007, 937, 829, 812, 780, 731, 668, 640 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z (relative Intensität) 345.2 [M^+ -Br]; $C_{20}H_{33}BrN_2OSi$ (425.48) *ber.*: C, 56.46; H, 7.82; N, 6.58; *gef.*: C, 57.23; H, 8.06; N, 6.98.

1-(1-Methoxycarbonyl-ethyl)-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumbromid (177)

N-Mesityl-imidazol (**172**) (1.00 g, 5.37 mmol) und 2-Brom-propansäuremethylester (0.89 g, 5.33 mmol) werden in THF (12 mL) 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird THF (18 mL) zugegeben und die erhaltene Suspension dreimal mit H₂O (20 mL) extrahiert. Die wäßrige Phase wird daraufhin mit MTBE (50 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in CH₂Cl₂ (25 mL) aufgenommen und über Na₂SO₄ getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **177** (0.98 g, 51 %) als weißer Feststoff erhalten.

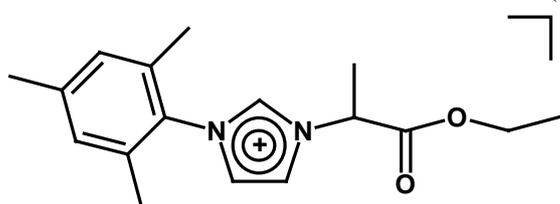


¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 10.54 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.05 (s, 2H), 6.56 (q, 1H, $J = 7.4$ Hz), 3.81 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.94 (d, 3H, $J = 7.4$ Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 169.5, 141.4, 138.9,

134.4, 134.3, 130.7, 129.8, 129.7, 122.9, 121.8, 57.6, 53.5, 20.9, 17.9, 17.5, 17.3; IR (KBr) 3034, 2951, 1748, 1608, 1549, 1460, 1207, 1165, 1086, 857, 672 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (relative Intensität) 625 [2M⁺-Br], 273 [M⁺-Br]; C₁₆H₂₁BrN₂O₂ (353.26) *ber.*: C, 54.40; H, 5.99; N, 7.93; *gef.*: C, 54.10; H, 6.41; N, 7.49.

1-(1-Ethoxycarbonyl-ethyl)-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumbromid (178)

N-Mesityl-imidazol (**172**) (1.23 g, 6.61 mmol) und 1-Brom-ethansäureethylester (1.20 g, 6.61 mmol) werden in Toluol (15 mL) 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Et₂O (30 mL) zugegeben und die Suspension filtriert. Durch Waschen mit Et₂O und anschließendes Trocknen i. Vak. wird **178** (0.86 g, 36 %) als weißer Feststoff erhalten.



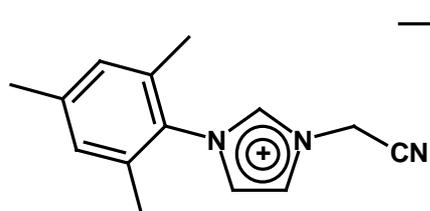
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 10.52 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.05 (s, 2H), 6.46 (q, 1H, $J = 7.4$ Hz), 4.25 (q, 2H, $J = 7.2$ Hz), 2.35 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.94 (d, 3H, $J = 7.4$ Hz), 1.29 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz); ¹³C

NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 168.9, 141.4, 138.9, 134.5, 130.7, 129.7, 123.0, 122.0, 63.0, 57.7, 20.8, 17.9, 17.3, 13.8; IR (KBr) 2980, 1742, 1608, 1549, 1486, 1462, 1296, 1206, 1165, 1086, 1016, 858, 760, 670, 580 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (relative Intensität) 287.2 [M⁺-Br]; C₁₇H₂₃BrN₂O₂ (367.28) *ber.*: C, 55.59; H, 6.31; N, 7.63; *gef.*: C, 55.42; H, 6.40; N, 7.49.

3-(Cyanomethyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumbromid (179)

N-Mesityl-imidazol (172) (1.50 g, 8.05 mmol) und Bromacetonitril (0.97 g, 8.05 mmol) werden in Toluol (20 mL) 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die erhaltene Suspension dreimal mit H₂O (50 mL) extrahiert. Die wäßrige Phase wird daraufhin dreimal mit Et₂O (50 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in CH₂Cl₂ (20 mL) aufgenommen und über Na₂SO₄ getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **179** (2.10 g, 85 %) als weißer Feststoff erhalten.

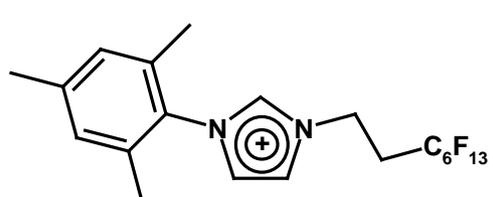
Einkristalle werden durch Umkristallisieren des Produktes (*n*-Hexan/CH₂Cl₂ bei RT) erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 10.39 (s, 1H), 8.43 (d, 1H, *J* = 2 Hz), 7.33 (d, 1H, *J* = 2 Hz), 7.04 (s, 2H), 6.48 (s, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.08 (s, 6H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 141.6, 138.5, 134.3, 130.5, 129.8, 123.9, 123.6, 113.8, 38.6, 20.9, 17.6; IR (KBr) 3036, 2952, 2919, 2253, 1607, 1550, 1485, 1270, 1205, 1162, 1066, 856, 729, 667 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (relative Intensität) 226.2 [M⁺-Br].

3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-octyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumiodid (180)

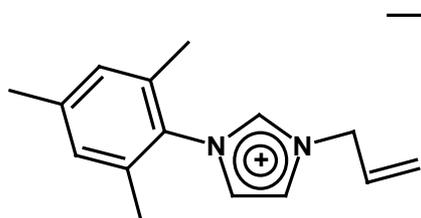
N-Mesityl-imidazol (172) (1.29 g, 6.90 mmol) und 8-Iod-1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluorooctan (3.31 g, 6.98 mmol) werden in Toluol (20 mL) 4 d unter Rückfluß erhitzt. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren (THF/MTBE) wird **180** (3.50 g, 77 %) als gelblicher Feststoff erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 10.12 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.06 (s, 2H), 5.13 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz), 3.07 (tt, 2H, *J* = 18.6, 6.2 Hz), 2.36 (s, 3H), 2.08 (s, 6H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 141.7, 137.9, 134.3, 130.5, 129.8, 123.7, 123.4, 122.0-105.0 (m, CF_x), 43.1 (t, *J* = 21.3 Hz), 20.9, 17.5; IR (KBr) 3120, 3008, 1610, 1566, 1551, 1319, 1236, 1206, 1144, 1121, 1079, 853, 747, 708 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (relative Intensität) 1193 [2M⁺-I], 533 [M⁺-I]; C₂₀H₁₈F₁₃IN₂ (660.25) *ber.*: C, 36.38; H, 2.75; N, 4.24; *gef.*: C, 36.32; H, 2.81; N, 4.21.

3-Allyl-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumbromid (181)

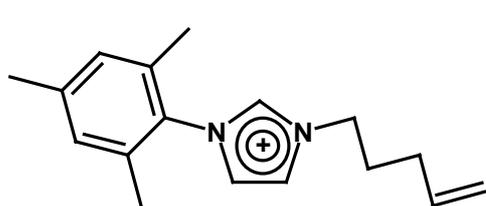
N-Mesityl-imidazol (172) (1.08 g, 5.78 mmol) und Allylbromid (0.70 g, 5.79 mmol) werden in Toluol (15 mL) 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Et₂O (30 mL) zugegeben und die Suspension filtriert. Durch Waschen mit Et₂O und anschließendes Trocknen i. Vak. wird **181** (1.47 g, 82 %) als weißer Feststoff erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 10.44 (t, 1H, $J = 1.4$ Hz), 7.85 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz), 7.30 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz), 7.03 (s, 2H), 6.25-6.05 (m, 1H), 5.49 (dm, 1H, $J = 17.1$ Hz), 5.44 (dm, 1H, $J = 10.2$ Hz), 5.35-5.25 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.08 (s, 6H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 141.2, 138.1, 134.3, 130.8, 130.7, 129.7, 123.3, 122.9, 121.7, 52.0, 20.8, 17.4; IR (KBr) 3077, 2972, 2929, 1647, 1608, 1558, 1542, 1487, 1445, 1383, 1260, 1204, 1163, 1067, 992, 953, 925, 879, 761, 670 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (relative Intensität) 227.2 [M⁺-Br]; C₁₅H₁₉BrN₂ (307.23) *ber.*: C, 58.64; H, 6.23; N, 9.12; *gef.*: C, 58.34; H, 6.18; N, 9.98.

3-(Pent-4-enyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumbromid (182)

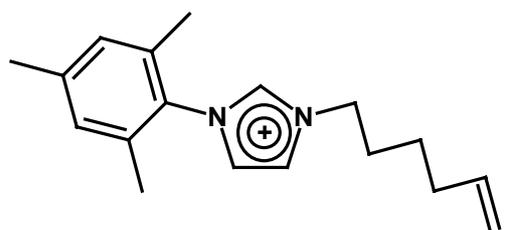
N-Mesityl-imidazol (172) (1.03 g, 5.56 mmol) und 5-Brom-pent-1-en (0.83 g, 5.57 mmol) werden in Toluol (15 mL) 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Et₂O (30 mL) zugegeben und die Suspension filtriert. Durch Waschen mit Et₂O und anschließendes Trocknen i. Vak. wird **182** (1.53 g, 82 %) als weißer Feststoff erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 10.54 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.04 (s, 2H), 5.84 (m, 1H), 5.07 (d, 1H, $J = 19.0$ Hz), 5.02 (d, 1H, $J = 11.1$ Hz), 4.63 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 2.34 (s, 3H), 2.30-2.00 (m, 4H), 2.08 (s, 6H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 141.3, 138.3, 136.5, 134.3, 134.3, 130.8, 129.7, 123.3, 115.9, 49.6, 30.1, 29.5, 20.8, 17.4; IR (KBr) 3087, 3065, 2972, 1641, 1605, 1564, 1548, 1450, 1371, 1205, 1159, 1074, 1039, 991, 919, 892, 866, 780, 673 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* (relative Intensität) 255.2 [M⁺-Br]; C₁₇H₂₃BrN₂ (335.29) *ber.*: C, 60.90; H, 6.91; N, 8.36; *gef.*: C, 61.05; H, 7.06; N, 8.22.

3-(Hex-5-enyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumbromid (183)

N-Mesityl-imidazol (172) (1.10 g, 5.89 mmol) und 6-Brom-hex-1-en (95 %ige Reinheit, 1.12 g, 6.51 mmol) werden in Toluol (20 mL) 21 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Et₂O (50 mL) zugegeben und die erhaltene Suspension dreimal mit H₂O (50 mL) extrahiert. Die wäßrige Phase wird daraufhin dreimal mit Et₂O (50 mL) gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in CH₂Cl₂ (150 mL) aufgenommen und über Na₂SO₄ getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **183** (1.42 g, 69 %) als weißer Feststoff erhalten.

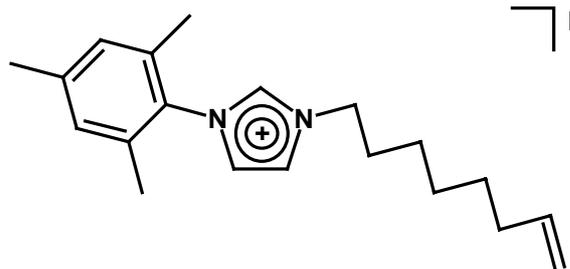


$^1\text{H NMR}$ (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 10.48 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.04 (s, 2H), 5.78 (ddt, 1H, $J = 17.0, 10.3, 6.7$ Hz), 5.03 (dq, 1H, $J = 17.0, 1.8$ Hz), 4.96 (dm, 1H, $J = 10.3$ Hz), 4.63 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 2.34 (s, 3H), 2.20-2.05 (m, 2H), 2.07 (s, 6H), 2.05-1.90 (m, 2H),

1.55-1.40 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 141.2, 138.1, 137.9, 134.3, 130.8, 129.7, 123.3, 122.9, 115.0, 49.9, 32.8, 29.7, 25.2, 20.8, 17.4; IR (KBr) 3031, 2973, 2930, 2858, 1639, 1608, 1563, 1544, 1486, 1457, 1379, 1204, 1161, 1068, 1036, 995, 907, 855, 758, 671, 638 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (relative Intensität) 269.3 [$\text{M}^+ - \text{Br}$]; C₁₈H₂₅BrN₂ (349.31) *ber.*: C, 61.89; H, 7.21; N, 8.02; *gef.*: C, 61.76; H, 7.28; N, 7.94.

3-(Oct-7-enyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazoliumbromid (184)

N-Mesityl-imidazol (172) (1.13 g, 6.06 mmol) und 8-Brom-oct-1-en (1.16 g, 6.06 mmol) werden in Toluol (15 mL) 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Et₂O (30 mL) zugegeben und die Suspension filtriert. Durch Waschen mit Et₂O und anschließendes Trocknen i. Vak. wird **184** (1.40 g, 61 %) als weißer Feststoff erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 10.54 (t, 1H, $J = 1.5$ Hz), 7.84 (t, 1H, $J = 1.9$ Hz), 7.28 (t, 1H, $J = 1.9$ Hz), 7.04 (s, 2H), 5.79 (ddt, 1H, $J = 17.2, 10.2, 6.7$ Hz), 4.98 (dm, 1H, $J = 17.2$ Hz), 4.91 (dm, 1H, $J = 10.2$ Hz), 4.61 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 2.34 (s, 3H), 2.08 (s, 6H), 2.05-1.95 (m, 4H), 1.45-1.30 (m, 6H);

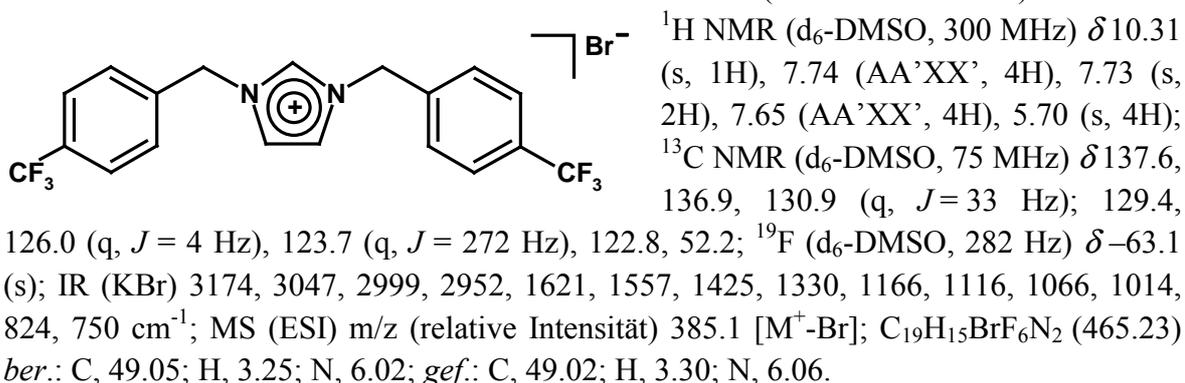
$^{13}\text{C NMR}$ (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 141.2, 138.9, 138.2, 134.3, 130.8, 129.7, 123.3, 122.8, 114.1, 50.1, 33.5, 30.3, 28.6, 28.4, 25.9, 20.8, 17.4; IR (KBr) 3058, 2974, 2929, 2850, 1639, 1608, 1564, 1543, 1486, 1460, 1379, 1203, 1157, 1065, 905, 854, 822, 662, 634 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (relative Intensität) 297.2 [$\text{M}^+ - \text{Br}$]; C₂₀H₂₉BrN₂ (377.37) *ber.*: C, 63.66; H, 7.75; N, 7.42; *gef.*: C, 63.48; H, 7.82; N, 7.35.

1,3-Bis-(4-trifluormethyl-benzyl)-imidazoliumbromid (185)

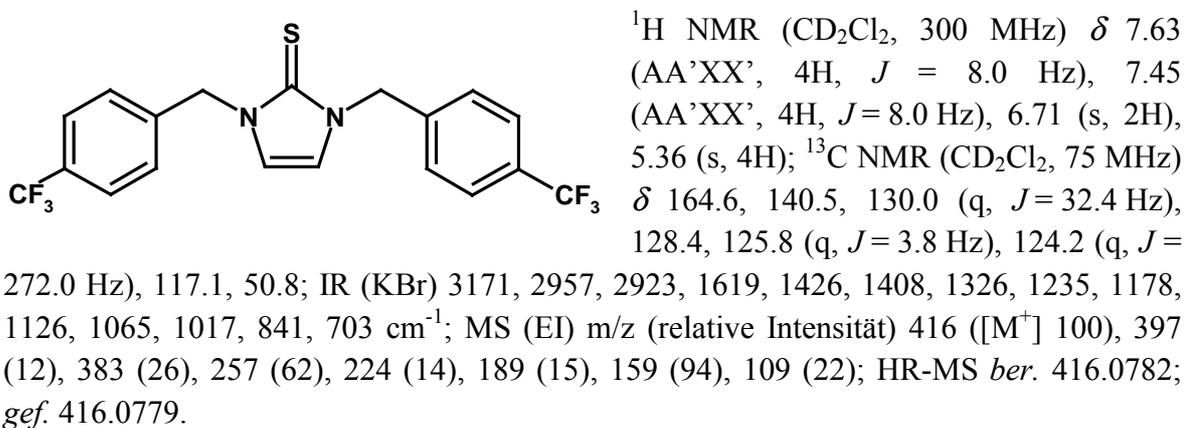
4-Trifluormethyl-benzylbromid (2.54 g, 10.6 mmol) und Kaliumimidazolid (0.4 Äquiv. THF enthalten, 4.67 g, 30 mmol) werden in THF (50 mL) 4 h bei RT gerührt. Durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird 4-Trifluormethyl-benzyl-imidazol (2.10, 88 %) als orange-farbenes Öl erhalten.

Dieses wird mit 4-Trifluormethyl-benzylbromid (2.50 g, 10.5 mmol) in THF (30 mL) 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird THF (20 mL) zugegeben und die erhaltene Suspension auf 0 °C abgekühlt. Durch Filtration, Waschen des Rückstandes mit Et₂O und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **185** (3.80 g, 90 %) als weißer Feststoff erhalten.

Einkristalle werden durch Umkristallisieren des Produktes (THF in der Wärme) erhalten.

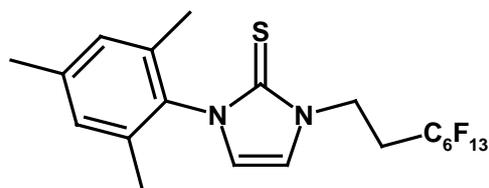
**1,3-Bis-(4-Trifluormethyl-benzyl)-1,3-dihydro-imidazol-2-thion (186)**

Unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird **185** (357 mg, 0.77 mmol) in THF (8 mL) vorgelegt und bei -78 °C mit Ammoniak (40 mL) versetzt. Bei -78 °C wird NaH (24 mg, 1.10 mmol) hinzugegeben. Die Suspension wird 30 min bei -33 °C gerührt und der Ammoniak daraufhin vollständig abkondensiert. Die leicht orange-gefärbte Lösung wird mit THF auf ein Gesamtvolumen von 40 mL aufgefüllt. Die Hälfte der erhaltenen Lösung (0.38 mmol) wird zu einer Suspension von Schwefel (32 mg, 1.10 mmol) in THF (5 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird daraufhin 1 h bei RT gerührt. Durch Entfernen des Lösungsmittels und Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1→4:1→2:1) wird **186** (114 mg, 71 %) als farbloser Feststoff erhalten.



1-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluor-octanyl)-1,3-dihydro-imidazol-2-thion (187)

Unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird **180** (430 mg, 0.65 mmol) in THF (30 mL) vorgelegt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit einer 1.6 molaren Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (0.5 mL, 0.80 mmol) versetzt. Die rot-violett-gefärbte Lösung wird 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und filtriert. Eine Suspension von Schwefel (5 mg, 0.16 mmol) in THF (5 mL) wird hieraufhin tropfenweise bei RT mit einem Sechstel der Carbenlösung (0.11 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h bei RT gerührt. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 15:1→10:1→4:1) wird **187** (20 mg, 33 %) als farbloser Feststoff erhalten.

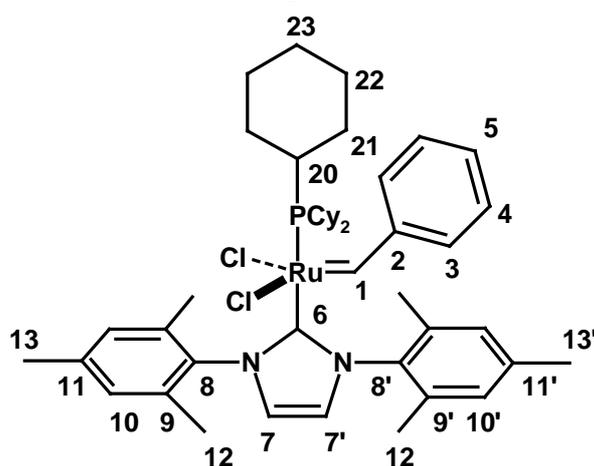


$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 6.99 (s, 2H), 6.88 (s, 1H), 6.66 (s, 1H), 4.41 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 2.81 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.00 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 163.3, 139.3, 135.9, 133.8, 129.1, 117.9, 117.6, 40.8 (t, $J = 4.9$ Hz), 29.4 (t, $J = 21.5$ Hz), 20.9, 17.6; $^{19}\text{F NMR}$ (CD_2Cl_2 , 282 MHz) δ -81.2 (t, $J = 10.2$ Hz), -113.7, -122.0, -123.0, -123.7, -126.3; IR (KBr) 3169, 3124, 3085, 2964, 2920, 1611, 1492, 1452, 1401, 1324, 1246, 1192, 1145, 1121, 1078, 1040, 1017, 863, 737, 683 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 564 ($[\text{M}^+]$ 53), 545 (13), 532 (25), 531 (100), 282 (6), 245 (13), 119 (12); HR-MS *ber.* 564.0905; *gef.* 564.0903.

4.7 Präkatalysatoren

Benzyliden-dichloro-(1,3-bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden)-tricyclohexylphosphin)-ruthenium (46)

RuCl₂(PCy₃)₂(CHPh) (**2a**) (4.60 g, 5.59 mmol) und Carben **47**^[85] (2.43 g, 7.98 mmol, 1.4 Äquiv.) werden unter Argon in Toluol (100 mL) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand bei RT in *n*-Pentan (100 mL) suspendiert und filtriert. Durch abschließendes Waschen mit *n*-Pentan und Trocknen i. Vak. wird **46** (3.58 g, 76 %) als violetter Feststoff erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 600 MHz) δ 19.40 (s, 1H, 1-H), 8.90 (br, 1H, 3a-H), 7.40 (t, 1H, 5-H, $J = 7.3$ Hz), 7.15 (br, 1H, 3b-H), 7.13 (t, 2H, 4-H), 7.05 (s, 2H, 10-H), 6.99 (s, 2H, 7-H, 7'-H), 6.75 (br, 1H, 10'-H), 5.95 (br, 1H, 10'-H), 2.43 (br, 6H, 12-H), 2.35 (s, 3H, 13-H), 2.21 (m, 3H, 20-H), 2.20 (br, 3H, 12'-H), 1.96 (s, 3H, 13'-H), 1.90 (m, 3H, 12'-H), 1.53 (m, 3H, 23eq-H), 1.51 (m, 6H, 22eq-H), 1.39 (m, 6H, 21eq-H), 1.03 (m, 9H, 22ax-H, 23ax-H), 0.93 (m, 6H, 21ax-H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 150 MHz) δ

295.3 (d, C-1, $J_{CH} = 147$ Hz), 189.7 (s, C-6, $J_{CP} = 83.0$ Hz), 152.1 (s, C-2), 139.5 (s, C-11), 138.8 (s, C-11'), 138.3 (s, C-9), 137.1 (s, C-8'), 136.4 (s, C-9'), 135.9 (s, C-8), 129.7 (d, C-10, $J_{CH} = 157$ Hz), 129.0 (d, C-10'), 128.2 (d, C-5, $J_{CH} = 158$ Hz), 128.1 (d, C-4), 125.2 (d, C-7, $^1J_{CH} = 196$ Hz, $^2J_{CH} = 12$ Hz, $J_{CP} = 2.8$ Hz), 124.7 (d, C-7', $^1J_{CH} = 196$ Hz, $^2J_{CH} = 12$ Hz, $J_{CP} = 1.6$ Hz), 31.9 (d, C-20, $^1J_{CH} = 127$ Hz, $J_{CP} = 17$ Hz), 29.5 (t, C-21, $^1J_{CH} = 129$ Hz), 28.2 (t, C-22, $^1J_{CH} = 128$ Hz, $J_{CP} = 10$ Hz), 26.7 (t, C-23, $^1J_{CH} = 127$ Hz), 21.3 (q, C-13, $^1J_{CH} = 127$ Hz), 21.1 (q, C-13', $^1J_{CH} = 126$ Hz), 19.7 (q, C-12, $^1J_{CH} = 128$ Hz), 18.4 (q, C-12', $^1J_{CH} = 127$ Hz); ³¹P NMR (CD₂Cl₂, 243 MHz) δ 31.9;

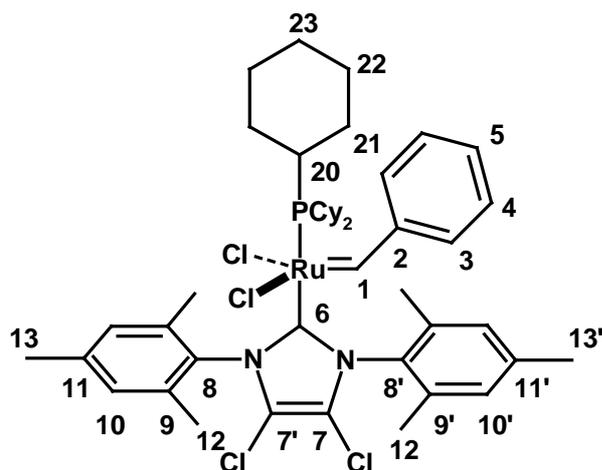
¹H NMR (C₆D₆, 600 MHz) δ 19.92 (s, 1H, 1-H), 9.30 (br, 1H, 3-H), 7.40 (br, 1H, 3-H), 7.16 (t, 1H, 5-H, $J = 7.3$ Hz), 6.99 (m, 2H, 4-H), 6.91 (s, 2H, 10-H), 6.23 (d, 1H, 7'-H, $J = 1.8$ Hz), 6.20 (dd, 1H, 7-H, $J_{7,7'} = 1.8$ Hz, $J_{7,P} = 0.8$ Hz), 6.20 (br, 2H, 10'-H), 2.65 (br, 6H, 12-H), 2.51 (dt, 3H, 20-H, $J_{20,P} = 11.2$, $J_{20,21ax} = 9.6$ Hz), 2.22 (br, 6H, 12'-H), 2.20 (s, 3H, 13-H), 1.85 (s, 3H, 13'-H), 1.66 (br, 6H, 21eq-H), 1.57 (m, 6H, 22eq-H), 1.54 (d, 3H, 23eq-H, $J = 12.6$ Hz), 1.14 (m, 12H, 21ax-H, 22ax-H), 1.06 (m, 3H, 23ax-H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 150 MHz) δ 295.4 (d, C-1, $J_{CH} = 148$ Hz), 190.7 (s, C-6, $J_{CP} = 83.6$ Hz), 152.4 (s, C-2), 139.0 (s, C-11), 138.5 (s, C-9), 138.3 (s, C-11'), 137.3 (s, C-8'), 136.5 (s, C-9'), 136.1 (s, C-8), 129.7 (d, C-10, $J_{CH} = 157$ Hz), 128.9 (d, C-10'), 128.0 (m, C-4), 127.8 (d, C-5), 124.6 (d, C-7, $^1J_{CH} = 196$ Hz, $^2J_{CH} = 12$ Hz, $J_{CP} = 2.8$ Hz), 124.1 (d, C-7', $^1J_{CH} = 196$ Hz, $^2J_{CH} = 12$ Hz, $J_{CP} = 1.5$ Hz), 32.1 (d, C-20, $^1J_{CH} = 126$ Hz, $J_{CP} = 17$ Hz), 29.7 (t, C-21, $^1J_{CH} = 128$ Hz), 28.2 (t, C-22, $^1J_{CH} = 124$ Hz, $J_{CP} = 10$ Hz), 26.6 (t, C-23, $^1J_{CH} = 128$ Hz), 21.2 (q, C-13, $^1J_{CH} = 126$ Hz), 21.0 (q, C-13', $^1J_{CH} = 126$ Hz), 20.1 (q, C-12, $^1J_{CH} = 128$ Hz), 18.7 (q, C-12', $^1J_{CH} = 129$ Hz); ³¹P NMR (CD₂Cl₂, 243 MHz) δ 31.8; IR (KBr) 3165, 3131, 2921, 2849, 1608, 1570, 1485, 1445, 1314, 1264, 1242, 1174, 1037, 1005, 898, 848, 740, 701, 686 cm⁻¹.

Benzyliden-dichloro-(4,5-dichloro-1,3-bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (145)

RuCl₂(PCy₃)₂(CHPh) (**2a**) (402 mg, 0.49 mmol) und Carben **144**^[175] (241 mg, 0.65 mmol, 1.3 Äquiv.) werden unter Argon in Toluol (25 mL) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand bei RT in *n*-Pentan (10 mL) suspendiert und bei RT filtriert. Durch abschließendes Waschen mit *n*-Pentan und Trocknen i. Vak. wird **145** (387 mg, 87 %) als violett-brauner Feststoff erhalten.

Die Reinigung kann wahlweise durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O 4/1→2/1) durchgeführt werden, wobei **145** in einer Ausbeute von 79 % erhalten wird.

Einkristalle werden durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan in der Wärme erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 600 MHz) δ 19.39 (s, 1H, 1-H), 8.90 (br, 1H, 3a-H), 7.43 (t, 1H, 5-H, $J = 7.3$ Hz), 7.15 (t, 2H, 4-H, $J = 7.6$ Hz), 7.10 (br, 1H, 3b-H), 7.09 (s, 1H, 10-H), 6.80 (br, 1H, 10'-H), 5.95 (br, 1H, 10'-H), 2.41 (br, 6H, 12-H), 2.38 (s, 3H, 13-H), 2.19 (m, 3H, 20-H), 2.18 (br, 3H, 12'-H), 1.97 (s, 3H, 13'-H), 1.87 (br, 3H, 12'-H), 1.53 (m, 3H, 23eq-H), 1.51 (m, 6H, 22eq-H), 1.37 (m, 6H, 21eq-H), 1.03 (m, 9H, 22ax-H, 23ax-H), 0.91 (m, 6H, 21ax-H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂,

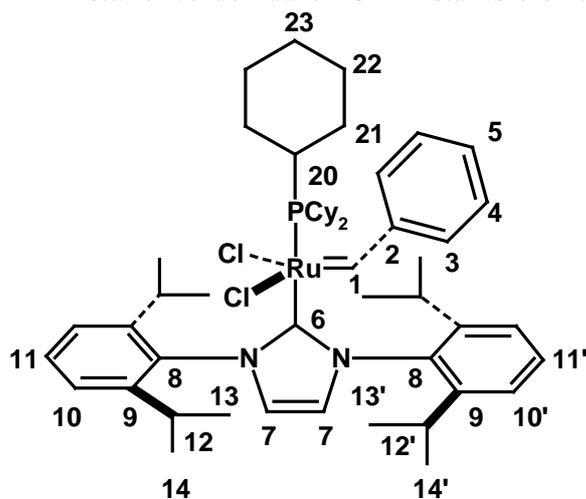
150 MHz) δ 298.0 (d, C-1, ¹ $J_{CH} = 148$ Hz, ² $J_{CP} = 9$ Hz), 192.7 (s, C-6, ² $J_{CP} = 85.2$ Hz), 152.1 (s, C-2), 140.8 (s, C-11), 140.0 (s, C-11'), 139.2 (s, C-9'), 137.1 (s, C-9), 134.1 (s, C-8'), 132.4 (s, C-8), 130.0 (d, C-10, ¹ $J_{CH} = 158$ Hz), 129.2 (d, C-10', ¹ $J_{CH} = 156$ Hz), 128.7 (d, C-5, ¹ $J_{CH} = 129$ Hz), 128.2 (d, C-4), 119.3 (s, C-7', ⁴ $J_{CP} = 2.3$ Hz), 119.1 (s, C-7, ⁴ $J_{CP} = 4.1$ Hz), 31.9 (d, C-20, ¹ $J_{CH} = 129$ Hz, ¹ $J_{CP} = 17.5$ Hz), 29.5 (t, C-21, ¹ $J_{CH} = 128$ Hz), 28.1 (t, C-22, ¹ $J_{CH} = 128$ Hz, ³ $J_{CP} = 10.0$ Hz), 26.5 (t, C-23, ¹ $J_{CH} = 126$ Hz), 21.4 (q, C-13, ¹ $J_{CH} = 127$ Hz), 21.2 (q, C-13', ¹ $J_{CH} = 127$ Hz), 19.8 (q, C-12, ¹ $J_{CH} = 128$ Hz), 18.5 (q, C-12', ¹ $J_{CH} = 127$ Hz); ³¹P NMR (CD₂Cl₂, 243 MHz) δ 31.7; IR (KBr) 3052, 2927, 2847, 1608, 1568, 1559, 1523, 1483, 1444, 1357, 1294, 1244, 1174, 1037, 899, 854, 818, 747, 734 cm⁻¹; MS (ESI) m/z 881.5 [M⁺-Cl]; C₄₆H₆₁Cl₄N₂PRu (915.86) *ber.*: C, 60.33; H, 6.71; N, 3.06; *gef.*: C, 60.19; H 6.65; N, 3.12.

**Benzyliden-dichloro-(1,3-bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden)-
(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (147)**

RuCl₂(PCy₃)₂(CHPh) (**2a**) (485 mg, 0.59 mmol) und Carben **146**^[35] (275 mg, 0.71 mmol, 1.2 Äquiv.) werden unter Argon in Toluol (30 mL) gelöst und 2 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand bei RT in *n*-Pentan (10 mL) suspendiert und bei -78°C filtriert. Durch abschließendes Waschen mit *n*-Pentan (-78 °C) und Trocknen i. Vak. wird **147** (450 mg, 82 %) als violetter Feststoff erhalten.

Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O 4/1) kann **147** (376 mg, 69%) gereinigt werden.

Einkristalle werden durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei RT erhalten.



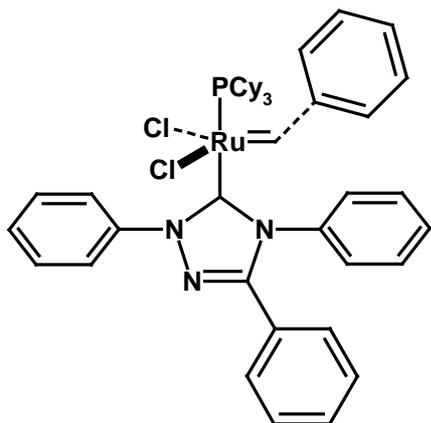
¹H NMR (CD₂Cl₂, 600 MHz) δ 19.62 (s, 1H, 1-H), 7.98 (br, 2H, 3-H), 7.50 (t, 1H, 11-H, $J=7.6$ Hz), 7.40 (d, 2H, 10-H, $J=7.7$ Hz), 7.33 (tt, 1H, 5-H, $J=7.3, 1.1$ Hz), 7.10 (s, 1H, 7-H), 7.05 (s, 1H, 7'-H), 7.05 (s, 2H, 4-H), 6.84 (t, 1H, 11'-H, $J=7.5$ Hz), 6.79 (m, 2H, 10'-H), 3.55 (sept, 2H, 12-H, $J=6.6$ Hz), 3.10 (m, 2H, 12'-H), 2.11 (m, 3H, 20-H), 1.50-1.45 (m, 9 H, 22eq-H, 23eq-H), 1.40 (d, 6H, 13-H, $J=6.6$ Hz), 1.37 (m, 6H, 21eq-H), 1.29 (d, 6H, 13'-H), 1.08 (d, 6H, 14-H, $J=6.8$ Hz),

1.00-0.95 (m, 15H, 21ax-H, 22ax-H, 23ax-H), 0.95 (d, 6H, 14'-H, $J=7.1$ Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 150 MHz) δ 296.7 (d, C-1, $^1J_{CH}=148$ Hz, $J_{CP}=9$ Hz), 190.3 (s, C-6, $J_{CP}=83.8$ Hz), 151.6 (s, C-2), 148.7 (s, C-9), 146.2 (s, C-9'), 137.6 (s, C-8'), 136.0 (s, C-8), 131.6 (d, C-3, $^1J_{CH}=132$ Hz), 131.3 (d, C-11, $^1J_{CH}=160$ Hz), 130.0 (d, C-11', $^1J_{CH}=159$ Hz), 128.2 (d, C-5, $^1J_{CH}=158$ Hz), 128.0 (d, C-4, $^1J_{CH}=159$ Hz), 126.3 (d, C-7, $^1J_{CH}=197$ Hz), 126.1 (d, C-7', $^1J_{CH}=196$ Hz), 124.2 (d, C-10, $^1J_{CH}=160$ Hz), 123.7 (d, C-10', $^1J_{CH}=158$ Hz), 32.2 (d, C-20, $^1J_{CH}=126$ Hz, $J_{CP}=17$ Hz), 29.5 (t, C-21, $^1J_{CH}=128$ Hz), 29.2 (d, C-12), 28.2 (d, C-12'), 28.1 (t, C-22, $^1J_{CH}=127$ Hz, $J_{CP}=10$ Hz), 26.9 (q, C-14), 26.6 (t, C-23, $^1J_{CH}=124$ Hz), 26.3 (q, C-14', $^1J_{CH}=126$ Hz), 22.9 (q, C-13, $^1J_{CH}=125$ Hz), 22.3 (q, C-13', $^1J_{CH}=125$ Hz); ³¹P NMR (CD₂Cl₂, 243 MHz) δ 29.8; IR (KBr) 3166, 3123, 3093, 3060, 2962, 2925, 2962, 2849, 1590, 1569, 1445, 1321, 1305, 1173, 1117, 897, 847, 757, 739, 686 cm⁻¹; MS (ESI) m/z 895.7 [M⁺-Cl]; C₅₂H₇₅Cl₂N₂PRu (931.13) *ber.*: C, 67.08; H, 8.12; N, 3.01; *gef.*: C, 67.05; H 8.20; N, 2.96.

Benzyliden-dichloro-(1,3,4-triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-yliden)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (149)

RuCl₂(PCy₃)₂(CHPh) (**2a**) (307 mg, 0.37 mmol) und Carben **148**^[177] (96 %ig, 128 mg, 0.41 mmol, 1.1 Äquiv.) werden unter Argon in Toluol (15 mL) gelöst und 1 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Et₂O 4/1→2/1→1/1) gereinigt. Durch Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wird **149** (269 mg, 86%) als brauner Feststoff erhalten.

Einkristalle werden durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei -78 °C erhalten.

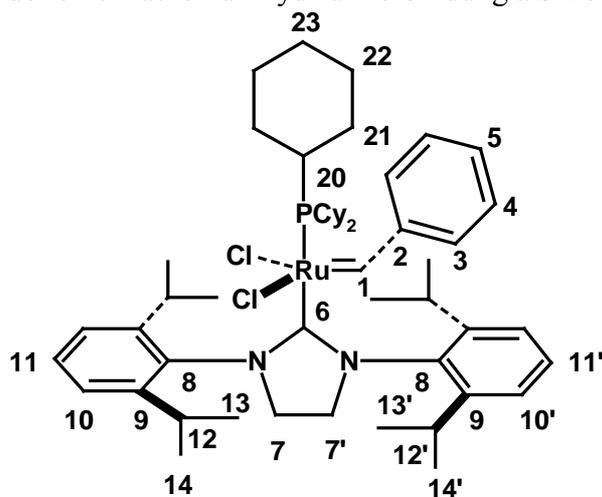


¹H NMR (CD₂Cl₂, 600 MHz) δ 19.57 (d, 1H, Ru=CH, $J_{\text{HP}} = 8.2$ Hz), 19.38 (d, 1H, Ru=CH, $J_{\text{HP}} = 6.3$ Hz), 8.21 (d, 1H, *o*-Ph, $J = 8.4$ Hz), 7.90-7.80 (br, 1H), 7.85 (d, 1H, *o*-Ph, $J = 7.0$ Hz), 7.71 (t, 1H, *m*-Ph, $J = 7.5$ Hz), 7.59 (t, 1H, *m*-Ph, $J = 6.8$ Hz), 7.57 (m, 1H, *p*-Ph), 7.55 (m, 1H), 7.50-7.38 (m, 4H), 7.33-7.25 (m, 2H), 7.19 (t, 1H, *m*-Ph, $J = 8.2$ Hz), 7.16 (m, 1H, *o*-Ph), 7.10 (1m, H), 7.08-7.02 (m, 1H), 7.06 (m, 1H), 7.00 (m, 1H), 6.85 (br, 1H), 2.11 (m, 3H, PCy₃), 1.70-1.50 (m, 15H, PCy₃-Heq), 1.35-1.00 (m, 15H, PCy₃-Hax); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 150 MHz) δ 291.9

(Ru=CH), 192.6 (Ru=CN₂, $J_{\text{CP}} = 88.6$ Hz), 191.0 (Ru=CN₂, $J_{\text{CP}} = 92.4$ Hz), 154.7 ($J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz), 153.8 ($J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz), 151.1, 150.9, 142.4, 141.6, 33.0 (PCH, $J_{\text{CP}} = 16.3$ Hz), 32.9 (PCH, $J_{\text{CP}} = 16.1$ Hz), 29.3, 29.3, 28.0 ($J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz), 28.0 ($J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz), 26.6, 26.6; ³¹P NMR (CD₂Cl₂, 243 MHz) δ 24.3, 23.5; IR (KBr) 3063, 2923, 2849, 1595, 1554, 1495, 1445, 1370, 1201, 1176, 1128, 916, 885, 846, 817, 760, 694, 687 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* 804.2 [*M*⁺-Cl]; C₄₅H₅₄Cl₂N₃PRu (839.89) *ber.*: C, 64.35; H, 6.48; N, 5.00; *gef.*: C, 64.51; H 6.55; N, 4.94.

Benzyliden-dichloro-(1,3-bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazolidin-2-yliden)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (163)

Salz **162**^[35] (437 mg, 1.02 mmol, 1.5 Äquiv.) wird in THF (20 mL) unter Argon suspendiert und mit einer Lösung von KO^tBu (117 mg, 1.04 mmol) in THF (20 mL) langsam bei RT versetzt. Die Suspension wird 2 h bei RT gerührt und daraufhin zu einer Lösung von RuCl₂(PCy₃)₂(CHPh) (**2a**) (545 mg, 0.66 mmol) in Toluol (40 mL) gegeben. Die Lösung wird 30 min bei 80 °C gerührt und die Lösungsmittel werden daraufhin i. Vak. entfernt. Durch viermaliges Waschen des Rückstandes bei RT mit Methanol (10 mL) und abschließendes Trocknen wird **163** (412 mg, 67%) als violett-brauner Feststoff erhalten, der eine Rutheniumhydrid-Verbindung als Verunreinigung beinhaltet.



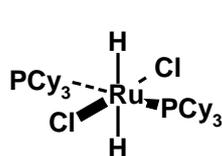
¹H NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ 19.44 (s, 1H, 1-H), 7.92 (brd, 2H, $J = 6.8$ Hz, 3-H), 7.45-7.25 (m, 5H), 7.03 (t, 2H, $J = 7.9$ Hz, 4-H), 6.75 (s, 2H, 12-H), 4.13 (m, 2H, 12'-H), 4.06-3.87 (m, 4H, 7-H, 7'-H), 3.52 (sept, 2H, $J = 6.9$ Hz, 12-H), 2.15-2.00 (m, 3H), 1.50-1.40 (m, 9H), 1.48 (d, 6H, $J = 6.5$ Hz), 1.36 (d, 6H, $J = 6.6$ Hz), 1.35-1.30 (m, 6H), 1.21 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz), 1.11 (d, 6H, $J = 6.9$ Hz), 1.00-0.90 (m, 15H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 150 MHz) δ ; ³¹P NMR (CD₂Cl₂, 81 MHz)

δ 27.1; IR (KBr) 3063, 2963, 2924, 2848, 1901, 1587, 1462, 1445, 1406, 1382, 1265, 1234, 1172, 1005, 894, 847, 803, 758, 736, 687 cm⁻¹; MS (ESI) m/z 897.6 [M⁺-Cl]; C₅₂H₇₇Cl₂N₂P Ru (933.15) HR-MS *ber.* 897.4551; *gef.* 897.4574.

NMR-spektroskopischen Daten der hydridischen Verunreinigung: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ -24.38 (d, 2H, $J = 20.9$ Hz).

Dichloro-dihydro-bis-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (164)

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus *n*-Pentan werden Einkristalle der Verbindung **164** erhalten.

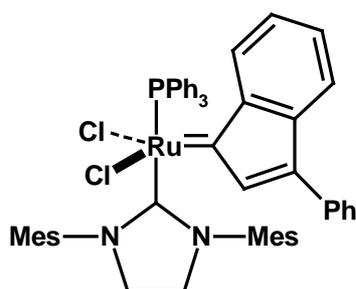


IR (KBr) 2927, 2848, 1906, 1445, 886, 847 cm⁻¹;

MS (ESI) m/z 687.1.

Dichloro-(1,3-bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolidin-2-yliden)-(3-phenyl-1*H*-indenyliden)-(triphenylphosphin)-ruthenium (169)

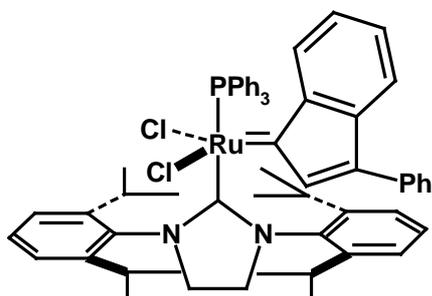
Salz **152**^[35] (62 mg, 0.18 mmol, 1.4 Äquiv.) wird unter Argon in THF (10 mL) gelöst und mit einer Lösung von KO^tBu (22 mg, 0.20 mmol, 1.5 Äquiv.) in THF (10 mL) langsam bei RT versetzt. Die Suspension wird 1.5 h bei RT gerührt und daraufhin zu einer Lösung von **140** (113 mg, 0.13 mmol) in Toluol (15 mL) gegeben. Die Lösung wird 1 h bei 70 °C gerührt und die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt. Durch zweimaliges Waschen des Rückstandes bei RT mit H₂O (10 mL) und *n*-Hexan (10 mL) und abschließendes Trocknen wird **169** (98 mg, 83 %) als backstein-farbener Feststoff erhalten, der u. a. eine Rutheniumhydrid-Verbindung (IR: $\tilde{\nu} = 1945, 1916 \text{ cm}^{-1}$) als Verunreinigung beinhaltet.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 8.00-6.90 (m, 29H), 3.73 (s, 4H), 2.70 (s, 3H), 2.66 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.85 (s, 3H); ³¹P NMR (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ 26.6; IR (KBr) 3051, 2920, 2854, 1586, 1481, 1434, 743, 695 cm⁻¹; MS (ESI) m/z 895 [M⁺-Cl]; C₅₄H₅₁Cl₂N₂PRu (930.95) ber.: C, 69.67; H, 5.52; N, 3.01; gef.: C, 69.55; H, 5.55; N, 2.95.

Dichloro-(1,3-bis-(2,6-diisopropyl-phenyl)-imidazolidin-2-yliden)-(3-phenyl-1*H*-indenyliden)-(triphenylphosphin)-ruthenium (170)

Salz **162**^[35] (117 mg, 0.28 mmol, 1.2 Äquiv.) wird unter Argon in THF (10 mL) gelöst und mit einer Lösung von KO^tBu (33 mg, 0.29 mmol, 1.3 Äquiv.) in THF (15 mL) langsam bei RT versetzt. Die Suspension wird 1 h bei RT gerührt und daraufhin zu einer Lösung von **140** (204 mg, 0.23 mmol) in Toluol (25 mL) gegeben. Die Lösung wird 1 h bei 70 °C gerührt und die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt. Durch zweimaliges Waschen des Rückstandes bei RT mit H₂O (10 mL) und *n*-Hexan (10 mL) und abschließendes Trocknen wird **170** (155 mg, 66 %) als backstein-farbener Feststoff erhalten. Mittels IR-Spektroskopie ist eine hydridische Verunreinigung (IR: $\tilde{\nu} = 1945 \text{ cm}^{-1}$) detektierbar.

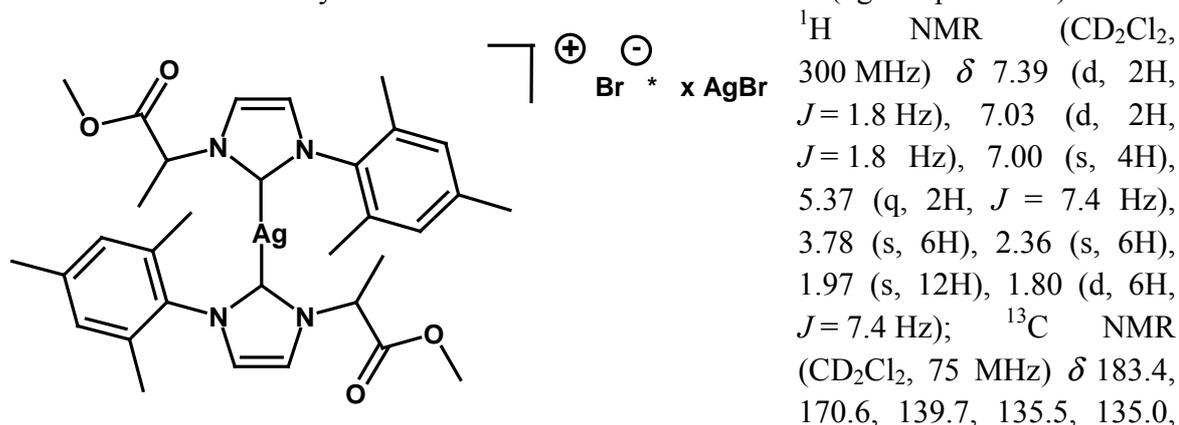


¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 8.00-6.40 (m, 31H), 4.57 (s, 4H), 4.35 (sept., 1H, *J* = 6.7 Hz), 4.20-3.80 (m, 2H), 3.64 (sept., 1H, *J* = 6.8 Hz), 1.54 (d, 3H, *J* = 6.5 Hz), 1.42 (d, 3H, *J* = 6.5 Hz), 1.40 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz), 1.30 (d, 6H, *J* = 6.8 Hz), 1.17 (d, 3H, *J* = 6.7 Hz), 0.86 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz), 0.51 (d, 3H, *J* = 6.6 Hz); ³¹P NMR (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ 30.4; IR (KBr) 3051, 2962, 2925, 2866, 1588, 1535, 1483, 1436, 1414, 1264, 1092, 775, 750, 694 cm⁻¹; MS (ESI) m/z 979.4 [M⁺-Cl]; C₆₀H₆₃Cl₂N₂PRu (1015.10) ber.: C, 70.99; H, 6.26; N, 2.76; gef.: C, 71.08; H, 6.19; N, 2.58.

Silbercarbenkomplexe

[Bis(1-(1-Methoxycarbonyl-ethyl)-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden)-silber(I)]dibromoargentat(I) (188)

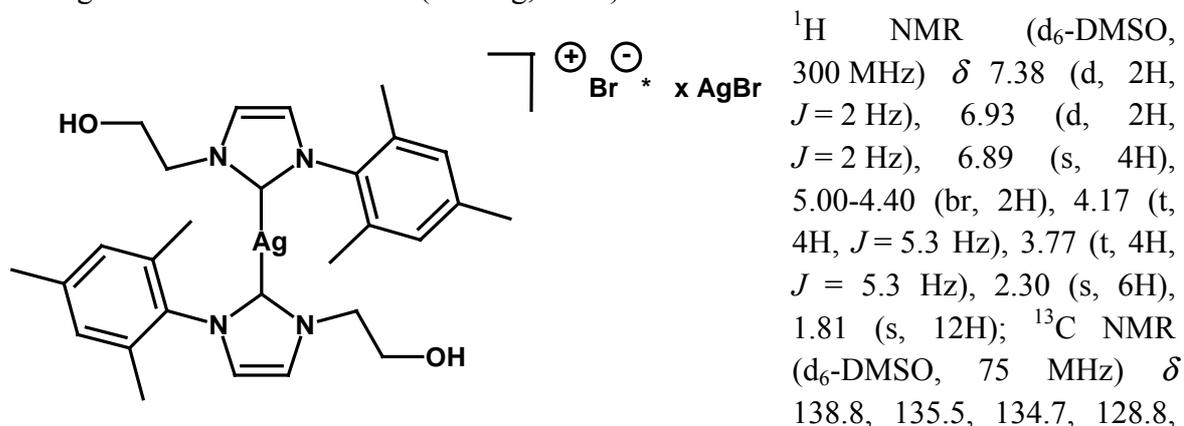
Silber(I)oxid (210 mg, 0.91 mmol) und **177** (640 mg, 1.81 mmol) werden in CH₂Cl₂ (60 mL) 20 h bei RT gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Volumen des Filtrates wird daraufhin auf 4 mL reduziert. Die Lösung wird mit Et₂O (20 mL) versetzt und wiederum filtriert. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **188** (473 mg, 57 %) als farbloser Feststoff erhalten. Auf Grund der photochemischen Zersetzung der Probe stimmen die Werte der Elementaranalyse nicht mit den theoretischen überein (vgl. Kapitel 2.11).



134.9, 129.3, 123.0, 119.8, 59.4, 53.1, 20.9, 18.8, 17.5, 17.4; IR (KBr) 3119, 2951, 2919, 1745, 1609, 1490, 1436, 1414, 1210, 1083, 1031, 854, 738 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (relative Intensität) 651.3 [M⁺-(Br+xAgBr)].

[Bis(3-(2-Hydroxy-ethyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden)-silber(I)]dibromoargentat(I) (189)

Silber(I)oxid (90 mg, 0.39 mmol) und **174** (240 mg, 0.77 mmol) werden in CH₂Cl₂ (30 mL) 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wird filtriert und durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **189** (134 mg, 21 %) als farbloser Feststoff erhalten.

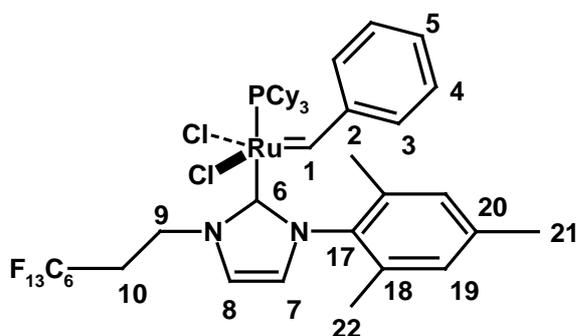


122.3, 122.0, 61.4, 54.0, 20.7, 17.2; IR (KBr) 3328, 3117, 3084, 2941, 2917, 2861, 1608, 1489, 1447, 1412, 1232, 1060, 1034, 852, 736 cm⁻¹; MS (ESI) m/z (relative Intensität) 567.1 [M⁺-(Br+xAgBr)]. Das ¹³C-Signal des Carbens (C-2) ist nicht sichtbar.

Einkristalle des Produktes der photochemischen Zersetzung ($x = 0$) werden durch Umkristallisieren (*n*-Hexan/CH₂Cl₂) erhalten.

Benzyliden-dichloro-(3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluor-octyl)-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (194)

Imidazoliumsalz **180** (300 mg, 0.45 mmol, 1.3 Äquiv.), $\text{KO}t\text{Bu}$ (51 mg, 0.46 mmol, 1.3 Äquiv.) und $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})$ (**2a**) (281 mg, 0.34 mmol) werden unter Argon in Toluol (20 mL) 1.5 h bei RT gerührt. Hieraufhin wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch abschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O 4/1 \rightarrow CH_2Cl_2) wird **194** (155 mg, 42 %) als violetter Feststoff erhalten.

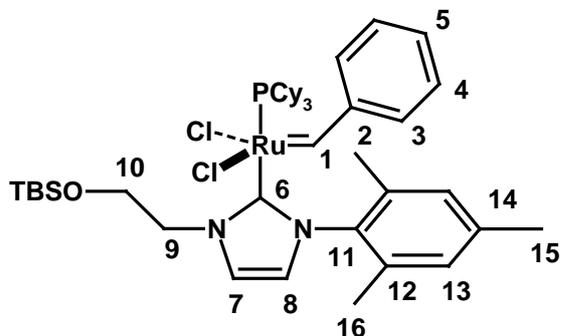


^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 19.21 (s, 1H, 1-H), 7.82 (br, 2H, 3-H), 7.44 (t, 1H, 5-H, $J = 7.3$ Hz), 7.26 (s, 1H, 9-H), 7.14 (t, 2H, 4-H, $J = 7.7$ Hz), 6.87 (d, 1H, 8-H, $J = 1.9$ Hz), 6.31 (br, 2H, 19-H), 5.04 (t, 2H, 9-H, $J = 7.0$ Hz), 3.18 (tt, 2H, 7-H, $J = 19.5, 7.0$ Hz), 2.35 (s, 3H, 21-H), 2.30-2.15 (m, 3H), 1.91 (s, 6H, 22-H), 1.80-1.60 (m, 15H), 1.50-1.10 (m, 15H); ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 81 MHz) δ 32.3; ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 282 MHz) δ -81.1 (t, 3F, $^3J_{\text{FF}} = 8.7$ Hz, F-16), -113.1 (br, 2F), -121.9 (br, 2F), -122.9 (br, 2F), -123.5 (br, 2F), -126.3 (br, 2F); IR (KBr) 3170, 3130, 3099, 3076, 3060, 2928, 2852, 1611, 1588, 1571, 1490, 1448, 1348, 1239, 1194, 1145, 1122, 1078, 1025, 895, 848, 743, 689 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z 1039.6 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]; $\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{F}_{13}\text{N}_2\text{PRu}$ (1074.87) *ber.*: C, 50.28; H, 5.25; N, 2.61; *gef.*: C, 50.21; H 5.34; N, 2.56.

Benzyliden-dichloro-(3-(2-tert-butyl-dimethyl-silanyloxy-ethyl)-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-yliden)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (195)

Imidazoliumsalz **176** (170 mg, 0.40 mmol, 1.2 Äquiv.), $\text{KO}t\text{Bu}$ (45 mg, 0.40 mmol, 1.2 Äquiv.) und $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})$ (**2a**) (270 mg, 0.33 mmol) werden unter Argon in Toluol (25 mL) 4 h bei RT gerührt. Hieraufhin wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch abschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O 4/1) wird **195** (109 mg, 37 %) als violetter Feststoff erhalten.

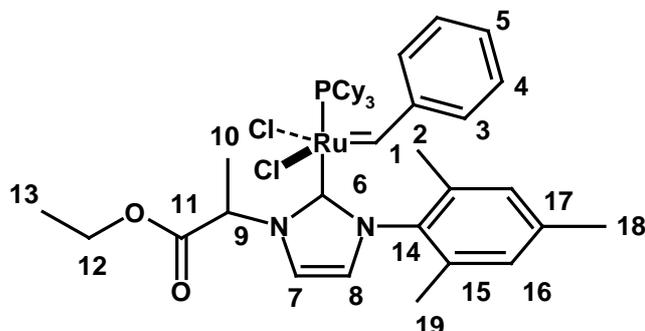
Einkristalle werden durch Umkristallisieren des Produktes aus *n*-Pentan erhalten.



^1H NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz) δ 19.16 (s, 1H), 7.86 (br, 2H, 3-H), 7.50-7.25 (m, 1H, 8-H), 7.41 (t, 1H, 5-H, $J = 7.1$ Hz), 7.12 (t, 2H, 4-H, $J = 7.8$ Hz), 6.80 (m, 1H, 7-H), 6.30 (m, 2H, 13-H), 4.83 (t, 2H, $J = 4.6$ Hz), 4.35 (t, 2H, $J = 4.8$ Hz), 2.45-2.05 (m, 3H), 2.34 (s, 3H), 1.92 (s, 6H), 1.90-1.50 (m, 15H), 1.45-1.05 (m, 15H), 0.94 (s, 9H), 0.09 (s, 6H); ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 81 MHz) δ 35.4; IR (KBr) 3167, 3129, 3100, 3055, 2925, 2850, 1907, 1609, 1471, 1462, 1445, 1250, 1232, 1118, 1074, 894, 847, 829, 779 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z 851 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$]; $\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPRSi}$ (887.10) *ber.*: C, 60.93; H, 8.07; N, 3.16; *gef.*: C, 61.11; H, 8.13; N, 3.11.

Benzyliden-dichloro-(1-(1-ethoxycarbonyl-ethyl)-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (196)

Imidazoliumsalz **178** (334 mg, 0.91 mmol, 1.2 Äquiv.), KO^tBu (101 mg, 0.90 mmol, 1.2 Äquiv.) und RuCl₂(PCy₃)₂(CHPh) (**2a**) (620 mg, 0.75 mmol) werden unter Argon in Toluol (30 mL) 4h bei RT gerührt. Hieraufhin wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch abschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O 4/1→CH₂Cl₂) wird **196** (263 mg, 42 %) als roter Feststoff erhalten.

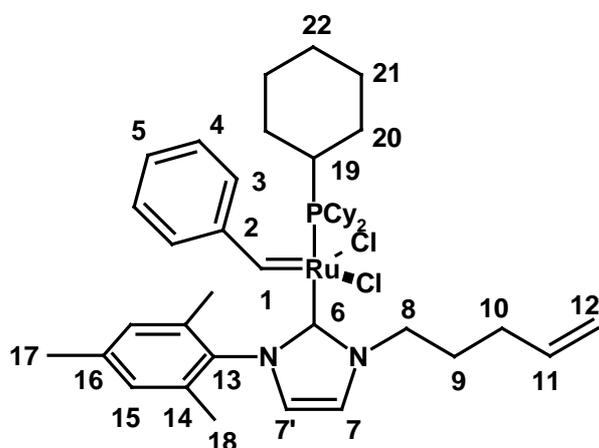


¹H NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ 19.16 (s, 1H, 1-H), 7.82 (br, 2H, 3-H), 7.53 (m, 1H, 5-H), 7.42 (m, 1H, 8-H), 7.12 (t, 2H, 4-H, *J* = 7.6 Hz), 6.87 (d, 1H, 7-H, *J* = 2.1 Hz), 6.30 (m, 2H, 16-H), 5.96 (q, 1H, 9-H, *J* = 7.4 Hz), 4.40-4.20 (m, 2H, 12-H), 2.40-2.20 (m, 3H), 2.34 (s, 3H, 18-H), 2.00-1.50 (m, 15H), 1.99 (d, 3H, 10-H, *J* = 7.3 Hz), 1.93 (s, 6H,

19 H), 1.45-1.00 (m, 15H), 1.33 (t, 3H, 13-H, *J* = 7.2 Hz); ³¹P NMR (CD₂Cl₂, 81 MHz) δ 35.6; IR (KBr) 3173, 3136, 3102, 3055, 2926, 2849, 1749, 1609, 1570, 1488, 1445, 1183, 1082, 893, 739, 686 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* 793.4 [M⁺-Cl]; C₄₂H₆₁Cl₂N₂O₂PRu (915.86) *ber.*: C, 60.86; H, 7.42; N, 3.38; *gef.*: C, 60.75; H, 7.38; N, 3.32.

Benzyliden-dichloro-(3-(pent-4-enyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (199)

Imidazoliumsalz **182** (316 mg, 0.94 mmol, 1.2 Äquiv.), KO^tBu (94 mg, 0.88 mmol, 1.1 Äquiv.) und RuCl₂(PCy₃)₂(CHPh) (**2a**) (646 mg, 0.79 mmol) werden unter Argon in Toluol (40 mL) 3 h bei RT gerührt. Hieraufhin wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch abschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O 4/1→CH₂Cl₂/Et₂O 4/1) wird **199** (263 mg, 42 %) als roter Feststoff erhalten.



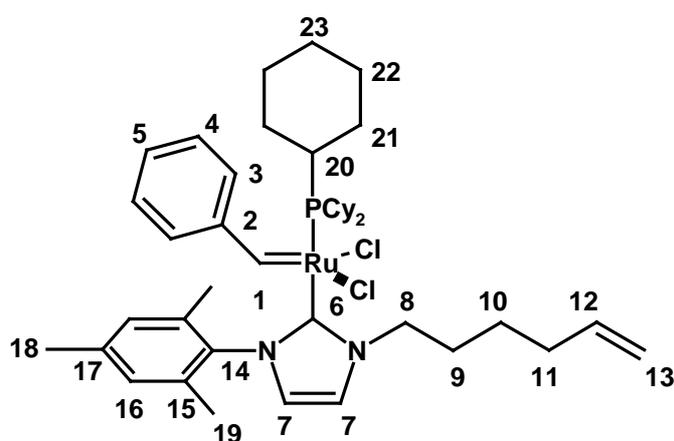
¹H NMR (CD₂Cl₂, 200 MHz) δ 19.22 (s, 1H), 7.87 (br, 2H, 3-H), 7.50-7.35 (m, 1H, 5-H), 7.30-7.20 (m, 1H, 7-H), 7.13 (t, 2H, 4-H, *J* = 7.5 Hz), 6.85 (d, 1H, 7'-H, *J* = 1.9 Hz), 6.40-6.20 (br, 2H, 15-H), 5.97 (ddm, 1H, 11-H, *J* = 17, 10.4 Hz), 5.15 (dm, 1H, 12-H_{trans}, *J* = 17 Hz), 5.08 (dm, 1H, 12-H_{cis}, *J* = 10.4 Hz), 4.72 (t, 2H, 8-H, *J* = 7 Hz), 2.40-2.25 (m, 3H, 19-H), 2.34 (s, 3H, 17-H), 2.25-2.10 (m, 2H), 1.93 (s, 6H, 18-H), 1.95-1.85 (m, 2H), 1.80-1.50 (m, 15H), 1.45-1.00 (m,

15H); ³¹P NMR (CD₂Cl₂, 81 MHz) δ 34.0; IR (KBr) 3161, 3124, 2925, 2849, 1639, 1608, 1589, 1490, 1445, 1408, 1238, 1173, 1005, 895, 737, 687 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z* 795.5 [M⁺],

761.5 [M^+-Cl]; $C_{42}H_{61}Cl_2N_2PRu$ (796.91) *ber.*: C, 63.30; H, 7.72; N, 3.52; *gef.*: C, 63.26; H 7.66; N, 3.48.

Benzylden-dichloro-(3-(hex-5-enyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (200)

Imidazoliumsals **183** (162 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv.), $KOtBu$ (53 mg, 0.47 mmol, 1.2 Äquiv.) und $RuCl_2(PCy_3)_2(CHPh)$ (**2a**) (328 mg, 0.40 mmol) werden unter Argon in Toluol (25 mL) 3 h bei RT gerührt. Hieraufhin wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch abschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/ Et_2O 4/1 \rightarrow CH_2Cl_2/Et_2O 4/1) wird **200** (132 mg, 41 %) als roter Feststoff erhalten.

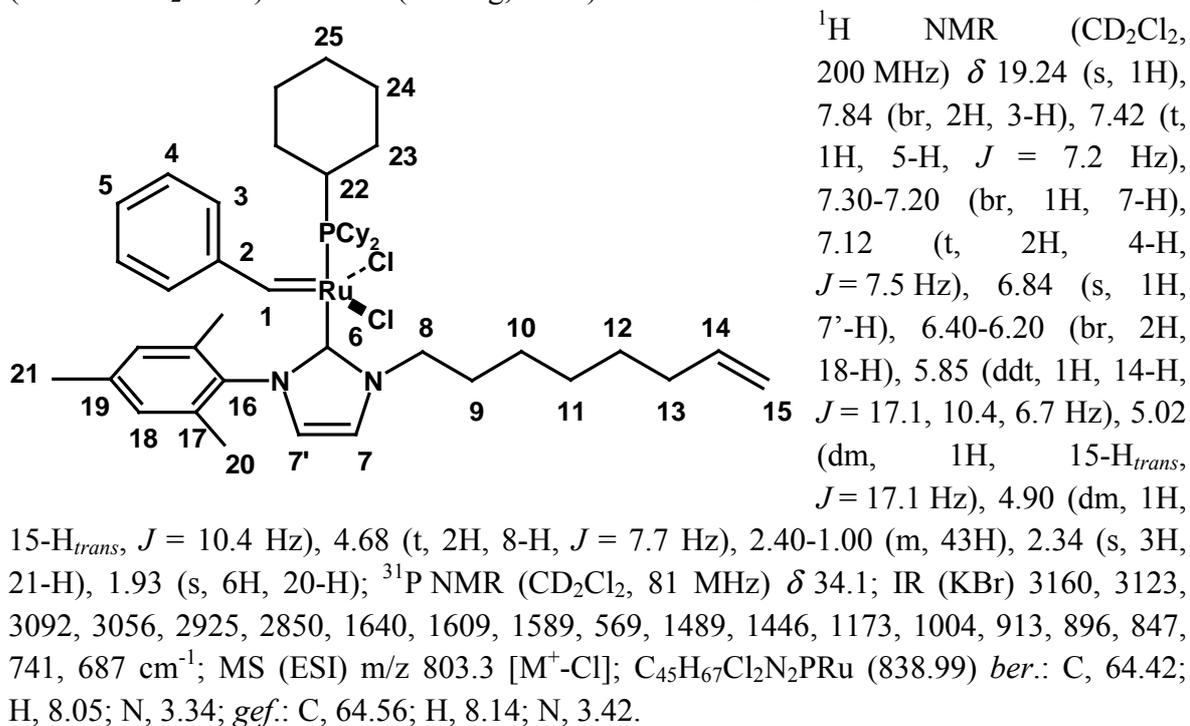


1H NMR (CD_2Cl_2 , 200 MHz) δ 19.23 (s, 1H, 1-H), 7.86 (br, 2H, 3-H), 7.42 (t, 1H, 5-H, $J = 7.1$ Hz), 7.27 (s, 1H, 7-H), 7.13 (t, 2H, 4-H, $J = 7.8$ Hz), 6.84 (s, 1H, 7-H), 6.40-6.20 (br, 2H, 16-H), 5.89 (ddt, 1H, 12-H, $J = 17.1$, 10.4, 6.7 Hz), 5.08 (dm, 1H, 13- H_{trans} , $J = 17.1$ Hz), 5.02 (dm, 1H, 13- H_{cis} , $J = 10.3$ Hz), 4.70 (t, 2H, 8-H, $J = 7.5$ Hz), 2.40-2.15 (m, 5H), 2.34 (s, 3H, 18-H), 2.00-1.80 (m,

2H), 1.93 (s, 6H, 19-H), 1.80-1.50 (m, 15H), 1.45-1.00 (m, 17H); ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 81 MHz) δ 34.2; IR (KBr) 3161, 3123, 3096, 2925, 2849, 1640, 1490, 1445, 1409, 1240, 1173, 1004, 913, 895, 847, 741, 687 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z 775.5 [M^+-Cl]; $C_{43}H_{63}Cl_2N_2PRu$ (810.93) *ber.*: C, 63.69; H, 7.83; N, 3.45; *gef.*: C, 63.78; H 7.89; N, 3.42.

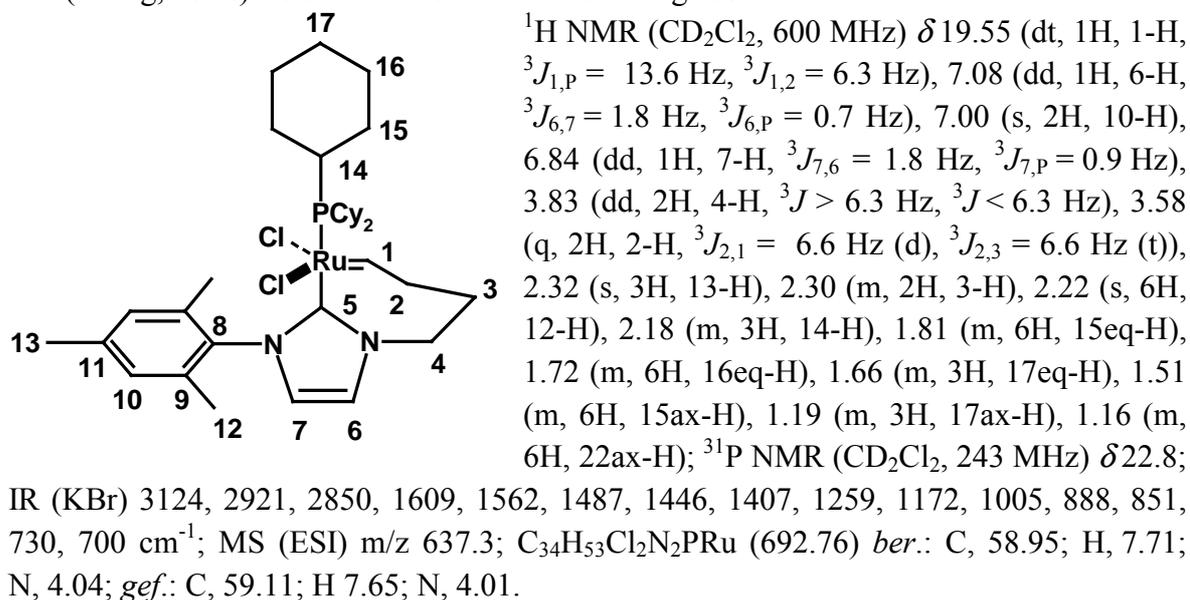
**Benzylden-dichloro-(3-(oct-7-enyl)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-imidazolin-2-yliden)-
(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (201)**

Imidazoliumsalz **184** (172 mg, 0.46 mmol, 1.3 Äquiv.), KO t Bu (51 mg, 0.46 mmol, 1.3 Äquiv.) und RuCl₂(PCy₃)₂(CHPh) (**2a**) (281 mg, 0.34 mmol) werden unter Argon in Toluol (20 mL) 1.5 h bei RT gerührt. Hieraufhin wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch abschließende Säulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Et₂O 4/1) wird **201** (115 mg, 40 %) als roter Feststoff erhalten.



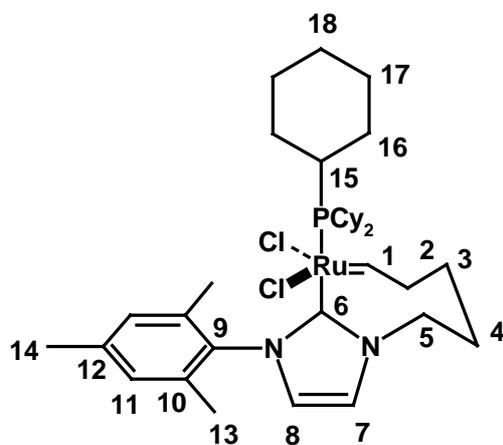
8,8-Dichloro-8-(tricyclohexylphosphin)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-4,5,6,8a-tetrahydro-1H-1,3a-diaza-8-ruthena-azulen (207)

199 (25 mg, 0.03 mmol) wird in *n*-Hexan (100 mL) 45 min bei RFT gerührt. Hieraufhin wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel langsam i. Vak. entfernt, wobei sich **207** (17 mg, 78 %) als braune kristalline Verbindung abscheidet.



9,9-Dichloro-9-(tricyclohexylphosphin)-1-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,4,5,6,7,9a-hexahydro-1,3a-diaza-9-ruthena-cyclopentacycloocten (208)

200 (30 mg, 0.04 mmol) wird in *n*-Pentan (70 mL) 1 h bei RFT gerührt. Hieraufhin wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel langsam i. Vak. entfernt, wobei sich **208** (20 mg, 77 %) als braune kristalline Verbindung abscheidet.

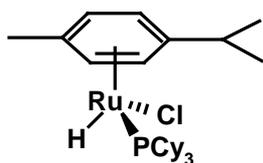


$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 200 MHz) δ 20.22 (dt, 1H, 1-H, $J = 9.8, 4.9$ Hz), 7.08 (dm, 1H, 7-H, $J = 1.8$ Hz), 6.99 (s, 2H, 11-H), 6.83 (s, 1H, 8-H), 3.56 (tm, 2H, 2-H, $J = 4.9$ Hz), 2.93 (m, 2H), 2.35-2.10 (m, 5H), 2.33 (s, 3H, 14-H), 2.27 (s, 6H, 13-H), 1.85-1.60 (m, 17H), 1.55-1.10 (m, 15H); $^{31}\text{P NMR}$ (CD_2Cl_2 , 81 MHz) δ 29.1; IR (KBr) 3123, 2924, 2852, 1609, 1569, 1485, 1462, 1448, 1405, 1387, 1160, 885, 852, 733, 698 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z 706.3 [M^+]; $\text{C}_{35}\text{H}_{55}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$ (706.78) *ber.*: C, 59.48; H, 7.84; N, 3.96; *gef.*: C, 59.36;

H, 7.88; N, 4.02.

Chloro-hydrido-(η^6 -4-*iso*-propyl-methyl-benzol)-(tricyclohexylphosphin)-ruthenium (216)

$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) (185 mg, 0.30 mmol), PCy_3 (467 mg, 1.66 mmol) und Na_2CO_3 (189 mg, 1.78 mmol) werden in Isopropanol (15 mL) 15 h bei RFT gerührt. Hieraufhin wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird Benzol (20 mL) hinzugegeben und filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. **216** (62 mg, 37 %) wird als gelber Feststoff erhalten, der verunreinigt ist.



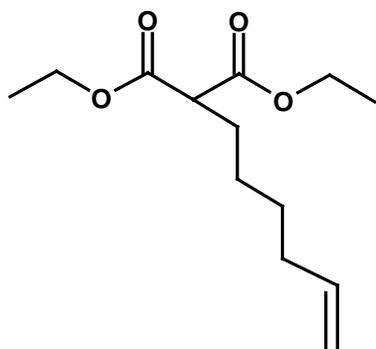
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 4.52 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 4.31 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 2.40-2.10 (m, 3H), 2.00-1.55 (m, 18H), 1.45-1.00 (m, 22H), -7.99 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 49.8$ Hz); ^{31}P (CD_2Cl_2 , 122 MHz) 53.2; IR (KBr) 3072, 2924, 2846, 1907, 1443, 1172, 847, 734 cm^{-1} ; MS (ESI) m/z (relative Intensität) 517 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$) 515.

Einkristalle von **216** werden durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von *n*-Pentan und Benzol erhalten.

4.8 Reaktionen mit den *in-situ* Systemen

2-Hex-5-enyl-malonsäurediethylester (**297**)

NaH (1.2 g, 50 mmol) wird in DMF (90 mL) suspendiert und bei 0 °C tropfenweise mit Malonsäurediethylester (6.0 g, 38 mmol) innerhalb von 15 min versetzt. Zu der auf RT erwärmten Suspension wird 6-Brom-hex-1-en (6.1 g, 38 mmol) gegeben. Die Suspension wird 42 h bei RT gerührt und daraufhin mit H₂O (50 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird viermal mit MTBE (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (20 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 60:1→30:1) gereinigt. **297** (3.2 g, 35 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.

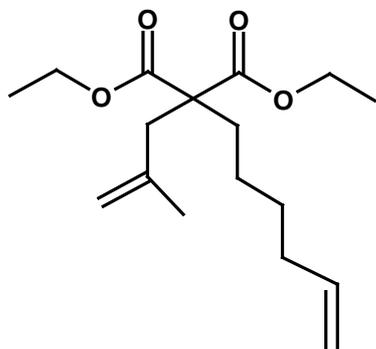


¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.73 (ddt, 1H, $J = 17.1, 10.3, 6.6$ Hz), 4.94 (dm, 1H, $J = 17.1$ Hz), 4.89 (dm, 1H, $J = 10.3$ Hz), 4.14 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz), 3.26 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz), 2.05-1.95 (m, 2H), 1.90-1.80 (m, 2H), 1.45-1.20 (m, 4H), 1.22 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 169.5, 138.5, 114.5, 61.2, 51.9, 33.3, 28.5, 28.4, 26.7, 14.0; IR (Film) 3078, 2981, 2933, 1752, 1734, 1641, 1369, 1255, 1233, 1212, 1177, 1152, 1030, 966, 912 cm⁻¹; MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 242 ($[M^+]$ <1), 196 (9), 173 (56), 160 (59), 150 (41), 133 (27),

122 (58), 95 (43), 80 (100), 73 (28), 55 (68), 41 (46).

2-Hex-5-enyl-2-(2-methyl-allyl)-malonsäurediethylester (**255**)

NaH (60 mg, 2.5 mmol) wird in DMF (50 mL) suspendiert und bei 0 °C tropfenweise mit **297** (454 mg, 1.9 mmol) innerhalb von 15 min versetzt. Zu der auf RT erwärmten Suspension wird Methallylchlorid (177 mg, 2.5 mmol) gegeben. Die Suspension wird 24 h bei RT gerührt und daraufhin mit H₂O (50 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird viermal mit MTBE (30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (20 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1→20:1) gereinigt. Die Verbindung **255** (200 mg, 36 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.



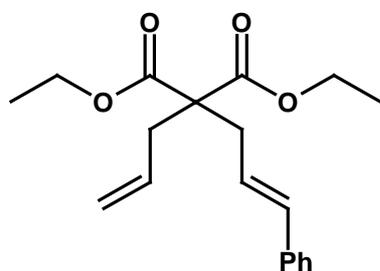
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.79 (ddt, 1H, $J = 17.1, 10.3, 6.7$ Hz), 4.98 (dm, 1H, $J = 17.1$ Hz), 4.92 (dm, 1H, $J = 10.3$ Hz), 4.84 (m, 1H), 4.72 (m, 1H), 4.14 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 4.13 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.67 (s, 2H), 2.04 (m, 2H), 1.90-1.80 (m, 2H), 1.64 (s, 3H), 1.45-1.30 (m, 2H), 1.25-1.10 (m, 2H), 1.23 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 171.6, 141.2, 138.9, 115.1, 114.2, 61.1, 56.9, 40.0, 33.5, 31.9, 29.1, 23.5, 23.0, 13.9; IR (Film) 3077, 2980, 2932, 1733, 1642, 1464, 1447, 1256,

1191, 1096, 1032, 996, 908 cm⁻¹; MS (EI) m/z (relative Intensität) 296 ($[M^+]$ 14), 250 (15), 223 (100), 214 (62), 205 (11), 168 (32), 149 (33), 139 (10), 122 (58), 107 (22), 93 (26), 81

(11), 67 (29), 55 (34), 41 (43); C₁₇H₂₈O₄ (296.40) *ber.*: C, 68.89; H, 9.52; *gef.*: C, 68.76; H 9.60.

2-Allyl-2-((Z)-3-phenyl-allyl)-malonsäurediethylester (219)

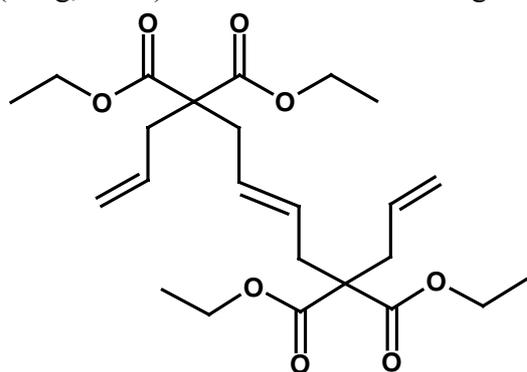
In analoger Weise wird **219** in einer Ausbeute von 63 % erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 7.30-7.20 (m, 5H), 6.48 (d, 1H, *J* = 15.8 Hz), 6.09 (dt, 1H, *J* = 15.8, 7.7 Hz), 5.75 (ddt, 1H, *J* = 17.0, 10.1, 7.5 Hz), 5.20-5.17 (dm, 1H, *J* = 7.5 Hz), 5.15-5.13 (m, 1H), 4.19 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 2.80 (dd, 2H, *J* = 7.7, 1.2 Hz), 2.70 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz), 1.26 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 170.6, 137.3, 133.9, 132.6, 128.6, 127.4, 126.2, 124.2, 119.0, 61.3, 57.7, 37.1, 36.1, 14.0; IR (Film) 3061, 3081, 3027, 2982, 2937, 2907, 1729, 1642, 1599, 1578, 1496, 1465, 1445, 1367, 1287, 1244, 1206, 1188, 1141, 1095, 1033, 968, 922, 860, 742, 694 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 316 ([M⁺] 15), 294 (1), 275 (44), 229 (93), 213 (5), 196 (3), 183 (24), 169 (23), 129 (16), 117 (100), 115 (82), 104 (25), 91 (42), 79 (10), 65 (4), 55 (3), 41 (7).

(E)-2,7-Diallyl-2,7-bis-ethoxycarbonyl-oct-4-en-1,8-dicarbonsäurediethylester (220)

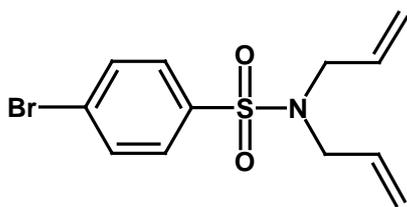
KH (1.0 g, 24 mmol) wird in DMF (50 mL) suspendiert und bei 0 °C innerhalb von 15 min tropfenweise mit Allyl-malonsäurediethylester (3.5 g, 17 mmol) versetzt. Zu der auf RT erwärmten Suspension wird eine Lösung von 1,4-Dibrom-but-2-en (4.4 g, 20 mmol) in DMF (10 mL) gegeben. Die Suspension wird 36 h bei RT gerührt und daraufhin mit H₂O (50 mL) versetzt. Die wäßrige Phase wird viermal mit MTBE (50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (20 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1→20:1) gereinigt. Die Verbindung **220** (2.1 g, 55 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.64 (ddt, 2H, *J* = 17.0, 10.1, 7.4 Hz), 5.40-5.32 (m, 2H), 5.20-5.05 (m, 4H), 4.16 (q, 8H, *J* = 7.1 Hz), 2.60-2.55 (m, 8H), 1.24 (t, 12H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 170.6, 132.6, 128.6, 118.9, 61.3, 57.2, 36.5, 35.4, 14.0; IR (Film) 3080, 2982, 2937, 1733, 1642, 1444, 1367, 1299, 1280, 1209, 1186, 1142, 1096, 1038, 923, 858 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 452 ([M⁺] 2), 407 (11), 361 (16), 315 (8), 291 (8), 269 (7), 253 (30), 200 (100), 179 (32), 154 (56), 108 (51), 79 (16), 41 (13).

***N,N*-Bisallyl-4-brom-benzolsulfonamid (248)**

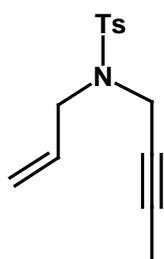
Eine Lösung von Bisallylamin (1.57 g, 16.2 mmol) in Pyridin (10 mL) wird bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise innerhalb von 30 min mit einer Lösung aus 4-Brombenzolsulfonylchlorid (5.10 g, 20.0 mmol) in Pyridin (20 mL) versetzt. Die Lösung wird 20 h bei RT gerührt. Daraufhin wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird viermal mit H_2O (50 mL) gewaschen und mit MTBE (100 mL) aufgenommen. Die Lösung wird zweimal mit ges. NaHCO_3 -Lösung (25 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Hieraufhin wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Die Verbindung **248** (2.97 g, 58 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.



^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.68 (s, 4H), 5.61 (m, 2H), 5.18 (m, 2H), 5.13 (m, 2H), 3.79 (d, 4H, $J=6.3$ Hz); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 139.6, 132.5, 132.4, 128.7, 127.3, 119.0, 49.4; IR (Film) 3085, 3015, 2984, 2921, 2858, 1643, 1575, 1471, 1442, 1389, 1349, 1165, 1090, 992, 930, 905, 775 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 317 ($[\text{M}^+$, ^{81}Br] 16), 315 ($[\text{M}^+$, ^{79}Br] 15), 288 (24), 252 (8), 221 (37), 155 (41), 96 (89), 76 (21), 68 (53), 56 (35), 41 (100).

***N*-Allyl-*N*-but-2-ynyl-toluol-4-sulfonamid (265)**

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird **276** (405 mg, 1.62 mmol) in THF (10 mL) innerhalb von 15 min mit einer 1.6 molaren Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (1.3 mL, 2.08 mmol) tropfenweise versetzt. Die Lösung wird 30 min gerührt und daraufhin bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Methyljodid (485 mg, 3.42 mmol) versetzt. Nach 5 h wird bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ges. NH_4Cl -Lösung (10 mL) zugegeben und die erhaltene Lösung dreimal mit MTBE (25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und **265** (338 mg, 79 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1 \rightarrow 10:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



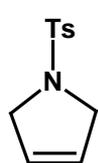
^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.72 (AA'XX', 2H), 7.28 (AA'XX', 2H), 5.70 (ddt, 1H, $J=17.0, 10.1, 6.4$ Hz), 5.27-5.18 (m, 2H), 4.01-3.99 (q, 2H, $J=2.4$ Hz), 3.77 (d, 2H, $J=6.4$ Hz), 2.41 (s, 3H), 1.52 (t, 3H, $J=2.4$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 143.2, 136.1, 132.1, 129.2, 127.8, 119.5, 81.5, 71.5, 48.9, 36.2, 21.5, 3.1; IR (Film) 3088, 3014, 2981, 2921, 2224, 1645, 1597, 1493, 1445, 1343, 1330, 1159, 1116, 1091, 1059, 898, 810, 756, 664, 544 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 263 ($[\text{M}^+$] 3), 248 (4), 236 (2), 222 (2), 198 (4), 155 (36), 139 (11), 108 (100), 91 (99), 80 (32), 65 (35), 53 (34), 41 (29).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Dienmetathese unter Verwendung von $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) und PCy_3 (AAV V)

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) und PCy_3 (2.2 Äquiv.) zu einer Lösung des jeweiligen Diens in CH_2Cl_2 gegeben. Die Lösung wird bei RFT gerührt bis kein weiterer Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie festgestellt wird. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

1-(Toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (**20**)

Gemäß der AAV V wird **19** (1.00 g, 3.99 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt und **20** (799 mg, 90 %) nach einer Reaktionszeit von 16 h durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylactat 10:1) als farbloser Feststoff erhalten.

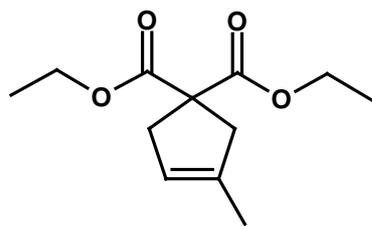


$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.29 (AA'XX', 2H), 5.63 (s, 2H), 4.10 (s, 4H), 2.41 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 143.8, 134.7, 130.1, 127.8, 125.8, 55.2, 21.9; IR (KBr) 3049, 2909, 2856, 1595, 1494, 1339, 1163, 1110, 820, 666, 546 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 223 ($[\text{M}^+]$ 35), 155 (32), 91 (77), 68 (100), 41 (24).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[141b]

3-Methyl-cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (**32**)

Gemäß der AAV V wird **221** (103 mg, 0.41 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt und **32** (79 mg, 86 %) nach einer Reaktionszeit von 4 d durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylactat 20:1→10:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



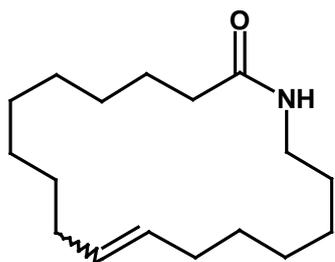
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.15 (s, 1H), 4.16 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz), 2.93 (m, 2H), 2.87 (m, 2H), 1.72-1.70 (m, 3H), 1.21 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 172.4, 137.4, 121.2, 61.4, 59.4, 44.5, 40.8, 16.0, 14.0; IR (Film) 3050, 2982, 2936, 1739, 1446, 1367, 1298, 1251, 1184, 1072, 1022, 861, 781 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 226 ($[\text{M}^+]$ 42), 181 (21), 152 (100), 124 (22),

107 (33), 93 (25), 79 (42), 67 (5), 53 (4).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[246]

Azacyclohexadec-11-en-2-on (**53**)

Gemäß der AAV V wird **231** (194 mg, 0.66 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt und **53** (132 mg, 75 %) nach einer Reaktionszeit von 26 h durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylactat 3:1→1:1) als farbloser Feststoff erhalten.

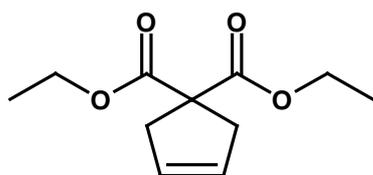


^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.65 (br, 1H), 5.49-5.22 (m, 2H), 3.35-3.21 (m, 2H), 2.22-1.98 (m, 6H), 1.64-1.17 (m, 20H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 172.9, 172.7, 131.0, 130.8, 130.1, 129.8, 38.9, 38.6, 36.9, 36.6, 31.8, 31.6, 29.9, 29.7, 29.5, 29.3, 29.2, 29.2, 28.7, 28.7, 28.6, 28.6, 28.1, 27.7, 27.6, 27.4, 26.8, 26.4, 26.1, 25.9; IR (KBr) 3304, 3090, 3006, 2927, 2853, 1642, 1557, 1460, 1437, 1362, 1291, 1274, 1245, 966, 724, 695 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 265 ($[\text{M}^+]$ 100), 250 (3), 236 (8), 222 (13), 208 (8), 194 (6), 182 (8), 168 (9), 154 (9), 140 (11), 126 (11), 114 (13), 100 (26), 81 (26), 67 (33), 55 (50), 41 (56).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[77]

3-Cyclopenten-1,1-dicarbon säure die ethylester (134)

Gemäß der AAV V wird **220** (231 mg, 0.51 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt und **134** (112 mg, 52 %) nach einer Reaktionszeit von 86 h durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylactat 10:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.60 (s, 2H), 4.16 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz), 2.98 (s, 4H), 1.23 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 172.1, 127.8, 61.6, 58.8, 40.8, 13.9; IR (Film) 3063, 2983, 2938, 2908, 2872, 1733, 1624, 1446, 1297, 1255, 1182, 1072, 1017, 952, 862, 698 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 212 ($[\text{M}^+]$ 23), 166 (52), 138 (89), 111 (52), 93 (44), 79 (63), 66 (84), 55 (8), 39 (20).

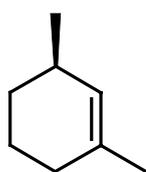
Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[245]

(R)-1,3-Dimethyl-cyclohexen (223)

Gemäß der AAV V wird **222** (4.22 g, 30.5 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 26 h werden mittels GC-MS 82 % **223** detektiert. Hieraufhin wird das Lösungsmittel i. Vak. mittels einer Drehbandkolonne entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 4:1) gereinigt, wobei das Lösungsmittel mit Hilfe einer Drehbandkolonne entfernt wird. Es werden zwei Fraktionen als farblose Flüssigkeiten erhalten, die jeweils noch CH_2Cl_2 beinhalten:

Fraktion I (220 mg, **222**/ CH_2Cl_2 16/1, \cong 7 %)

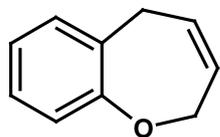
Fraktion II (3.80 g, **222**/ CH_2Cl_2 4/1, \cong 90 %).



^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.24 (s, 1H), 2.20-2.05 (m, 1H), 1.90-1.83 (m, 2H), 1.80-1.66 (m, 2H), 1.65-1.62 (m, 3H), 1.58-1.43 (m, 1H), 1.15-1.10 (m, 1H), 0.94 (d, 3H, $J = 7.1$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 133.3, 127.8, 31.2, 30.3, 30.0, 23.8, 22.0, 21.9; IR (Film) 3038, 2950, 1671, 1454, 1376, 1133, 966, 867, 809 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 110 ($[\text{M}^+]$ 27), 95 (100), 82 (16), 67 (46), 55 (15), 41 (14).

2,5-Dihydro-benzo[b]oxepin (225)

Gemäß der AAV V wird **224** (411 mg, 2.36 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt und **225** (269 mg, 78 %) nach einer Reaktionszeit von 62 h durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylactat 30:1) als leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.

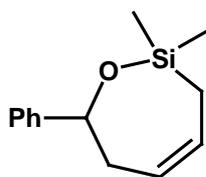


$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.30-6.95 (m, 4H), 5.90-5.80 (m, 1H), 5.55-5.40 (m, 1H), 4.65-4.55 (m, 2H), 3.55-3.40 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 158.7, 136.1, 128.8, 127.9, 127.3, 125.8, 124.0, 121.5, 71.2, 31.8; IR (Film) 3069, 3023, 2931, 2882, 1602, 1490, 1456, 1230, 1061, 761, 737 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 146 ($[\text{M}^+]$ 100), 145 (72), 131 (69), 127 (28), 117 (33), 115 (33), 103 (11), 91 (22), 77 (17), 63 (12), 51 (17), 39 (18); HR-MS *ber.* 146.0732; *gef.* 146.0733.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[248]

2,2-Dimethyl-7-phenyl-2,3,6,7-tetrahydro-[1,2]oxasilepin (227)

Gemäß der AAV V wird **226** (150 mg, 0.61 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt und **227** (112 mg, 84 %) nach einer Reaktionszeit von 18 h durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/MTBE 100:1) als leicht gelbliches Öl erhalten.

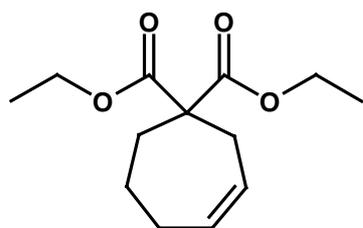


$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.45-7.30 (m, 4H), 7.24 (tt, 1H, $J = 7.2$, 1.5 Hz), 6.00-5.85 (m, 1H), 5.75-5.65 (m, 1H), 5.01 (dd, 1H, $J = 9.7$, 1.6 Hz), 2.75-2.60 (m, 1H), 2.37 (ddd, 1H, $J = 15.4$, 7.6, 1.8 Hz), 1.88 (ddd, 1H, $J = 15.0$, 6.7, 1.6 Hz), 1.56 (dd, 1H, $J = 15.0$, 7.7 Hz), 0.22 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 145.8, 128.8, 128.1, 126.9, 126.5, 125.4, 74.8, 39.9, 18.3, -0.4, -2.3; IR (Film) 3063, 3024, 2958, 2898, 1636, 1493, 1452, 1251, 1094, 1070, 1025, 937, 856, 839, 799, 726, 698 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 218 ($[\text{M}^+]$ 58), 164 (63), 163 (58), 149 (100), 128 (7), 115 (5), 97 (8), 75 (10).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[247]

Cyclohept-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (229)

Gemäß der AAV V wird **228** (125 mg, 0.47 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt und **229** (80 mg, 71 %) nach einer Reaktionszeit von 24 h durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylactat 20:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.

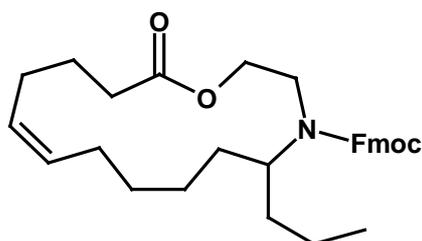


$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.90-5.75 (m, 1H), 5.70-5.60 (m, 1H), 4.13 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 4.13 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.64 (d, 2H, $J = 6.4$ Hz), 2.25-2.05 (m, 4H), 1.70-1.55 (m, 2H), 1.22 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 171.6, 134.0, 127.2, 61.1, 56.2, 36.6, 32.3, 28.3, 22.8, 13.9.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[248]

***N*-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-5-propenyl-1-oxa-4-aza-cyclopentadec-10-en-15-on (232)**

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (4 mg, 0.0007 mmol, 2 Mol-%) und PCy₃ (4 mg, 0.001 mmol, 4 Mol-%) zu einer Lösung von Dien **282** (160 mg, 0.31 mmol) in CH₂Cl₂ (200 mL) gegeben. Die Lösung wird 36 h bei RFT gerührt und daraufhin mit [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (4 mg, 0.0007 mmol, 2 Mol-%) und PCy₃ (4 mg, 0.001 mmol, 4 Mol-%) versetzt. Die Lösung wird hieraufhin weitere 14 h bei RFT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1→20:1→10:1) gereinigt. Die Verbindung **232** (101 mg, 67 %) wird als gelbes Öl erhalten.



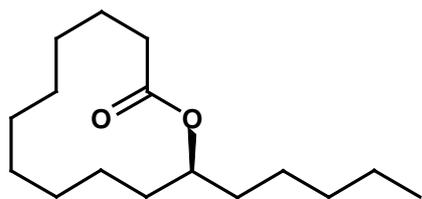
¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 7.81-7.75 (m, 2H), 7.65-7.55 (m, 2H), 7.45-7.25 (m, 4H), 4.40-5.10 (m, 2H), 4.65-4.40 (m, 2H), 4.25-2.80 (m, 6H), 2.35-2.20 (m, 2H), 2.15-0.70 (m, 19H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 173.4, 144.5, 144.4, 144.4, 141.6, 141.4, 133.1, 132.6, 131.7, 129.6, 129.3, 129.2, 127.6, 127.0, 124.9, 124.5, 119.9, 66.4, 64.5, 64.0, 63.9, 63.7, 47.7,

47.4, 35.7, 35.5, 35.3, 35.3, 33.8, 33.1, 32.0, 31.8, 31.6, 31.2, 30.0, 29.6, 29.2, 26.9, 25.7, 25.3, 23.3, 22.6, 22.1, 19.8, 14.0, 13.8; IR (Film) 3066, 3040, 2954, 2928, 2857, 1736, 1697, 1609, 1582, 1450, 1412, 1386, 1344, 1293, 1268, 1158, 1055, 1072, 972, 759, 741 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 489 ([M⁺] <1), 224 (3), 178 (100).

Die Daten stimmen mit den publizierten überein.^[77]

***(+)*-(S)-1-Pentyloxacyclododecan-2-on (233)**

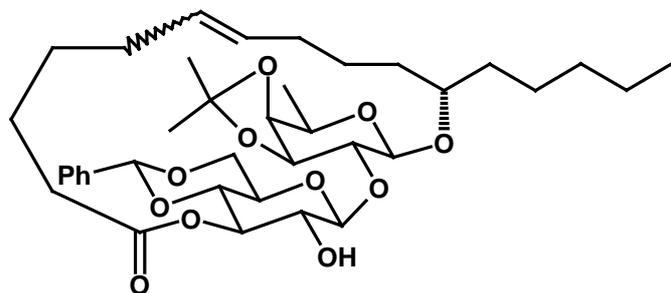
In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (9 mg, 0.01 mmol, 2.5 Mol-%), PCy₃ (11 mg, 0.04 mmol, 6.6 Mol-%) und Dien **278** (167 mg, 0.59 mmol) in CH₂Cl₂ (300 mL) 48 h gerührt. Hieraufhin werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (9 mg, 0.01 mmol, 2.5 Mol-%) und PCy₃ (11 mg, 0.04 mmol, 6.6 Mol-%) hinzugegeben und die Lösung weitere 96 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 500:1→100:1) gereinigt. Das *E/Z*-Gemisch des Cycloalkens wird in EtOH (25 mL) aufgenommen, mit Pd/C (5 Gew-%, 60 mg) versetzt und auf -78 °C abgekühlt. Es wird dreimal evakuiert und jeweils der Gasraum mit Wasserstoff befüllt. Die Suspension wird 26 h gerührt. Hieraufhin wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylester 100:1) gereinigt. **233** (57 mg, 38 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.



^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 5.01-4.92 (m, 1H), 2.45 (ddd, 1H, $J = 13.6, 8.3, 3.6$ Hz), 2.17 (ddd, 1H, $J = 13.8, 9.2, 3.7$ Hz), 1.80-1.20 (m, 24H), 0.88 (t, 3H, $J = 6.7$ Hz); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 173.6, 73.5, 34.9, 33.2, 31.8, 30.2, 25.4, 25.3, 25.2, 25.0, 23.7, 23.6, 23.4, 22.6, 20.3, 13.8; IR (Film) 2931, 2862, 1730, 1467, 1446, 1249, 1222, 1179, 1144, 1099 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 254 ($[\text{M}^+]$ 16), 236 (42), 183 (58), 154 (47), 125 (15), 111 (50), 98 (62), 81 (35), 69 (60), 55 (100), 41 (87). Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[105a]

(11*S*)-11-[[3,4-*O*-(1-methylethyliden)-2-*O*-[4,6-*O*[(*R*)-phenylmethyl]- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]- β -D-fucopyranosyl]oxy]intramol.-1,3''-hexadec-6-ensäureester (234)

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})_2]$ (**29**) (2 mg, 0.003 mmol, 5 Mol-%), PCy_3 (2 mg, 0.007 mmol, 15 Mol-%) und Dien **280** (30 mg, 0.05 mmol) in CH_2Cl_2 (70 mL) 75 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1 \rightarrow 10:1 \rightarrow 6:1) gereinigt. Die Verbindung **234** (20 mg, 70 %) wird als schwach farbloses Öl erhalten.

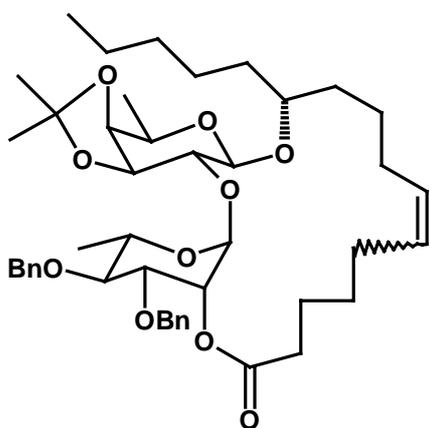


^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.48-7.42 (m, 2H), 7.40-7.32 (m, 3H), 5.65-5.30 (m, 2H), 5.52 (s, 1H), 5.47 (t, 1H, $J = 5.7$ Hz), 5.17 (t, 1H, $J = 8.9$ Hz), 5.02 (d, 1H, $J = 8.9$ Hz), 4.29 (dd, 1H, $J = 10.4, 5.0$ Hz), 4.23 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 4.13 (dd, 1H, $J = 7.2, 5.3$ Hz), 3.98 (dd, 1H, $J = 5.3, 2.0$ Hz), 3.95-3.70 (m, 4H), 3.60-3.40 (m, 3H), 2.60-2.42 (m, 2H), 2.40-2.18 (m, 2H), 2.15-1.90 (m, 5H), 1.90-1.20 (m, 23H), 0.90 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 173.5, 137.4, 130.8, 129.6, 129.2, 128.3, 126.3, 109.7, 102.2, 101.8, 98.9, 82.6, 79.3, 78.5, 76.8, 74.9, 74.4, 73.5, 68.8, 66.3, 36.4, 35.6, 34.7, 33.5, 32.0, 31.6, 28.1, 27.8, 26.2, 26.2, 25.0, 24.9, 22.7, 16.5, 13.9; IR (KBr) 3475, 2933, 2872, 1743, 1641, 1457, 1381, 1372, 1243, 1224, 1184, 1095, 1074, 1035, 1006, 920, 867, 800, 748, 697 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 688 ($[\text{M}^+]$ 2), 673 (3), 585 (3), 531 (7), 485 (30), 379 (6), 235 (32), 187 (17), 149 (26), 107 (51), 100 (68), 99 (100), 91 (21), 69 (26), 59 (20), 55 (30).

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.^[105a]

(11S)-11-[[3,4-Di-*O*-benzyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 2)]-3,4-*O*-(1-methylethyliden)- β -D-fucopyranosyl]oxy]intramol.-1,2''-hexadec-6-ensäureester (235)

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (0.5 mg, 0.001 mmol, 3 Mol-%), PCy₃ (0.7 mg, 0.002 mmol, 7 Mol-%) und Dien **279** (28 mg, 0.04 mmol) in CH₂Cl₂ (70 mL) 24 h gerührt. Hieraufhin werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (0.5 mg, 0.001 mmol, 3 Mol-%) und PCy₃ (0.7 mg, 0.002 mmol, 7 Mol-%) hinzugegeben und die Lösung weitere 11 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1 \rightarrow 15:1 \rightarrow 10:1) gereinigt. Die Verbindung **235** (21 mg, 78 %) wird als farbloses Öl erhalten.



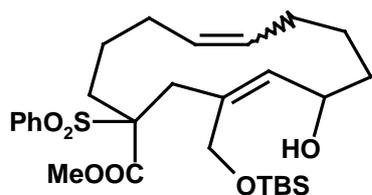
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.40-7.20 (m, 10H), 5.53-5.47 (m, 1H), 5.46-5.37 (m, 2H), 4.98 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz), 4.89 (d, 1H, *J* = 10.9 Hz), 4.72 (d, 1H, *J* = 11.2 Hz), 4.59 (d, 1H, *J* = 10.9 Hz), 4.55 (d, 1H, *J* = 11.3 Hz), 4.31 (d, 1H, *J* = 7.4 Hz), 4.10-4.00 (m, 2H), 3.99 (dd, 1H, *J* = 5.8, 2.1 Hz), 3.90-3.70 (m, 2H), 3.65-3.50 (m, 1H), 3.42 (t, 1H, *J* = 9.4 Hz), 3.39 (t, 1H, *J* = 6.5 Hz), 2.57-2.42 (m, 1H), 2.35-2.20 (m, 1H), 2.15-1.20 (m, 30H) 0.89 (t, 3H, *J* = 6.8 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 172.9, 172.8, 139.0, 138.6, 131.2, 130.2, 128.3, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 128.0,

127.6, 127.6, 110.3, 109.7, 103.2, 102.7, 98.0, 97.8, 82.9, 82.6, 80.2, 79.5, 79.0, 78.1, 77.5, 77.4, 76.3, 76.1, 75.2, 71.2, 71.2, 69.0, 69.0, 68.2, 68.1, 67.7, 34.4, 34.3, 34.0, 33.0, 32.3, 32.2, 29.8, 28.8, 27.9, 27.2, 26.1, 25.8, 25.0, 25.0, 24.2, 22.7, 18.3, 16.5, 13.9; IR (Film) 3030, 2931, 2860, 1734, 1608, 1497, 1455, 1381, 1367, 1280, 1243, 1219, 1179, 1114, 1070, 1044, 868, 736, 697 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 764 ([M⁺] <1), 749 (2), 608 (3), 607 (7), 567 (24), 499 (21), 453 (14), 363 (7), 327 (6), 235 (38), 217 (17), 91 (100).

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.^[105a]

3-(*Z*)-1-Phenylsulfonyl-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)-5-hydroxycyclotrideca-3,9-dien-carbonsäuremethylester (236)

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (9 mg, 0.02 mmol, 15 Mol-%) und PCy₃ (9 mg, 0.03 mmol, 32 Mol-%) zu einer Lösung von Dien **277 a** (56 mg, 0.01 mmol) in CH₂Cl₂ (70 mL) gegeben. Die Lösung wird 16 h bei RFT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1 \rightarrow 4:1) gereinigt. Die Verbindung **236** (36 mg, 68 %) wird als schwach gelbes Öl erhalten.

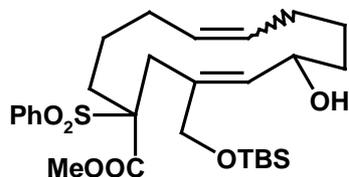


^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.95-7.83 (m, 2H), 7.65-7.50 (m, 3H), 5.65-5.20 (m, 3H), 4.45-3.80 (m, 1H), 3.75-3.45 (m, 5H), 3.00-1.30 (m, 15H), 0.73 (s), 0.70 (s), 0.68 (s), 0.64 (s) [9H], -0.09 (s), -0.10 (s), -0.11 (s), -0.13 (s), -0.14 (s), -0.17 (s) [6H]; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 168.6, 137.4, 134.0, 133.6, 132.7, 132.6, 131.2, 131.1, 131.0, 130.9, 130.8, 129.0, 128.5, 128.3, 76.3, 75.6, 69.7, 65.8, 52.4, 35.3, 34.4, 33.0, 32.4, 32.4, 25.8, 25.7, 25.7, 25.6, 23.8, 22.7, 22.0, 18.1, 14.1, -5.4, -5.5; IR (Film) 3524, 2953, 2928, 2856, 1741, 1672, 1585, 1447, 1378, 1307, 1257, 1227, 1140, 1079, 838, 778, 722, 690, 619 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 536 ($[\text{M}^+]$ <1), 479 (18), 337 (22), 320 (20), 319 (77), 263 (21), 245 (28), 231 (18), 217 (12), 213 (25), 199 (100), 185 (79), 135 (46), 75 (80), 73 (70), 55 (15), 41 (19).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[222,223]

3-(*E*)-1-Phenylsulfonyl-3-(*tert*-butyldimethylsilyloxymethyl)-5-hydroxycyclotrideca-3,9-dien-carbonsäuremethylester (**237**)

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) (2 mg, 0.0003 mmol, 3 Mol-%) und PCy_3 (2 mg, 0.001 mmol, 7 Mol-%) zu einer Lösung von Dien **277 b** (57 mg, 0.10 mmol) in CH_2Cl_2 (70 mL) gegeben. Die Lösung wird 21 h bei RFT gerührt und daraufhin mit $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) (3 mg, 0.0005 mmol, 5 Mol-%) und PCy_3 (3 mg, 0.001 mmol, 11 Mol-%) versetzt. Die Lösung wird insgesamt 4 d bei RFT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1→4:1) gereinigt. Die Verbindung **237** (38 mg, 70 %) wird als schwach gelbes Öl erhalten.

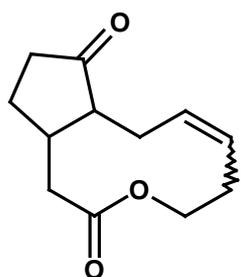


^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.91-7.78 (m, 2H), 7.70-7.48 (m, 3H), 5.88 (d, 1H, Isomer I, $J = 9.1$ Hz), 5.64 (d, 1H, Isomer II, $J = 8.8$ Hz), 5.51-5.20 (m, 2H), 4.48 (m, 1H), 4.39 (d, 1H, Isomer I, $J = 15.1$ Hz), 4.13 (d, 1H, Isomer I, $J = 15.1$ Hz), 3.86 (d, 2H, Isomer II, $J = 1.5$ Hz), 3.61 (s, 3H, Isomer I) 3.60 (s, 3H, Isomer II), 3.50-3.15 (m, 2H, Isomer I), 3.01 (d, 1H, Isomer II, $J = 15.1$ Hz), 2.59 (d, 1H, Isomer II, $J = 15.1$ Hz), 2.35-1.20 (m, 13H), 0.92 (s, 9H, Isomer I), 0.88 (s, 9H, Isomer II), 0.08 (s, 6H, Isomer I), 0.01 (s, 3H, Isomer II), -0.01 (s, 3H, Isomer II); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 169.5, 169.2, 137.5, 135.1, 134.0, 131.8, 131.8, 131.5, 130.7, 130.7, 130.0, 128.6, 128.5, 68.0, 66.4, 66.3, 66.1, 52.8, 52.6, 36.5, 34.1, 33.9, 32.5, 31.7, 30.9, 30.4, 30.3, 27.3, 26.3, 26.0, 25.9, 25.8, 25.3, 24.7, 23.5, 23.1, 22.0, 18.3, -5.28, -5.33.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[222,223]

(±)-Jasminketolacton (238a) und (±)-(6E, 8aR*, 11aR*)-1,4,5,8,8a,10,11,11a-Octahydrocyclopent[d]oxecin-2,9-dion (238b)

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (7 mg, 0.01 mmol, 5 Mol-%), PCy₃ (7 mg, 0.03 mmol, 11 Mol-%) und Dien **281** (54 mg, 0.23 mmol) in CH₂Cl₂ (200 mL) 90 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1→4:1) gereinigt. Die Verbindungen **238a** und **238b** (31 mg, 65 %) werden als schwach gelbes Öl erhalten.



Verhältnis (¹H NMR) **238a:238b**: 1.3:1

238a ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.52-5.30 (m, 2H), 4.61 (dt, 1H, *J* = 10.6, 4.7 Hz), 3.76 (td, 1H, *J* = 10.2, 3.7 Hz), 2.73 (dd, 1H, *J* = 14.0, 2.8 Hz), 2.70-2.58 (br, 1H), 2.51-2.40 (m, 4H), 2.17-2.00 (m, 5H), 1.89 (dt, 1H, *J* = 12.2, 3.7 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 218.2, 172.0, 131.2, 126.0, 62.2, 55.9, 41.3, 39.1, 37.3, 27.8, 25.6, 23.8.

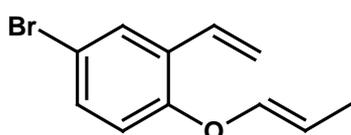
238b ¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.25-5.18 (m, 2H), 4.78 (td, 1H, *J* = 10.5, 5.6 Hz), 3.88-3.80 (m, 1H), 2.81 (d, 1H, *J* = 10.2 Hz), 2.56 (d, 1H, *J* = 13.7 Hz), 2.42-2.05 (m, 6H), 1.82-1.69 (m, 2H), 1.55-1.40 (m, 2H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 217.8, 173.9, 133.8, 127.9, 62.8, 57.3, 41.9, 41.1, 37.2, 34.0, 32.8, 29.0;

IR (Film) 3011, 2959, 2926, 1861, 1737, 1654, 1457, 1376, 1263, 1227, 1153, 1130, 1115, 1029, 815, 739 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 208 ([M⁺] 100), 190 (22), 178 (14), 163 (10), 149 (37), 148 (21), 135 (39), 134 (38), 122 (27), 92 (32), 67 (46), 55 (40), 41 (39).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[224]

4-Brom-1-((E)-propenyloxy)-2-vinyl-benzol (247)

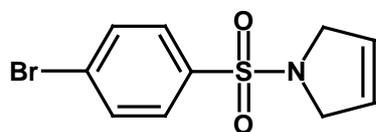
In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (10 mg, 0.02 mmol, 1.2 Mol-%), PCy₃ (10 mg, 0.04 mmol, 2.7 Mol-%) und Dien **246** (317 mg, 1.33 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) 3 h bei RFT gerührt. Hieraufhin werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (10 mg, 0.02 mmol, 1.2 Mol-%) und PCy₃ (10 mg, 0.04 mmol, 2.7 Mol-%) hinzugegeben und die Lösung wird weitere 137 h bei RFT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 80:1) gereinigt. Die Verbindung **247** (35 mg, 11 %) wird als leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 7.64 (d, 1H, *J* = 2.5 Hz), 7.32 (dd, 1H, *J* = 8.7, 2.5 Hz), 6.99 (dd, 1H, *J* = 17.7, 11.2 Hz), 6.84 (d, 1H, *J* = 8.7 Hz), 6.32 (dq, 1H, *J* = 6.0, 1.8 Hz), 5.79 (dd, 1H, *J* = 17.7, 1.1 Hz), 5.35 (dd, 1H, *J* = 11.1, 1.1 Hz), 4.96 (qm, 1H, *J* = 7.0 Hz), 1.73 (d, 3H, *J* = 7.0 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 153.8, 140.7, 131.4, 130.0, 129.4, 129.2, 116.9, 116.2, 115.0, 108.3, 9.2; IR (Film) 3088, 3048, 2919, 2861, 1669, 1626, 1590, 1477, 1393, 1359, 11253, 1232, 1184, 1126, 1018, 992, 915, 813, 741 cm⁻¹; MS (GC/MS) *m/z* (relative Intensität) 240 ([M⁺, ⁸¹Br] 23), 238 ([M⁺, ⁷⁹Br] 25), 225 (12), 223 (12), 211 (56), 209 (56), 198 (27), 196 (24), 159 (81), 144 (100), 131 (34), 118 (37), 102 (32), 91 (61), 76 (20), 63 (31), 51 (21), 39 (42).

1-(4-Brom-benzolsulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol (249)

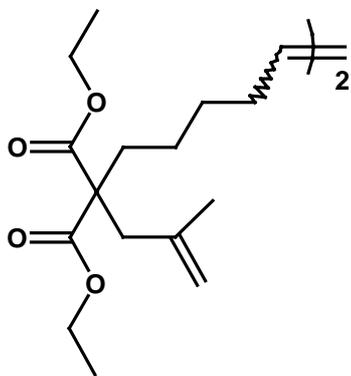
Gemäß der AAV V wird **248** (167 mg, 0.53 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2 Mol-% **29**) umgesetzt und **249** (114 mg, 75 %) nach einer Reaktionszeit von 14 h durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Hexan/Ethylactat 10:1) als farbloser Feststoff erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.69 (s, 4H), 5.67 (s, 2H), 4.09 (s, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 136.4, 132.5, 128.9, 127.5, 125.4, 55.0; IR (KBr) 3093, 2951, 2910, 2858, 1574, 1472, 1341, 1302, 1278, 1156, 1097, 1066, 1008, 948, 808, 740, 704, 620 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 289 ($[\text{M}^+$, ^{81}Br] 14), 287 ($[\text{M}^+$, ^{79}Br] 13), 221 (13), 219 (12), 157 (17), 155 (18), 68 (100).

(*E/Z*)-2,13-Bis-ethoxycarbonyl-2,13-bis-(2-methyl-allyl)-tetradec-7-en-1,14-dicarbonsäurediethylester (256)

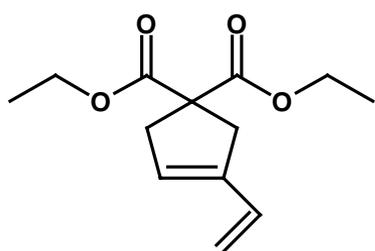
In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) (6.0 mg, 0.01 mmol, 2.5 Mol-%), PCy_3 (6.5 mg, 0.02 mmol, 5.9 Mol-%) und Dien **255** (116 mg, 0.39 mmol) in CH_2Cl_2 (200 mL) 90 h gerührt. Hieraufhin werden $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) (6.0 mg, 0.01 mmol, 2.5 Mol-%) und PCy_3 (6.5 mg, 0.02 mmol, 5.9 Mol-%) hinzugegeben und die Lösung weitere 40 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1→20:1→10:1) gereinigt. Die Verbindung **256** (69 mg, 66 %) wird als leicht gelbliches Öl erhalten. Des weiteren wird **255** (32 mg, 28 %) reisoliert.



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 5.35-5.25 (m, 2H), 4.80 (s, 2H), 4.68 (s, 2H), 4.14 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz), 4.13 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz), 2.66 (s, 4H), 2.00-1.75 (m, 4H), 1.61 (s, 6H), 1.45-1.05 (m, 12H), 1.21 (t, 12 H, $J = 7.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 171.7, 140.8, 130.1, 129.6, 115.3, 61.0, 56.9, 40.0, 32.2, 32.0, 31.9, 29.9, 29.7, 23.7, 23.2, 14.0; IR (Film) 3076, 2981, 2935, 1733, 1645, 1463, 1446, 1298, 1255, 1189, 1096, 1033, 969, 897 cm^{-1} ; MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 564 ($[\text{M}^+$] 100), 519 (39), 509 (4), 491 (22), 445 (24), 417 (14).

En-in-Cycloisomerisierungen mit dem System $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**)/ PCy_3 **3-Vinyl-cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (241)**

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) (7 mg, 0.01 mmol, 2.4 Mol-%) und PCy_3 (7 mg, 0.03 mmol, 5.4 Mol-%) zu einer Lösung von Enin **275** (110 mg, 0.46 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) gegeben. Die Lösung wird 40 h bei RFT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 30:1→20:1) gereinigt. Die Verbindung **241** (41 mg, 37 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten. Des weiteren wird **275** (52 mg, 47 %) reisoliert.



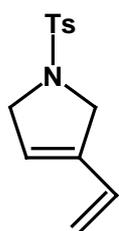
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 6.50 (dd, 1H, $J = 17.4$, 10.6 Hz), 5.60-5.58 (m, 1H), 5.11 (d, 1H, $J = 17.4$ Hz), 5.10 (d, 1H, $J = 10.6$ Hz), 4.17 (q, 4H, $J = 7.1$ Hz), 3.09 (d, 2H, $J = 1.1$ Hz), 3.06 (s, 2H), 1.24 (t, 6H, $J = 7.1$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 171.9, 140.1, 132.5, 127.2, 114.8, 61.7, 58.7, 40.7, 39.0, 13.9; IR (Film) 3090, 2982, 2938, 1733, 1645, 1596, 1465, 1264, 1251, 1182, 1161,

1071, 987, 906 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 238 ($[\text{M}^+]$ 27), 193 (10), 164 (100), 136 (17), 119 (18), 105 (41), 91 (94), 77 (17), 65 (18), 29 (61).

Die analytischen Daten sind im Einklang mit den publizierten Werten.^[249]

1-Toluol-4-sulfonyl-3-vinyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (242)

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) (5 mg, 0.008 mmol, 2 Mol-%) und PCy_3 (5 mg, 0.002 mmol, 4 Mol-%) zu einer Lösung von Enin **276** (109 mg, 0.437 mmol) in CH_2Cl_2 (40 mL) gegeben. Die Lösung wird 48 h bei RFT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 10:1) gereinigt. Die Verbindung **242** (35 mg, 32 %) wird als farbloser Feststoff erhalten. Des weiteren wird Enin **276** (25 mg, 23 %) reisoliert.



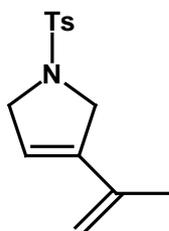
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.70 (AA'XX', 2H), 7.30 (AA'XX', 2H), 6.33 (dd, 1H, $J = 17.7$, 10.8 Hz), 5.56 (m, 1H), 5.13 (d, 1H, $J = 10.8$ Hz), 4.99 (d, 1H, $J = 17.7$ Hz), 4.20-4.10 (m, 4H), 2.40 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz) δ 143.8, 137.6, 134.0, 130.0, 129.9, 127.5, 123.5, 116.5, 55.2, 53.5, 21.3; IR (KBr) 3087, 2935, 2894, 2853, 1813, 1650, 1597, 1493, 1343, 1165, 1106, 999, 905, 832, 812, 667, 590, 547 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 249

($[\text{M}^+]$ 22), 222 (2), 155 (16), 139 (3), 94 (100), 91 (62), 67 (40), 65 (27), 41 (19); $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (249.33) *ber.*: C, 62.63; H, 6.06; N, 5.62; *gef.*: C, 62.52; H 6.11; N, 5.59.

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[249]

3-Isopropenyl-1-toluol-4-sulfonyl-2,5-dihydro-1H-pyrrole (243)

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (2 mg, 0.004 mmol, 2 Mol-%) und PCy₃ (3 mg, 0.008 mmol, 5 Mol-%) zu einer Lösung von Enin **265** (45 mg, 0.172 mmol) in CH₂Cl₂ (30 mL) gegeben. Die Lösung wird 5 h bei RFT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1→10:1) gereinigt. Die Verbindung **243**^[144] (36 mg, 80 %) wird als farbloser Feststoff erhalten.

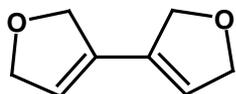


¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.71 (AA'XX', 2H), 7.29 (AA'XX', 2H), 5.56 (s, 1H), 4.95 (s, 1H), 4.74 (s, 1H), 4.25-4.15 (m, 4H), 2.39 (s, 3H), 1.82 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 143.4, 139.1, 136.5, 134.0, 129.7, 127.4, 120.6, 114.5, 55.4, 54.3, 21.5, 19.9; IR (KBr) 3086, 2957, 2915, 2839, 1637, 1604, 1596, 1493, 1477, 1458, 1342, 1163, 1105, 897, 833, 816, 672, 547 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 263 ([M⁺] 32), 222 (8), 155 (15), 139 (3), 108 (100), 91 (45), 81 (37), 65 (17), 53 (6), 41

(13).

2,5,2',5'-Tetrahydro-[3,3']bifuranyl (245)

In einem mit einer OSRAM-Lumilux[®]-Leuchtstoffröhre beleuchteten Abzug werden [RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (14 mg, 0.02 mmol, 1.2 Mol-%) und PCy₃ (14 mg, 0.05 mmol, 2.7 Mol-%) zu einer Lösung von Eninen **244** (300 mg, 1.80 mmol) in CH₂Cl₂ (70 mL) gegeben. Die Lösung wird 3 h bei RFT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan/MTBE 10:1) gereinigt. Die Verbindung **245** (197 mg, 79 %) wird als farbloser Feststoff erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.61 (s, 2H), 4.80-4.65 (m, 8H); ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 131.6, 122.8, 76.2, 75.0; IR (KBr) 3067, 2874, 2843, 1603, 1480, 1328, 1081, 1003, 898, 747 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 138 ([M⁺] 76), 110 (100), 95 (33), 79

(49), 77 (34), 67 (83), 53 (44), 41 (57).

Die analytischen Daten stimmen mit den publizierten überein.^[159]

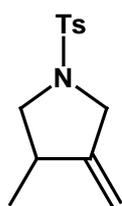
Dien-Cycloisomerisierungen mit dem System $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (29**) / $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ (**54**) / Cs_2CO_3 (**55**) sowie dem isolierten Komplex $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})\text{IMes}]$**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cycloisomerisierung von Dienen unter Verwendung des Systems $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (29**) / $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ (**54**) / Cs_2CO_3 (**55**) (AAV VI)**

$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**), $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ (**54**) (bzgl. **29**: 2 Äquiv.) und Cs_2CO_3 (**55**) (bzgl. **29**: 4 Äquiv.) werden in Toluol vorgelegt und mit dem jeweiligen Dien versetzt. Die Suspension wird bei 80 °C gerührt bis kein weiterer Umsatz des Substrates mittels Dünnschichtchromatographie festgestellt wird. Hieraufhin wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

1-(Toluol-4-sulfonyl)-3-methyl-4-methylen-pyrrolidin (213**)**

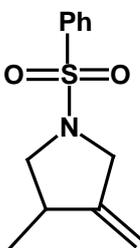
Gemäß der AAV VI wird **19** (100 mg, 0.40 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Mittels GC/MS-Kopplung werden nach 5 h 84 % **213** detektiert. Nach dieser Reaktionszeit wird **213** (42 mg, 42 %) als farbloser Feststoff erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.69 (AA'XX', 2H), 7.33 (AA'XX', 2H), 4.90 (dd, 1H, $J = 4.5, 2.1$ Hz), 4.85 (dd, 1H, $J = 4.5, 2.3$ Hz), 3.95 (dtd, 1H, $J = 14.1, 2.3, 0.9$ Hz), 3.74 (ddd, 1H, $J = 14.1, 3.9, 2.1$ Hz), 3.57 (m, 1H), 2.70-2.60 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.05 (d, 3H, $J = 6.5$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 149.6, 143.9, 132.8, 129.7, 127.8, 105.7, 55.2, 52.3, 37.5, 21.3, 15.8; IR (KBr) 3083, 2966, 2931, 1668, 1597, 1494, 1455, 1346, 1163, 1095, 1032, 896, 817, 665, 550 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 251 ($[\text{M}^+]$ 62), 236 (18), 222 (6), 184 (3), 155 (32), 96 (100), 91 (58), 69 (47), 65 (20), 41 (35); $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}$ (251.34) *ber.*: C, 62.12; H, 6.82; N, 5.57; *gef.*: C, 62.06; H, 6.74; N, 5.63.

1-Benzolsulfonyl-3-methyl-4-methylen-pyrrolidin (260**)**

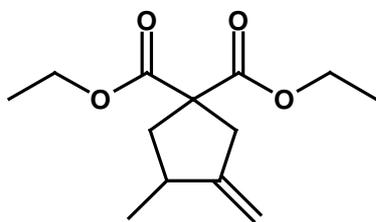
Gemäß der AAV VI wird **287** (103 mg, 0.43 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 14 h wird **260** (39 mg, 39 %) als farbloser Feststoff erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 7.85-7.75 (m, 2H), 7.65-7.50 (m, 3H), 4.91 (dd, 1H, $J = 4.9, 1.9$ Hz), 4.86 (m, 1H), 3.94 (dm, 1H, $J = 14.1$ Hz), 3.73 (dm, 1H, $J = 14.1$ Hz), 3.57 (m, 1H), 2.75-2.60 (m, 2H), 1.03 (d, 3H, $J = 6.4$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 149.5, 135.9, 132.8, 129.1, 127.7, 105.8, 55.2, 52.2, 37.5, 15.8; IR (KBr) 3065, 2967, 2935, 2872, 1668, 1474, 1447, 1347, 1311, 1165, 1095, 1055, 1032, 898, 820, 757, 719, 692, 600 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 237 ($[\text{M}^+]$ 75), 222 (23), 208 (7), 141 (31), 96 (100), 77 (66), 69 (62), 68 (26), 67 (21), 51 (18), 41 (45); $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (237.32) *ber.*: C, 60.73; H, 6.37; N, 5.90; *gef.*: C, 60.58; H, 6.31; N, 6.04.

3-Methyl-4-methylen-cyclopentan-1,1-dicarbonsäurediethylester (262)

Gemäß der AAV VI wird Bisallyl-malonsäurediethylester (112 mg, 0.47 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (2.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 22 h wird **262** (23 mg, 21 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ 4.90 (m, 1H), 4.80 (m, 1H), 4.15 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 4.14 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz), 2.96 (m, 2H), 2.55-2.40 (m, 2H), 1.73 (md, 1H, $J = 1.5$ Hz), 1.23 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz), 1.22 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz), 1.09 (d, 3H, $J = 6.4$ Hz); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ 171.9, 171.7, 153.9, 105.0, 61.5, 61.4, 58.2,

42.1, 40.4, 37.4, 17.8, 13.9; IR (Film) 3077, 2982, 2964, 2908, 1732, 1659, 1463, 1448, 1367, 1276, 1252, 1231, 1177, 1097, 1070, 1035, 880, 861 cm^{-1} ; MS (EI) m/z (relative Intensität) 240 ($[\text{M}^+]$ 8), 195 (14), 194 (8), 166 (100), 139 (12), 138 (13), 137 (17), 121 (16), 93 (100), 79 (21), 77 (21), 67 (7), 53 (7), 41 (8); $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (240.30) *ber.*: C, 64.98; H, 8.39; *gef.*: C, 65.11; H 8.33.

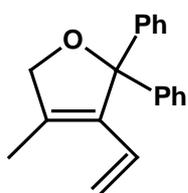
Die Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[250]

Enin-Cycloisomerisierungen mit dem System $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (29**) / $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ (**54**) / Cs_2CO_3 (**55**)**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cycloisomerisierung von Eninen unter Verwendung des Systems $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (29**) / $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ (**54**) / Cs_2CO_3 (**55**) (AAV VII)**

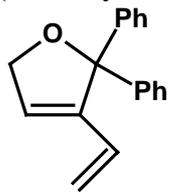
$[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**), $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ (**54**) (bzgl. **29**: 2 Äquiv.) und Cs_2CO_3 (**55**) (bzgl. **29**: 4 Äquiv.) werden in Toluol vorgelegt und 30 min bei 80 °C gerührt. Das jeweilige Enin wird daraufhin hinzugesetzt und die Suspension bei 80 °C gerührt bis kein weiterer Umsatz des Substrates mittels GC/MS-Kopplung festgestellt wird. Hieraufhin wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

Bezüglich der analytischen Daten der Verbindungen siehe Kapitel 4.4.8.

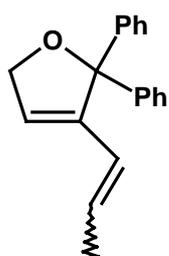
4-Methyl-2,2-diphenyl-3-vinyl-2,5-dihydro-furan (122)

Gemäß der AAV VII wird **121** (890 mg, 3.39 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 2 bzw. 4 h werden weitere 0.5 bzw. 1.5 Mol-% des katalytischen Systems (bezogen auf **29**) zugesetzt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 5 h wird **122** (312 mg, 35 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/ Et_2O 100:1) als

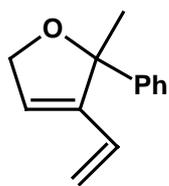
gelbliches Öl erhalten.

(1-Phenyl-2-vinyl-cyclopent-2-enyl)-benzol (123)

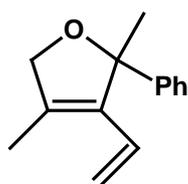
Gemäß der AAV VII wird **150** (525 mg, 2.11 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 100 min wird **123** (486 mg, 93 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 50:1) als leicht gelbes Öl erhalten.

2,2-Diphenyl-3-prop-1-enyl-2,5-dihydro-furan (124)

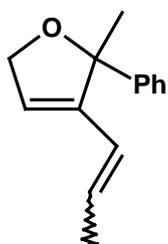
Gemäß der AAV VII wird **292** (1.17 g, 4.46 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 h werden weitere 0.5 Mol-% des katalytischen Systems (bezogen auf **29**) hinzugesetzt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 15 h wird **124** (0.61 g, 52 %, Isomenverhältnis 4/1) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) als gelbliches Öl erhalten.

(1-Methyl-2-vinyl-cyclopent-2-enyl)-benzol (125)

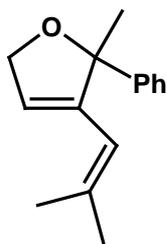
Gemäß der AAV VII wird **289** (850 mg, 4.56 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wird **125** (765 mg, 90 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 50:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.

2,4-Dimethyl-2-phenyl-3-vinyl-2,5-dihydro-furan (126)

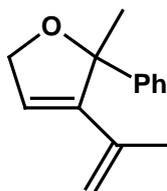
Gemäß der AAV VII wird **151** (683 mg, 3.41 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1.5 h wird **126** (512 mg, 75 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 200:1→100:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.

2-Methyl-2-phenyl-3-prop-1-enyl-2,5-dihydro-furan (127)

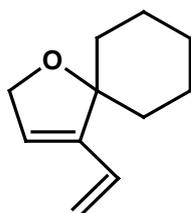
Gemäß der AAV VII wird **291** (924 mg, 4.61 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 120 min wird **127** (564 mg, 61 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) als gelbliches Öl erhalten.

2-Methyl-2-phenyl-3-(2-methyl-prop-2-enyl)-2,5-dihydro-furan (128)

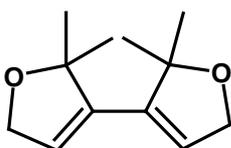
Gemäß der AAV VII wird **293** (514 mg, 2.39 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 23 h werden weitere 0.5 Mol-% des katalytischen Systems (bezogen auf **29**) hinzugesetzt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 25 h wird **128** (80 mg, 16 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) als gelbliches Öl erhalten.

3-Isopropenyl-2-methyl-2-phenyl-2,5-dihydro-furan (129)

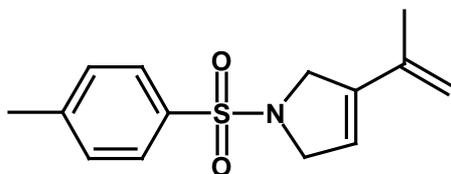
Gemäß der AAV VII wird **295** (224 mg, 1.12 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.4 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 2.5 h wird **129** (191 mg, 83 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 100:1→50:1) als gelbliches Öl erhalten.

4-Vinyl-1-oxa-spiro[4.5]dec-3-en (131)

Gemäß der AAV VII wird **290** (780 mg, 4.75 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wird **131** (663 mg, 85 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 50:1→30:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.

2,2,2',2'-Tetramethyl-2,5,2',5'-tetrahydro-[3,3']bifuranyl (133)

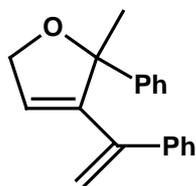
Gemäß der AAV VII wird **132** (1.00 g, 4.51 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 7 h werden weitere 0.5 Mol-% des katalytischen Systems (bezogen auf **29**) hinzugesetzt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 16 h wird **133** (195 mg, 22 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 100:1→50:1→20:1) als farbloser Feststoff erhalten.

3-Isopropenyl-1-toluol-4-sulfonyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol (243)

Gemäß der AAV VII wird **265** (80 mg, 0.30 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (4 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wird **243** (71 mg, 89 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 4:1) als farbloser Feststoff erhalten.

[1-Methyl-2-(1-phenyl-vinyl)-cyclopent-2-enyl]-benzol (263)

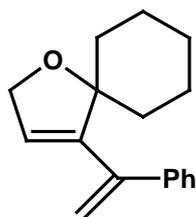
Gemäß der AAV VII wird **273** (90 mg, 0.34 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (1.0 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 27 h wird **263** (77 mg, 86 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 100:1→50:1) als gelbliches Öl erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 7.70-7.20 (m, 10H), 5.87 (s, 1H), 5.11 (s, 1H), 4.89 (s, 1H), 4.84 (s, 2H), 1.98 (s, 3H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ 145.8, 144.3, 142.2, 142.0, 128.1, 128.1, 128.0, 127.4, 127.3, 126.0, 116.6, 90.4, 72.9, 24.4; IR (Film) 3058, 2925, 2852, 1680, 1659, 1600, 1494, 1447, 1373, 1071, 763, 699 cm⁻¹; MS (EI) m/z (relative Intensität) 262 ([M⁺] 50), 247 (87), 229 (26), 219 (59), 204 (23), 141 (100), 115 (77), 103 (83), 91 (60), 77 (92), 63 (17), 43 (41); HR-MS *ber.* 262.1358; *gef.* 262.1357.

4-(1-Phenyl-vinyl)-1-oxa-spiro[4.5]dec-3-en (264)

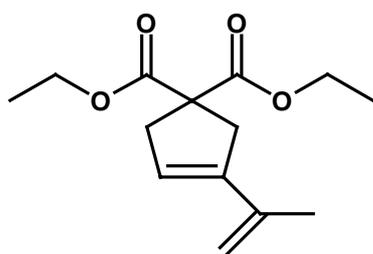
Gemäß der AAV VII wird **272** (511 mg, 2.13 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 42 h wird **264** (332 mg, 65 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 100:1) als gelbliches Öl erhalten.



¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz) δ 7.45-7.20 (m, 5H), 5.64 (s, 1H), 5.30 (s, 1H), 5.26 (s, 1H), 4.56 (s, 2H), 2.00-1.00 (m, 10H); ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz) δ 147.1, 143.8, 141.6, 128.1, 127.7, 127.6, 126.1, 115.1, 89.4, 71.7, 35.1, 25.3, 22.6; IR (Film) 3080, 2935, 2857, 1647, 1598, 1490, 1444, 1302, 1147, 1079, 996, 920, 756, 691 cm⁻¹; MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 240 ([M⁺] 1), 239 (5), 225 (6), 210 (10), 197 (28), 184 (37), 183 (27), 169 (18), 167 (16), 155 (33), 142 (100), 141 (89), 129 (80), 115 (58), 91 (39), 77 (18), 55 (96), 41 (41); HR-MS *ber.* 241.1592 (M+H); *gef.* 241.1587.

3-Isopropenyl-cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (267)

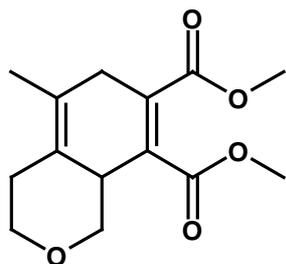
Gemäß der AAV VII wird **266** (231 mg, 0.92 mmol) unter Verwendung des katalytischen Systems (0.5 Mol-% **29**) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 6 bzw. 23 h werden weitere 0.5 bzw. 1.5 Mol-% des katalytischen Systems (bezogen auf **29**) zugesetzt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 2 d wird **267** (159 mg, 69 %) durch säulenchromatographische Reinigung (*n*-Pentan/Et₂O 10:1) als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 5.61 (m, 1H), 4.95 (s, 1H), 4.91 (s, 1H), 4.17 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 3.13 (m, 2H), 3.09 (s, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.23 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 172.0, 141.5, 139.2, 124.0, 113.1, 61.6, 58.9, 41.1, 40.5, 20.2, 13.9; IR (Film) 3089, 2981, 2939, 2907, 1733, 1635, 1603, 1446, 1367, 1250, 1184, 1161, 1068, 1016, 888, 819 cm⁻¹; MS (GC/MS) m/z (relative Intensität) 252 ([M⁺] 30), 207 (10), 179 (29), 178 (100), 163 (10), 150 (16), 133 (26), 119 (20), 105 (60), 91 (56), 79 (17), 77 (16), 65 (11), 29 (49); HR-MS *ber.* 252.1362; *gef.* 252.1361.

5-Methyl-3,4,6,8a-tetrahydro-1H-isochromen-7,8-dicarbon säuredimethylester (269)

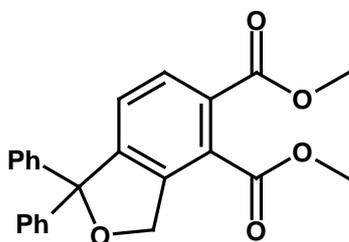
[RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (14.5 mg, 0.02 mol, 1.2 Mol-%), IMes·HCl (**54**) (14.8 mg, 0.05 mol, 2.3 Mol-%) und Cs₂CO₃ (**55**) (33.0 mg, 0.10 mol, 4.9 Mol-%) werden in Toluol (5 mL) vorgelegt und 30 min bei 80 °C gerührt. Daraufhin wird **268** (247 mg, 1.99 mmol) hinzugesetzt und die Suspension 1 h bei 80 °C gerührt. Hieraufhin wird Acetylendicarbon säuredimethylester (1.46 g, 10.3 mmol, 5 Äquiv.) hinzugegeben und die Suspension 1 h bei RFT gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Pentan/Et₂O 15:1→10:1) gereinigt. **269** (334 mg, 63 %) wird als farbloser Feststoff erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 4.01 (d, 1H, *J* = 4.2 Hz), 3.98 (d, 1H, *J* = 4.4 Hz), 3.74 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 3.35-3.15 (m, 2H), 3.10-2.80 (m, 3H), 2.58 (dm, 1H, *J* = 12.0 Hz), 2.20-2.00 (m, 1H), 1.69 (s, 3H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 168.5, 167.8, 134.0, 132.4, 126.0, 120.8, 72.4, 69.6, 52.4, 52.4, 41.8, 33.8, 30.4, 17.6; IR (KBr) 2998, 2971, 2951, 2849, 1732, 1655, 1440, 1376, 1280, 1270, 1102, 1084, 1024, 976, 969, 898, 790, 666 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 266 ([M⁺] 22), 235 (27), 234 (39), 219 (35), 204 (34), 190 (29), 177 (100), 145 (39), 118 (16), 117 (22), 91 (25), 77 (13), 59 (22); HR-MS *ber.* 266.1154; *gef.* 266.1152; C₁₄H₁₈O₅ (266.29) *ber.*: C, 63.15; H, 6.81; *gef.*: C, 63.07; H 6.88.

1,1-Diphenyl-1,3-dihydro-isobenzofuran-4,5-dicarbonsäuredimethylester (154)

[RuCl₂(*p*-Cymol)]₂ (**29**) (4.1 mg, 0.007 mol, 0.5 Mol-%), IMes·HCl (**54**) (4.3 mg, 0.013 mol, 1.0 Mol-%) und Cs₂CO₃ (**55**) (10.2 mg, 0.030 mol, 2.3 Mol-%) werden in Toluol (5 mL) vorgelegt und 40 min bei 80 °C gerührt. Daraufhin wird **150** (328 mg, 1.32 mmol) hinzugesetzt und die Suspension 3 h bei 80 °C gerührt. Acetylendicarbonsäuredimethylester (971 mg, 6.83 mmol, 5 Äquiv.) wird hinzugegeben und die Suspension 1 h bei RFT gerührt. Hieraufhin wird die Reaktionsmischung mit DDQ (353 mg, 1.48 mmol, 1 Äquiv.) versetzt und weitere 10 h bei RFT gerührt. Zu der abgekühlten tiefroten Suspension wird ges. NaHCO₃-Lösung (10 mL) und H₂O (30 mL) gegeben. Daraufhin wird dreimal mit Toluol (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit H₂O (10 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (*n*-Hexan/Ethylacetat 20:1) gereinigt. **154** (391 mg, 76 %) wird als farbloser Feststoff erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 7.66 (d, 1H, *J* = 8 Hz), 7.39 (d, 1H, *J* = 8 Hz), 7.35-7.20 (m, 10H), 5.27 (s, 2H), 3.86 (s, 6H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ 167.8, 166.7, 148.4, 143.7, 140.9, 132.0, 128.7, 128.2, 127.8, 127.3, 126.4, 125.9, 92.9, 71.3, 52.7, 52.6; IR (KBr) 3059, 2952, 2855, 1728, 1598, 1490, 1446, 1435, 1289, 1197, 1168, 1136, 1029, 1017, 990, 955, 759, 701 cm⁻¹; MS (EI) *m/z* (relative Intensität) 388 ([M⁺] 4) 357 (8), 356 (4), 312 (20), 311 (100), 279 (48), 264 (11), 239 (5), 194 (6), 192 (4), 165 (13), 105 (10), 77 (7); HR-MS *ber.* 388.1311; *gef.* 388.1318; C₂₄H₂₀O₅ (388.42) *ber.*: C, 74.22; H, 5.19; *gef.*: C, 74.09; H 5.26.

4.9 IR-Thermographie

Experimenteller Aufbau

Für alle IR-Thermographiemessungen wird eine Inframetrics-Thermacam–Infrarot-Kamera der Firma *Inframetrics, Inc.*, North Billerica, MA, USA verwendet. Um eine vertikale Variabilität zu gewährleisten, wird die IR-Kamera an einem Stativständer montiert.

Ferner wird ein Thermomixer für Mikrotiterplatte (MTP) (*Eppendorf*-Thermomixer *comfort* mit Wechsellaufsatz für MTP) eingesetzt. Auf diesen Schüttler wird zusätzlich ein Aluminiumaufsatz befestigt, auf den die verwendeten 96er-Polypropylen-Flachboden MTP (Nr. 601805, HJ Bioanalytik, Mönchengladbach) aufgesteckt werden können.

Für die Durchführung der IR-Thermographiemessungen wird der modifizierte *Eppendorf*-Thermomixer in einem Abstand von ca. 25 cm unter dem Objektiv der IR-Kamera plaziert. Vor der Initiierung werden die jeweiligen Stammlösungen der Präkatalysatoren in die Kavitäten der Polypropylen-MTP gegeben und auf 30 °C temperiert. Die Aufnahme der Wärmebilder erfolgt periodisch in Abständen von 3 sec, wobei die Reaktionen zwischen den einzelnen Aufnahmen geschüttelt werden. Die Wärmebilder werden von der Software der IR-Kamera gespeichert und durch das Programm *Dynamite* der Firma *Thermoteknix Systems Ltd.*, Cambridge, England, der *on-line*-Verfolgung zugänglich gemacht. Nachträglich werden die aufgenommenen Daten mit der Bildverarbeitungssoftware *Therma GRAM95*[®], der Firma *Inframetrics* aufbereitet. Die Temperaturfenster werden für jede durchgeführte Reaktion zur optimalen Darstellung individuell ermittelt.

Untersuchung der Cycloisomerisierung des Enins **150** unter Berücksichtigung von sieben Präkatalysatoren

Für die Reaktionen des in Abb. 2.13 (Kapitel 2.7) gezeigten Wärmebildes werden in sieben Kavitäten einer Polypropylen-MTP des mit einem Aluminiumaufsatz modifizierten *Eppendorf*-Thermomixers 40 µL einer 0.05 M Lösung des jeweiligen Ruthenium-Komplexes in Toluol gegeben. Die Lösungen werden hieraufhin ca. 2 min auf 30 °C temperiert und anschließend mit ebenfalls auf 30 °C temperiertem Enin **150** (80 µL) mittels einer Mehrkanalpipette versetzt. Die Reaktionen werden *on-line* mit der IR-Kamera beobachtet, wobei alle 3 sec ein Wärmebild aufgezeichnet wird. Diese Wärmebilder werden mit einem variablen Temperaturfenster ausgewertet. Des Weiteren wird im Anschluß an die Aufnahme der Wärmebilder durch Dünnschichtchromatographie der Fortschritt der Reaktionen kontrolliert.

Untersuchung der Cycloisomerisierung des Enins **150** unter Berücksichtigung von fünf Präkatalysatoren

Für die Reaktionen des in Abb. 2.14 (Kapitel 2.7) gezeigten Wärmebildes werden in sieben Kavitäten einer Polypropylen-MTP des mit einem Aluminiumaufsatz modifizierten *Eppendorf*-Thermomixers 50 µL einer 0.05 M Lösung des jeweiligen Ruthenium-Komplexes in Toluol gegeben. Die Lösungen werden hieraufhin ca. 2 min auf 30 °C temperiert und anschließend mit ebenfalls auf 30 °C temperiertem **150** (50 µL) mittels einer Mehrkanalpipette versetzt. Die Reaktionen werden *on-line* mit der IR-Kamera beobachtet, wobei alle 3 sec ein Wärmebild aufgezeichnet wird. Diese Wärmebilder werden mit einem variablen Temperaturfenster ausgewertet. Des weiteren wird im Anschluß an die Aufnahme der Wärmebilder durch Dünnschichtchromatographie der Fortschritt der Reaktionen kontrolliert.

Animadvertendum est etiam, quatenus sermo delectationem habeat, et ut incipiendi ratio fuerit, ita sit desinendi modus.

Auch muß man darauf achten, bis zu welchem Punkte die Rede Freude bringt und daß es, wie es einen Anlaß zum Beginnen gab, so ein Maß zum Aufhören gebe.

Ovid, *De officiis*, 1, 135.

5 Literaturverzeichnis

- [1] a) B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**; b) M. Beller, C. Bolm (Hrsg.), *Transition Metals for organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] a) R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**; b) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [3] a) J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154-2177; b) S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125-146.
- [4] a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172; b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *134*, 18-29; c) D. L. Wright, *Curr. Org. Chem.* **1999**, *3*, 211-240; d) U. K. Pandit, H. S. Overkleeft, B. C. Borer, H. Bieräugel, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 959-968; e) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371-388; f) A. Fürstner (Hrsg.), *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1998**; g) M. L. Randall, M. L. Snapper, *The Stream Chemiker* **1998**, *XVII*, *1*, 1-12; h) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450; i) A. F. Noels, A. Demonceau, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 602-609; j) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124-2144.
- [5] K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 46-126.
- [6] Etymologisch der griechischen Sprache zuzuordnen (μετατίθημι; metatithemi: dazwischen bringen); der Name wurde von Calderon geprägt: N. Calderon, *Chem. Eng. News* **1967**, *45* (41), 51.
- [7] A. W. Anderson, N. G. Merckling, *U. S. Patent 2.721.189*, **1955**.
- [8] a) K. J. Ivin, J. C. Mol in *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, New York, **1997**, 397-401; b) R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907; c) R. R. Schrock in *Ring Opening Polymerization*, D. J. Brunelle (Hrsg.), Hanser, München, **1993**, 129-156.
- [9] D. Villemin, *Tetrahedron* **1980**, *21*, 1715-1718.
- [10] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98-104; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**.
- [11] a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875-3886; b) J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185-198; c) J. Feldman, J. S. Murdzek, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics* **1989**, *8*, 2260-2265.
- [12] 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; c) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179-2181; d) Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503-5511; e) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.

- [13] F. Lefebvre, M. Leconte, S. Pagano, A. Mutch, J.-M. Basset, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3209-3226.
- [14] K. C. Wallace, A. H. Liu, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4964-4977.
- [15] J.-L. Hérrison, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161-176.
- [16] D. Tindall, J. H. Parlow, K. B. Wagener, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 183-198.
- [17] S. E. Gibson, S. P. Keen, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 155-182.
- [18] a) A. F. Hourri, Z. Xu, D. A. Cogan, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2943-2944; b) Z. Xu, C. W. Johannes, A. F. Hourri, D. S. La, D. A. Cogan, G. E. Hofilena, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10302-10316.
- [19] a) L. M. Martin Cabrejas, S. Rohrbach, D. Wagner, J. Kallen, G. Zenke, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2595-2599; b) J. Wagner, L. M. Martin Cabrejas, C. E. Grossmith, C. Papageorgiou, F. Senia, D. Wagner, J. France, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9255-9260.
- [20] R. G. Pearson, *Survey Prog. Chem.* **1969**, *5*, 1-52.
- [21] a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611-3613; b) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Ovenall, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5074-5075; c) K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733-1744; d) K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5922-5923; e) J. B. Lee, K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7491-7496.
- [22] a) B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 4317-4325; b) T. A. Kirkland, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9904-9909.
- [23] a) M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749-750; b) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
- [24] a) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2831-2835; b) C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8204-8214.
- [25] O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7174-7182.
- [26] a) J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157-7158; b) J. A. Tallarico, M. L. Randall, M. L. Snapper, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16511-16520.
- [27] a) V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4200-4202; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39-91; c) A. J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913-921; d) A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6-14; e) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256-2282; f) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791-794.
- [28] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 2370-2375.
- [29] a) H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494; b) H. W. Wanzlick, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1204.
- [30] H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.

- [31] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
- [32] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [33] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180-4182.
- [34] A. J. Arduengo, III, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6641-6649.
- [35] A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534.
- [36] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem Eur. J.* **1996**, *2*, 1627-1636.
- [37] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561-562.
- [38] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119-1122.
- [39] A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.
- [40] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211-1213.
- [41] A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann.* **1997**, 365-374.
- [42] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691-2692.
- [43] a) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Commun.* **1995**, 1931; b) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 211-220.
- [44] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1485-1488.
- [45] T. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12-22.
- [46] C. Köcher, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 261-265.
- [47] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724-9725.
- [48] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541-1542.
- [49] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13-18.
- [50] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, *12*, 3405-3409.
- [51] A. J. Arduengo, III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391-4394.
- [52] A. J. Arduengo, III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, R. Schmutzler, *Chem. Monthly* **2000**, *131*, 251-265.
- [53] A. J. Arduengo, III, S. F. Gamper, M. Tamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Graig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 572-573.

- [54] W. P. Fehlhammer, T. Bliss, U. Kernbach, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 149-153.
- [55] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1483-1488.
- [56] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *121*, 2602-2605.
- [57] L. J. Gooßen, *Dissertation*, Technische Universität München, **1997**.
- [58] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980-2982.
- [59] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631-2633.
- [60] W. A. Herrmann et al., *Corrigenda*, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 277.
- [61] T. Weskamp, persönliche Mitteilung.
- [62] A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945-950.
- [63] G. S. Weatherhead, J. H. Houser, J. G. Ford, J. Y. Jamieson, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9553-9559.
- [64] D. S. La, J. B. Alexander, D. R. Cefalo, D. D. Graf, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9720-9721.
- [65] S. S. Zhu, D. R. Cefalo, D. S. La, J. Y. Jamieson, W. M. Davis, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8251-8259.
- [66] G. S. Weatherhead, J. G. Ford, E. J. Alexanian, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1828-1829.
- [67] D. S. La, J. G. Ford, E. S. Sattely, P. J. Bonitatebus, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11603-11604.
- [68] J. Y. Jamieson, R. R. Schrock, W. M. Davis, P. J. Bonitatebus, S. S. Zhu, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2000**, *19*, 925-930.
- [69] J. B. Alexander, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. C. Hultsch, A. H. Hoveyda, J. H. Houser, *Organometallics* **2000**, *19*, 3700-3715.
- [70] R. R. Schrock, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141-8153.
- [71] O. Fujimura, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2499-2500.
- [72] O. Fujimura, F. J. de la Mata, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 1865-1871.
- [73] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- [74] T. Weskamp, *Dissertation*, Technische Universität München, **1999**.
- [75] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [76] T. A. Kirkland, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7310-7318.
- [77] A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 792-803.
- [78] Explizit sei in diesem Kontext darauf hingewiesen, daß die hier verwendete Formulierung, „tri-substituierte Cycloalkene“, wie auch die im folgenden auftretenden analogen Ausdrücke, in Kenntnis ihrer Unzulänglichkeit der Einfachheit halber gewählt worden sind, und sich der Substitutionsgrad selbstverständlich auf die generierte Doppelbindung des Alkens und nicht auf das Cycloalkan selbst bezieht.

- [79] a) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *16*, 2573-2576; b) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 362-365.
- [80] Im Fall des Phosphinanalogons werden in diesen zweikernigen Komplexen effizienter initiiierende Metathese-Präkatalysatoren gefunden: E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758-2767.
- [81] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**, 22. Auflage, S. 408-411.
- [82] a) J. L. Bilou, J. Basset, R. Mutin, W. F. Graydon, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4083-4090; b) R. H. Grubbs, C. R. Hoppin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1499-1508.
- [83] M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202-7207.
- [84] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.
- [85] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [86] a) D. Joe, L. E. Overman, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8635-8638; b) B. Marciniak, Z. Foltynowicz, M. Lewandowski, *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 125-133.
- [87] E. Thorn-Csanyi, J. Dehmel, H.-D. Luginsland, J. U. Zilles, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *115*, 29.
- [88] R. Roy, S. K. Das, *Chem. Commun.* **2000**, 519-529.
- [89] M. Ulman, T. R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4689-4693.
- [90] T. R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 4001-4003.
- [91] Eine derartige Ruthenium-Komplexsynthese wurde bereits beschrieben: D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1253-1260.
- [92] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 157.
- [93] S. B. Christensen, A. Andersen, U. W. Schmitt in *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Springer Chemistry, **1997**, *71*, S. 130-167.
- [94] D. Belotti, J. Cossy, J. P. Pete, C. Portella, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4196-4200.
- [95] D. Meng, P. Bertinato, A. Balog, D.-S. Su, T. Kamenecka, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10073-10092.
- [96] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**, 22. Auflage, S. 680-682.
- [97] W. E. Crowe, Z. J. Thang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10998-10999.
- [98] T. Hudlicky, D. A. Entwistle, K. K. Pitzer, A. J. Thorpe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1195-1220.
- [99] a) M. Balci, Y. Sütbeyaz, H. Secen, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3715-3742; b) M. Balci, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 97-104; c) L. Dumortier, P. Liu, J. van der Eycken in *Carbohydrate Mimics*, Y. Chapleur (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 209; d) D. C. Billington, F. Perron-Sierra, I. Picard, S. Beaubras, J. Duhault, J. Espinal, S. Challal in *Carbohydrate Mimics*, Y. Chapleur (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 433.
- [100] R. J. Ferrier, S. Middleton, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2779.

- [101] a) L. Ackermann, D. El Tom, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2195-2202; b) D. El Tom, *geplante Dissertation*, Universität Dortmund.
- [102] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165-185.
- [103] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1991**, 2. Auflage.
- [104] S. H. Pine, *Org React.* **1993**, *43*, 1.
- [105] a) A. Fürstner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7814-7821; b) A. Fürstner, T. Müller, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 424-425.
- [106] F. E. Ziegler, Y. Wang, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7920-7930.
- [107] O. Sellier, P. van de Weghe, D. Le Nouen, C. Strehler, J. Eustache, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 853-856.
- [108] H. Ovaa, J. D. C. Codée, B. Lastdrager, H. S. Overkleeft, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5063-5066.
- [109] P. Kapferer, F. Sarabia, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 645-656.
- [110] O. Sellier, P. van de Weghe, J. Eustache, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5859-5860.
- [111] H. Ovaa, J. D. C. Codée, B. Lastdrager, H. S. Overkleeft, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *40*, 7987-7990.
- [112] O. Dirat, T. Vidal, Y. Langlois, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4801-4802.
- [113] M. A. Leuwenburgh, C. Kulker, H. I. Duynstee, H. S. Overkleeft, G. A. van der Marel, J. H. van der Boom, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8253-8262.
- [114] D. Calimente, M. H. D. Postema, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1770-1771.
- [115] S. C. Schürer, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1999**, 1203-1204.
- [116] D. J. Holt, W. D. Barker, P. R. Jenkins, D. L. Davies, S. Garrett, J. Fawcett, D. R. Russell, S. Gosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3298-3300.
- [117] J. D. Rainier, S. P. Allwein, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5310-5311.
- [118] A. K. Gosh, J. Cappiello, D. Shin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4651-4654.
- [119] H. El Sukkari, J.-P. Gesson, B. Renoux, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4043-4046.
- [120] H. S. Overkleeft, P. Bruggeman, U. K. Pandit, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3869-3872.
- [121] H. Oguri, S. Sasaki, T. Oishi, M. Dirama, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4801.
- [122] C. S. Callam, T. L. Lowary, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 167-169.
- [123] Z. Gan, R. Roy, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1423-1428.
- [124] M. Lobbel, P. Köll, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 393-396.
- [125] J. Marco-Contelles, E. de Opazo, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2439-2441.
- [126] R. Dominique, B. Liu, S. K. Das, R. Roy, *Synthesis* **2000**, 862-868.
- [127] J. Marco-Contelles, E. de Opazo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5416-5419.
- [128] G.-T. Fan, T.-S. Hus, C.-C. Lin, C.-C. Lin, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6593-6597.
- [129] L. Kerr, R. R. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2803-2808.
- [130] L. Kerr, R. R. Schmidt, *Synlett* **1999**, 1802-1804.
- [131] J. C. Y. Wong, P. Lacombe, C. F. Sturino, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8751-8754.
- [132] M. H. D. Postema, D. Calimente, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4755-4759.
- [133] R. Roy, R. Dominique, S. K. Das, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5408-5412.
- [134] M. Seepersaud, Y. Al-Abed, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1463-1465.

- [135] D. J. Holt, W. D. Barker, P. R. Jenkins, J. Panda, S. Gosh, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 482-493.
- [136] O. Fujimura, G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4029-4031.
- [137] Im Verlauf der redaktionellen Arbeiten wurde die erfolgreiche Cyclisierung elektronenreicher Alkene unter Einsatz von Ruthenium-Komplexen berichtet: J. D. Rainier, J. M. Cox, S. P. Allwein, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 179-181.
- [138] a) A. K. Ghosh, Y. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2319-2322; b) A. K. Ghosh, G. Bilcer, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1003-1006.
- [139] A. K. Ghosh, H. Lei, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4779-4781.
- [140] A. K. Ghosh, C. Liu, *Chem. Commun.* **1999**, 1743-1744.
- [141] a) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9130-9136; b) K. Langemann, *Dissertation*, Universität Dortmund, **1997**.
- [142] A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204-2207.
- [143] S. Pagano, A. Mutch, F. Lefebvre, J.-M. Basset, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *133*, 61-65.
- [144] A. Kinoshita, M. Mori, *Synlett* **1994**, 1020-1022.
- [145] A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12388-12389.
- [146] T. R. Hoye, S. M. Donaldson, T. J. Vos, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 277-279.
- [147] M. Mori, T. Kitamura, N. Sakakibara, Y. Sato, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 543-545.
- [148] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471.
- [149] A. Kinoshita, M. Mori, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8356-8357.
- [150] M. Mori, N. Sakakibara, A. Kinoshita, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6082-6083.
- [151] S. Kotha, N. Screenivasachary, E. Brahmachary, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2805-2808.
- [152] S. Kotha, N. Screenivasachary, *Chem. Commun.* **2000**, 503-504.
- [153] S. Kotha, S. Halder, E. Brahmachary, T. Ganesh, *Synlett* **2000**, 853-855.
- [154] S. C. Schürer, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1877-1880.
- [155] D. Bentz, S. Laschat, *Synthesis* **2000**, 1766-1773.
- [156] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.*, Manuskript zur Publikation eingereicht.
- [157] S.-H. Kim, N. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10801-10802.
- [158] W. J. Zürcher, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4291-4298.
- [159] S.-H. Kim, W. J. Zürcher, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1073-1081.
- [160] a) K. Ziegler in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, E. Müller (Hrsg.), Vol. 4 / 2, Thieme, Stuttgart, **1955**, S. 729; b) P. Ruggli, *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *392*, 92.
- [161] Übersichten: a) G. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1452-1455; b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Science* **1995**, *269*, 1065-1069; c) E. Dinjus, R. Fornika, M. Schulz in *Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions*, R. van Eldik, C. D. Hubbard (Hrsg.), Wiley, New York, **1996**, S. 219; d) D. A. Morgenstern, R. M. LeLacheur, D. K. Morita, S. L. Borkowsky, S. Feng, G. H. Brown, L. Luan, M. F. Gross, M. J. Burk, W. Tumas in *Green Chemistry*, P. T.

- Anastas, T. C. Williamson (Hrsg.), *ASC Symp. Ser.626*, American Chemical Society, Washington D. C. **1996**, S. 219.
- [162] M. Aresta, E. Quaranta, *CHEMTECH* **1997**, (3), 32.
- [163] a) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231-233; b) P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Notori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8851-8852; c) M. T. Reetz, W. Könen, T. Strack, *Chimia* **1993**, 47, 493.
- [164] K. Zosel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 702-709.
- [165] C. D. Mistele, H. H. Thorp, J. M. Desimone, *Pure Appl. Chem.* **1996**, A33, 953.
- [166] A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, C. Six, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2562-2565.
- [167] Die Ergebnisse wurden im Rahmen einer Kooperation mit Herrn Dr. Carsten Beck aus der Arbeitsgruppe von Herrn Priv.-Doz. Dr. Walter Leitner, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, erarbeitet.
- [168] Bzgl. der Darstellung eines solchen cyclischen Harnstoffderivates: G. Steffan, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 3688-3695; s. auch: N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, *Z. Naturforsch* **1999**, 54b, 427-433.
- [169] D. Touchard, P. Haquette, A. Daridor, A. Romero, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1998**, 17, 3844-3852.
- [170] P. H. Dixneuf, C. Bruneau in *Organic Synthesis via Organometallics : OSM 5*, G. Helmchen (Hrsg.), Vieweg, Wiesbaden, **1997**, S. 1-20.
- [171] a) A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315-1316; b) A. Fürstner, M. Liebl, M. Picquet, R. Kunz, C. Bruneau, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1847-1857.
- [172] K. J. Harlow, A. F. Hill, J. D. E. T. Wilton-Ely, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1999**, 285-291.
- [173] A. Fürstner, A. F. Hill, M. Liebl, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Chem. Commun.* **1999**, 601-602.
- [174] L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 5416-5419.
- [175] A. J. Arduengo, III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12742-12749.
- [176] Das Carben **146** hat sich als Ligand in Palladium-katalysierten Reaktionen ob seines erhöhten sterischen Bedarfs dem Carben **47** als überlegen erwiesen: a) J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9889-9890; b) G. A. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, 3, 119-122; c) J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1307-1309; d) H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org.Lett.* **2000**, 2, 2053-2055.
- [177] Acros, 1 g \cong 144,30 DM.
- [178] Dies spricht für eine höhere Basizität des Liganden **148**: G. M. Bodner, M. P. May, L. E. McKinney, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1951-1958.
- [179] D. Karstädt, K.-P. Möllmann, F. Pinno, M. Vollmer, *Phys. Unserer Zeit* **1998**, 29, 6-15.
- [180] a) M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2792-2795; b) M. H. Becker, *Dissertation*, Universität Bochum, **2000**; c) M.

- T. Reetz, M. H. Becker, M. Liebl, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1294-1298.
- [181] Die Rechnungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Klaus Angermund durchgeführt, wofür ihm gedankt sei.
- [182] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [183] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1987**, 3. Auflage, S. 766.
- [184] S. C. Schürer, S. Blechert, *Synlett* **1999**, 1879-1882.
- [185] S. Blechert, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1393-1399.
- [186] S. Kotha, N. Sreenivasachary, E. Brahmachary, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 787-792.
- [187] Isolierung: K. Ishibashi, *J. Agricult. Chem Soc. Jpn.* **1961**, *35*, 257; Aufklärung der Struktur: S. Nozoe, K. Hirai, K. Tsuda, K. Ishibashi, M. Shirasaka, J. F. Grove, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4675.
- [188] a) D. Seebach, B. Seuring, H.-O. Kalinowski, W. Lubosch, B. Renger, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 270; b) B. Seuring, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 2044; c) R. S. Mali, M. Pohmakotr, B. Weidmann, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 2272; d) S. Hatakeyama, K. Satoh, K. Sakurai, S. Takano, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2717; e) J. E. Baldwin, R. M. Adlington, S. H. Ramcharitar, *Synlett* **1992**, 875; f) N. Machinaga, C. Kibayashi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 841; g) Y.-I. Matsushita, H. Furusawa, T. Matsui, M. Nakayama, *Chem Lett.* **1994**, 1083; h) J. Nokami, T. Taniguchi, S. Gomyo, T. Kakihara, *Chem. Lett.* **1994**, 1103; i) T. Sugai, O. Katoh, H. Ohta, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11987.
- [189] Detaillierter Vergleich der diversen Synthesestrategien: A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 449-451.
- [190] Wahlweise durch kinetische Resolution darstellbar: M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, *277*, 936-938.
- [191] V. Rodriguez, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, J. Thoburn, S. Ulrich, H.-H. Limbach, J. Eckert, J.-C. Barthelat, K. Hussein, C. J. Marsden, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3475-3485.
- [192] C. Grünwald, O. Gevert, J. Wolf, P. González-Herrero, H. Werner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1960-1962.
- [193] a) J. N. Coalter, III, J. C. Bollinger, J. C. Huffmann, U. Werner-Zwanziger, K. G. Caulton, E. R. Davidson, H. Gérard, E. Clot, O. Eisenstein, *New. J. Chem.* **2000**, 9-26; b) J. N. Coalter, III, G. J. Spivak, H. Gérard, E. Clot, E. R. Davidson, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9388-9389.
- [194] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 1194-1197.
- [195] S. D. Drouin, G. P. A. Yap, D. E. Fogg, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5412-5413.
- [196] M. S. Sanford, L. M. Henling, M. W. Day, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3451-3453.
- [197] K. Ziegler, *Farben-Post* **1966**, *12*, 13.
- [198] M. G. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 239-247.
- [199] D. D. Long, A. P. Termin, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6743-6747.

- [200] a) A. G. M. Barrett, S. M. Cramp, R. S. Roberts, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1083-1086; M. Ahmed, T. Arnauld, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, P. A. Procopiou, *Synlett* **2000**, 1007-1009.
- [201] Q. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4060-4062.
- [202] S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem* **2000**, *112*, 4062-4065.
- [203] L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4075-4078.
- [204] A. J. Arduengo, III, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Görlich, R. Krczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, R. Schmutzler, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 2348-2364.
- [205] D. Enders, K. Breuer, J. Runsink, J. H. Teles, *Liebigs Ann.* **1996**, 2019-2028.
- [206] J. A. Chamizo, M. F. Lappert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4684-4686.
- [207] a) H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975; b) A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 546-560.
- [208] L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 2055-2057.
- [209] Der Komplex **2a** ist kommerziell erhältlich: Strem, 5 g \cong 600,00 DM.
- [210] a) J. Wolf, W. Stüer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1124-1126; b) T. R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 4001-4003; c) T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 3867-3869.
- [211] a) A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *Chem. Commun.* **1995**, 1127-1128; b) A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, A. F. Noels, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3127-3136.
- [212] A. Hafner, A. Mühlebach, P. van der Schaaf, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2213-2216.
- [213] Die Reaktionen wurden in Standard-Glasapparaturen (DURAN[®]) durchgeführt, die elektromagnetische Strahlung einer Wellenlänge von 285 nm zu 95 % absorbieren.
- [214] A. A. Paiva, R. F. Tilton, G. P. Crooks, L. Q. Huang, K. S. Anderson, *Biochemistry* **1997**, *36*, 15472-15476.
- [215] R. Arakawa, S. Tachiyashiki, T. Matsuo, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4133-4138.
- [216] D. Feichtinger, D. A. Plattner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1796-1798.
- [217] B. Radetich, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8007-8008.
- [218] M. A. Bennett, T.-N. Huang, J. L. Latten, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 189-205.
- [219] O. Repic, S. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2729-2732.
- [220] B. H. Han, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5030-5032.
- [221] Diese Methodik dürfte von Interesse für die Anwendung des von Mortreux entwickelten Systems auf die Alkinmetathese sein: a) A. Mortreux, M. Blanchard, *Chem. Commun.* **1974**, 786-787; b) A. Fürstner, O. Guth, A. Rumbo, G. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11108-11113.
- [222] T. Gastner, *Dissertation*, Universität Dortmund, **1999**.
- [223] A. Fürstner, T. Gastner, H. Weintritt, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1361-2366.
- [224] A. Fürstner, T. Müller, *Synlett* **1997**, 1010-1012.

- [225] S. Chang, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 864-866.
- [226] a) J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799; b) S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.
- [227] S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973-9976.
- [228] J. Dowden, J. Savović, *Chem. Commun.* **2001**, 37-38.
- [229] R. Stürmer, B. Schäfer, V. Wolfart, H. Stahr, U. Kazmaier, G. Helmchen, *Synthesis* **2001**, 46-48.
- [230] L. Jafarpour, J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 3760-3763.
- [231] Im Arbeitskreis Dixneuf wurde von Özdemir diegleiche Selektivitätsumkehr unter Verwendung gesättigter Carben-Komplexe beobachtet: Persönliche Mitteilung Ismail Özdemir.
- [232] a) A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12388-12389; b) A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8155-8167.
- [233] J. A. Smulik, S. T. Diver, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2271-2274.
- [234] J. A. Smulik, S. T. Diver, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1788-1792.
- [235] Kürzlich wurde eine Mischung bestehend aus $[\text{RuCl}_2(p\text{-Cymol})]_2$ (**29**) und Cs_2CO_3 (**55**) zur Oxidation von Alkoholen mit Luftsauerstoff verwandt: M. Lee, S. Chang, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7507-7510.
- [236] S. Cerezo, J. Cortes, M. Moreno-Manas, R. Pleixats, A. Roglans, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14869-14884.
- [237] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233-241.
- [238] R. T. LaLonde, N. Muhammed, C. F. Wong, E. R. Sturiale, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3664-3671.
- [239] M. S. Visser, N. M. Heron, M. T. Didiuk, J. F. Sagal, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4291-4298.
- [240] M. W. Wright, T. L. Smalley, M. E. Welker, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6777-6791.
- [241] J. Nokami, S. Wakabayashi, R. Okawara, *Chem. Lett.* **1984**, 869-870.
- [242] P. Warner, S.-L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6752-6753.
- [243] P. A. Jacobi, H. L. Brielmann, R. O. Cann, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5305-5316.
- [244] M. Picquet, *Dissertation*, Université de Rennes, **1999**.
- [245] W. A. Nugent, J. Feldman, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6777-6791.
- [246] E. E. Schweizer, G. J. O'Neill, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2082-2083.
- [247] E. Taskinen, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 107-110.
- [248] M. Liebl, *Dissertation*, Universität Dortmund, **2000**.
- [249] H. Szillat, *Dissertation*, Universität Dortmund, **1999**.
- [250] R. Grigg, J. F. Malone, T. R. B. Mitchell, A. Ramasubbu, R. M. Scott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1984**, 1745-1754.
- [251] L. A. Paquette, A. M. Doherty, C. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3910-3926.
- [252] W. F. Berkowitz, Y. Wu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1536-1539.

6 Anhang

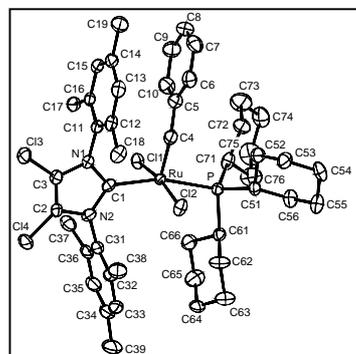
6.1 Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	i. Vak.	im Vakuum
ADM	Acetylendicarbonsäure- dimethylester	<i>J</i>	Kopplungskonstante
Äquiv.	Äquivalent	LDA	Lithiumdiisopropyl- amid
<i>ber.</i>	berechnet	Lsg.	Lösung
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl	m	Multipllett
Bu	Butyl	M	Molarität
CI	chemische Ionisation	[M ⁺]	Molekülpeak
Cp*	Pentamethyl-cyclopentadienyl	Me	Methyl
d	Dublett	MeOH	Methanol
δ	chemische Verschiebung	Mes	2,4,6-Trimethyl-phenyl
DC	Dünnschicht- chromatographie	min	Minute(n)
DCC	1,3-Dicyclohexylcarbodiimid	MPI	Max-Planck-Institut
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano- 1,4-benzochinon	MS	Massenspektrometrie
DEAD	Diethylazodicarboxylat	MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butyl-ether
DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminium- hydrid	MTP	Mikrotiterplatte
DMAP	4-Dimethylaminopyridin	m/z	Masse / Ladung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	NHC	<i>N</i> -heterocyclische- Carben
EI	Elektronenstoß-Ionisation	NMR	Magnetische Kernresonanz
Et	Ethyl	Ph	Phenyl
eV	Elektronenvolt	ppm	parts per million
Fa.	Firma	Pr	Propyl
GC	Gaschromatographie	q	Quartett
<i>gef.</i>	gefunden	ρ	Dichte
<i>ges.</i>	gesättigt	RCM	Ring Closing Metathesis
h	Stunde	RFT	Rückflußtemperatur
HMPA	Hexamethylphosphor- säuretriamid	RT	Raumtemperatur
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie	s	Singulett
IMes	1,3-Bis-(2,4,6-trimethyl-phenyl)- imidazolin-2-yliden	t	Triplett
IR	Infrarotspektroskopie	TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
<i>i</i>	<i>iso</i>	<i>tert</i>	tertiär
		THF	Tetrahydrofuran
		TMS	Trimethylsilyl
		Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
		UV	Ultraviolett

6.2 Ergänzende kristallographische Daten

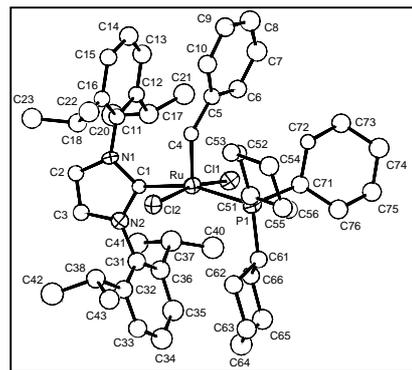
Habes, habeberis.*Hast Du, so giltst Du.*Petronius, *Satyricon*, LXXVII, 6.

6.2.1 Kristallographische Daten der Verbindung 145



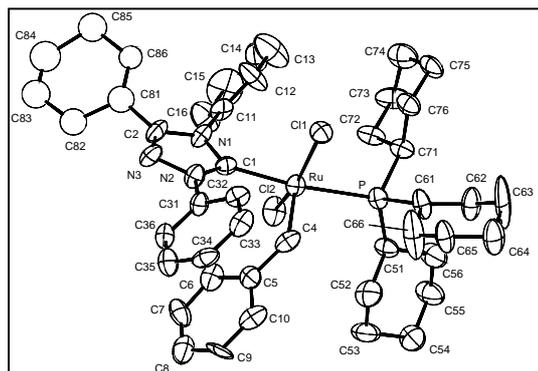
Formel	$C_{46}H_{61}Cl_4N_2PRu$	
Farbe	braun	
Molmasse	915.81 $g \cdot mol^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc, (no. 9)	
Gitterkonstanten	$a = 12.1730(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 37.9632(18)$ Å	$\beta = 97.418(2)^\circ$.
	$c = 9.7070(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$4448.3(4)$ Å ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.367 Mg \cdot m ⁻³	
Absorptionskoeffizient	0.663 mm ⁻¹	
F(000)	1912 e	
Kristallgröße	$0.26 \times 0.16 \times 0.16$ mm ³	
Gemessener θ -Bereich	1.77 to 33.17°.	
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 14, -58 \leq k \leq 57, -14 \leq l \leq 11$	
Gemessene Reflexe	24700	
Unabhängige Reflexe	10683 [$R_{int} = 0.0529$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8175	
Vollständigkeit für $\theta = 33.17^\circ$	97.6 %	
Absorptionskorrektur	empirisch	
Max. und min. Transmission	0.96 and 0.78	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	10683 / 2 / 490	
Goodness-of-fit von F^2	1.018	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0544$	$wR^2 = 0.1074$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.0852$	$wR^2 = 0.1191$
Absolute Strukturparameter	0.07(3)	

6.2.2 Kristallographische Daten der Verbindung 147



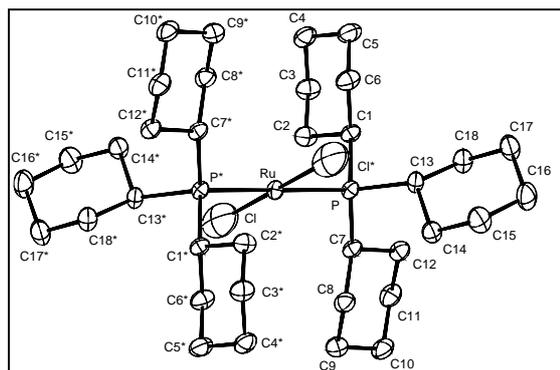
Formel	$C_{57}H_{87}Cl_2N_2PRu$	
Farbe	rot-braun	
Molmasse	$1003.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 28.3376(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 14.3007(6) \text{ \AA}$	$\beta = 107.416(2)^\circ$.
	$c = 29.2250(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$11300.4(8) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	$1.179 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.436 mm^{-1}	
F(000)	4288 e	
Kristallgröße	$0.28 \times 0.24 \times 0.21 \text{ mm}^3$	
θ - Bereich	2.04 to 24.00° .	
Indexbereich	$-32 \leq h \leq 27$, $-14 \leq k \leq 16$, $-33 \leq l \leq 33$	
Gemessene Reflexe	36240	
Unabhängige Reflexe	15256 [$R_{\text{int}} = 0.2060$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5291	
Vollständigkeit für $\theta = 24.00^\circ$	85.9 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	15256 / 0 / 599	
Goodness-of-fit von F^2	0.916	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0984$	$wR^2 = 0.2171$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.2678$	$wR^2 = 0.2880$

6.2.3 Kristallographische Daten der Verbindung 149



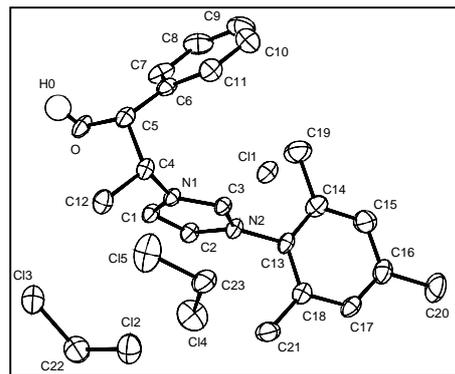
Formel	$C_{48}H_{60}Cl_2N_3PRu$	
Farbe	schwarz	
Molmasse	$881.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 18.8745(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 10.9962(8) \text{ \AA}$	$\beta = 102.700(3)^\circ$.
	$c = 20.9943(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$4250.7(5) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.378 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.570 mm^{-1}	
F(000)	1848 e	
Kristallgröße	$0.16 \times 0.08 \times 0.03 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2.05 to 27.47° .	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 24$, $-13 \leq k \leq 9$, $-27 \leq l \leq 26$	
Gemessene Reflexe	20661	
Unabhängige Reflexe	8670 [$R_{\text{int}} = 0.1780$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2847	
Vollständigkeit für $\theta = 27.47^\circ$	88.9 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	8670 / 0 / 471	
Goodness-of-fit von F^2	0.881	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0780$	$wR^2 = 0.1595$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.2711$	$wR^2 = 0.2429$

6.2.4 Kristallographische Daten der Verbindung 164



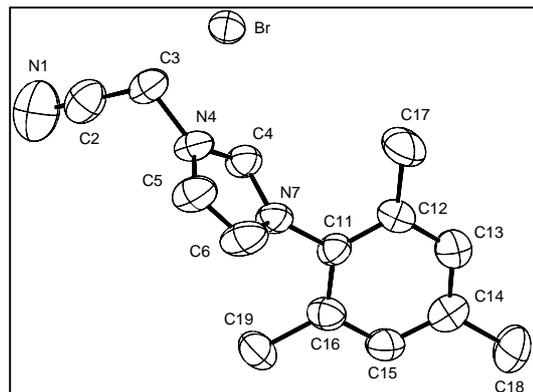
Formel	$C_{36}H_{68}Cl_2P_2Ru$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$734.81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71070 \AA	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$, (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 9.705(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 114.13(4)^\circ$
	$b = 10.121(13) \text{ \AA}$	$\beta = 108.29(3)^\circ$
	$c = 10.719(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 91.48(5)^\circ$
Volumen	$897.8(16) \text{ \AA}^3$	
Z	1	
Berechnete Dichte	$1.359 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.699 mm^{-1}	
F(000)	392 e	
Kristallgröße	$0.25 \times 0.10 \times 0.08 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2.23 to 27.56°	
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 12$	
Gemessene Reflexe	8293	
Unabhängige Reflexe	4131 [$R_{\text{int}} = 0.0855$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3369	
Vollständigkeit für $\theta = 27.56^\circ$	99.7 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	4131 / 0 / 187	
Goodness-of-fit von F^2	1.122	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0507$	$wR^2 = 0.1406$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.0730$	$wR^2 = 0.1572$

6.2.5 Kristallographische Daten der Verbindung 171



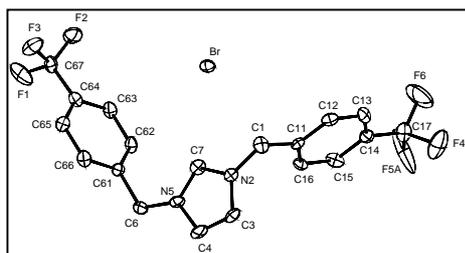
Formel	$C_{23}H_{29}Cl_5N_2O$	
Farbe	braun	
Molmasse	$526.73 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_1 2_1 2$, (no. 18)	
Gitterkonstanten	$a = 15.5270(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.3412(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.6066(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2691.21(16) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.300 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.557 mm^{-1}	
F(000)	1096 e	
Kristallgröße	$0.39 \times 0.36 \times 0.09 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	1.81 to 33.82°	
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 23, -25 \leq k \leq 25, -16 \leq l \leq 8$	
Gemessene Reflexe	29709	
Unabhängige Reflexe	10073 [$R_{\text{int}} = 0.0661$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4729	
Vollständigkeit für $\theta = 33.82^\circ$	96.5 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.94867 and 0.82193	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	10073 / 0 / 284	
Goodness-of-fit von F^2	0.848	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0437$	$wR^2 = 0.0754$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.1395$	$wR^2 = 0.0910$
Absolute Strukturparameter	0.00(4)	

6.2.6 Kristallographische Daten der Verbindung 179



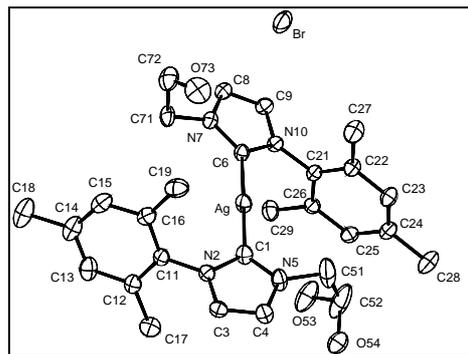
Formel	$C_{14}H_{16}BrN_3$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$306.21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Aba_2, (no. 41)	
Gitterkonstanten	$a = 21.1482(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 15.6158(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 9.3146(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$3076.1(2) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	$1.322 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	2.660 mm^{-1}	
F(000)	1248 e	
Kristallgröße	$0.44 \times 0.16 \times 0.06 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	1.93 to 33.15° .	
Indexbereich	$-32 \leq h \leq 29$, $-23 \leq k \leq 24$, $-4 \leq l \leq 14$	
Gemessene Reflexe	16611	
Unabhängige Reflexe	3816 [$R_{\text{int}} = 0.0714$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1788	
Vollständigkeit für $\theta = 33.15^\circ$	98.8 %	
Absorptionskorrektur	empirisch	
Max. und min. Transmission	1.00 and 0.77	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	3816 / 1 / 166	
Goodness-of-fit von F^2	0.890	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0398$	$wR^2 = 0.0823$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.1319$	$wR^2 = 0.1046$
Absolute Strukturparameter	0.060(15)	

6.2.7 Kristallographische Daten der Verbindung 185



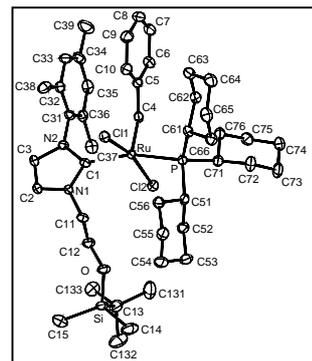
Formel	$C_{19}H_{15}BrF_6N_2$	
Farbe	farblos	
Molmasse	465.24 $g \cdot mol^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ , (no. 4)	
Gitterkonstanten	$a = 5.5173(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 11.3346(8)$ Å	$\beta = 91.141(3)^\circ$.
	$c = 14.8601(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	929.11(12) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.663 $Mg \cdot m^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	2.277 mm^{-1}	
F(000)	464 e	
Kristallgröße	0.57 x 0.44 x 0.02 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2.26 to 33.85°.	
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8, -13 \leq k \leq 17, -22 \leq l \leq 18$	
Gemessene Reflexe	10343	
Unabhängige Reflexe	4726 [$R_{int} = 0.0814$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2686	
Vollständigkeit für $\theta = 33.85^\circ$	89.0 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.96 and 0.54	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	4726 / 1 / 271	
Goodness-of-fit von F^2	0.938	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0643$	$wR^2 = 0.1219$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.1452$	$wR^2 = 0.1454$
Absolute Strukturparameter	0.050(14)	

6.2.8 Kristallographische Daten der Verbindung 189



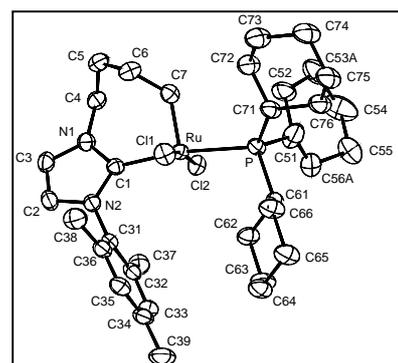
Formel	$C_{28}H_{36}AgBrN_4O_2$	
Farbe	farblos	
Molmasse	648.40 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1, (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 10.7221(4)$ Å	$\alpha = 70.0500(10)^\circ$.
	$b = 11.5314(4)$ Å	$\beta = 71.5820(10)^\circ$.
	$c = 13.3493(4)$ Å	$\gamma = 85.727(2)^\circ$.
Volumen	$1470.98(9)$ Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.888 $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	2.073 mm^{-1}	
F(000)	824 e	
Kristallgröße	$0.31 \times 0.27 \times 0.13$ mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2.07 to 33.12° .	
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-20 \leq l \leq 20$	
Gemessene Reflexe	34375	
Unabhängige Reflexe	11185 [$R_{\text{int}} = 0.0719$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8348	
Vollständigkeit für $\theta = 33.12^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	empirisch	
Max. und min. Transmission	0.54 and 0.37	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	11185 / 0 / 340	
Goodness-of-fit von F^2	1.010	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0488$	$wR^2 = 0.1400$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.0741$	$wR^2 = 0.1532$

6.2.9 Kristallographische Daten der Verbindung 195



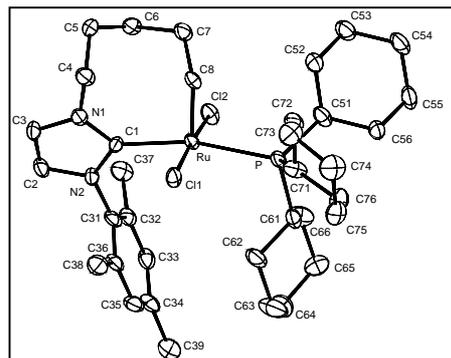
Formel	$C_{45}H_{71}Br_{0.54}Cl_{1.46}N_2OPRuSi \cdot 0.5 C_5H_{12}$	
Farbe	dunkelrot	
Molmasse	947.15 $g \cdot mol^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$, (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 9.7413(2)$ Å	$\alpha = 65.7930(10)^\circ$.
	$b = 15.5112(3)$ Å	$\beta = 84.8880(10)^\circ$.
	$c = 17.8850(3)$ Å	$\gamma = 80.4940(10)^\circ$.
Volumen	2430.25(8) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.294 $Mg \cdot m^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.939 mm^{-1}	
F(000)	1001 e	
Kristallgröße	0.30 x 0.13 x 0.03 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	3.43 to 33.20°.	
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 14, -23 \leq k \leq 23, -26 \leq l \leq 27$	
Gemessene Reflexe	29616	
Unabhängige Reflexe	18425 [$R_{int} = 0.0732$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10943	
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.6 %	
Absorptionskorrektur	empirisch	
Max. und min. Transmission	0.96 and 0.82	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	18425 / 0 / 514	
Goodness-of-fit von F^2	0.984	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0603$	$wR^2 = 0.1057$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.1279$	$wR^2 = 0.1263$

6.2.10 Kristallographische Daten der Verbindung 207



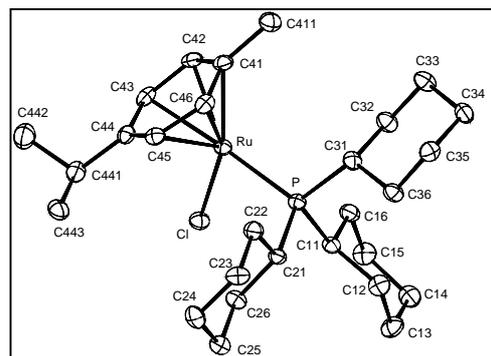
Formel	$C_{34}H_{53}Cl_2N_2PRu$	
Farbe	braun	
Molmasse	$692.72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c, (no. 15)	
Gitterkonstanten	$a = 40.4367(8) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 9.7598(2) \text{ Å}$	$\beta = 117.701(2)^\circ$.
	$c = 19.0674(6) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$6662.5(3) \text{ Å}^3$	
Z	8	
Berechnete Dichte	$1.381 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.705 mm^{-1}	
F(000)	2912 e	
Kristallgröße	$0.19 \times 0.09 \times 0.09 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	3.41 to 27.82°.	
Indexbereich	$-52 \leq h \leq 52, -12 \leq k \leq 12, -23 \leq l \leq 24$	
Gemessene Reflexe	25497	
Unabhängige Reflexe	7831 [$R_{\text{int}} = 0.0779$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5907	
Vollständigkeit für $\theta = 27.82^\circ$	99.1 %	
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	7831 / 0 / 382	
Goodness-of-fit von F^2	1.002	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0418$	$wR^2 = 0.0954$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.0662$	$wR^2 = 0.1059$

6.2.11 Kristallographische Daten der Verbindung 208



Formel	$C_{35}H_{55}Cl_2N_2PRu$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$706.75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 18.413(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 9.9087(11) \text{ \AA}$	$\beta = 91.275(4)^\circ$.
	$c = 18.759(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$3421.7(6) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.372 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.688 mm^{-1}	
F(000)	1488 e	
Kristallgröße	$0.54 \times 0.40 \times 0.02 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2.17 to 27.49° .	
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23$, $-12 \leq k \leq 4$, $-24 \leq l \leq 23$	
Gemessene Reflexe	28511	
Unabhängige Reflexe	7758 [$R_{\text{int}} = 0.1562$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5524	
Vollständigkeit für $\theta = 27.49^\circ$	98.6 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.98 and 0.75	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	7758 / 0 / 373	
Goodness-of-fit von F^2	1.051	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0710$	$wR^2 = 0.1658$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.1066$	$wR^2 = 0.2258$

6.2.12 Kristallographische Daten der Verbindung 216



Formel	$C_{28}H_{48}ClPRu$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$552.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$ (no.14)	
Gitterkonstanten	$a = 9.786(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.554(2) \text{ \AA}$	$\beta = 91.32(3)^\circ$
	$c = 25.803(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2664.3(9) \text{ \AA}^3$	
Z, Berechnete Dichte	4, $1.377 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	0.763 mm^{-1}	
F(000)	1168 e	
Kristallgröße	0.70 x 0.18 x 0.12 mm	
Gemessener θ -Bereich	1.58 to 26.29°	
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 11, -28 \leq l \leq 32$	
Gemessene Reflexe / unabhängige	18186 / 4688 [$R_{\text{int}} = 0.0795$]	
Vollständigkeit für $\theta = 26.29$	87.1%	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.953 and 0.764	
Verfeinerung	Vollmatrix least-squares von F^2	
Daten / Restraints / Parameter	4688 / 0 / 283	
Goodness-of-fit von F^2	1.044	
Finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0391$	$wR^2 = 0.1187$
R-Werte (sämtlichen Daten)	$R_1 = 0.0661$	$wR^2 = 0.1394$
Größte Differenz. Peak and Loch	1.802 and $-1.818 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Lebenslauf

Name:	Lutz Ackermann
Geburtstag:	18.12.1972
Geburtsort:	Kiel
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig
1980 – 1984	Besuch der Grundschule Raisdorf
1983 – 1992	Besuch des Gymnasiums Elmsenhagen
22.05.1992	Abitur
1992 – 1993	Wehrdienst
10 / 1993	Beginn des Studiums der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
17.11.1995	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
08 / 1997 – 03 / 1998	Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Mattay, Thema „PET-oxidative Cyclisierungsreaktionen ungesättigter Silylenolether“
02 / 1998	Forschungsaufenthalt im Arbeitskreis von Prof. Dr. F.-G. Klärner an der Universität Essen
31.03.1998	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
01.06.1998	Beginn der vorliegenden Arbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Fürstner am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr
08 – 12 / 1999	Forschungsaufenthalt im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. H. Dixneuf an der Université de Rennes / Beaulieu