

**Entwicklung und Anwendung neuer
Katalysatoren für die Alkinmetathese**

sowie

**Studien zu goldkatalysierten
Cycloisomerisierungen von Alkinen**

Dissertation

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

dem Fachbereich Chemie der
Technischen Universität Dortmund
vorgelegt von

Robert Michael Stade

Mülheim an der Ruhr, 2012

Hiermit versichere ich, dass ich die eingereichte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittels benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Alois Fürstner
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Mathias Christmann

Die vorliegende Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner in der Zeit von September 2008 bis August 2011 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

- „Practical New Silyloxy-Based Alkyne Metathesis Catalysts with Optimized Activity and Selectivity Profiles“ J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045-11057.
- „Molybdenum Nitride Complexes with Ph₃SiO Ligands are Exceedingly Practical and Tolerant Precatalysts for Alkyne Metathesis and Efficient Nitrogen Transfer Agents“ M. Bindl, R. Stade, E. K. Heilmann, A. Picot, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9468-9470.
- Internationales Patent WO 2011/120508 A1: „Catalysts for Alkyne Metathesis“. Angemeldet am 31. März 2011, veröffentlicht am 06. Oktober 2011, Anmelder: Studiengesellschaft Kohle mbH, Erfinder: A. Fürstner, J. Heppekausen, V. Hickmann, R. Stade.

Die praktischen Arbeiten wurden teilweise in Zusammenarbeit mit Herrn M.Sc. Johannes Heppekausen durchgeführt.

*Meinen Eltern
und Florina*

Danksagung

Zuerst möchte ich mich sehr herzlich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante und herausfordernde Themenstellung sowie die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen bedanken. Für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die unterstützenden Diskussionen, die gewährte wissenschaftliche Freiheit und das stetige Interesse am Fortgang meiner Arbeit bin ich ihm sehr dankbar.

Herrn Prof. Dr. Mathias Christmann danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Johannes Heppekausen danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit im Rahmen des Alkinmetathese-Projektes.

Ein weiterer Dank geht an Herrn Konrad Lehr und Herrn Peter Persich für die gründliche und zügige Korrektur von Teilen dieser Arbeit.

Dem technischen Personal der Abteilung Fürstner, namentlich Helga Krause, Daniel Laurich, Günter Seidel, Saskia Schulthoff, Roswita Leichtweiß, Karin Radkowski und Sigrid Holle, danke ich für die gute Zusammenarbeit sowie für die stetige Unterstützung in allen Fragen des Laboralltags. Ferner möchte ich Frau Monika Lickfeld für die große Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten danken.

Den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen des Institutes danke ich für die gewissenhafte Durchführung und Auswertung zahlreicher Analysen. Besonders danken möchte ich Herrn Dr. Farès, Frau Phillips, Frau Bartels und Herrn Ettl aus der NMR-Abteilung, Herrn Dr. Goddard, Herrn Prof. Dr. Lehmann, Frau Dreier, Herrn Rust und Frau Dreher aus der Abteilung für chemische Kristallographie, sowie Frau Blumenthal, Herrn Jopek und Herrn Klein aus der Abteilung für Massenspektrometrie.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Fürstner möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit und ihre große Hilfsbereitschaft danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und Florina für ihre stetige und uneingeschränkte Unterstützung und ihren Rückhalt. Ihnen sei diese Arbeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1. Teil I - Neue Katalysatoren für die Alkinmetathese	1
1.1 Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1.1 Grundlagen der Alkinmetathese	1
1.1.2 Frühe Katalysatorsysteme und Mechanismus	4
1.1.3 Moderne Katalysatorsysteme auf Wolframbasis	6
1.1.4 Moderne Katalysatorsysteme auf Molybdänbasis	8
1.1.5 Nitril-Alkin-Metathese	10
1.1.6 Nitrido-Komplexe in der Alkinmetathese	14
1.2 Aufgabenstellung	18
1.3 Ergebnisse und Diskussion	19
1.3.1 Studien mit Komplex 31	19
1.3.2 Variation der Steuerliganden	28
1.3.3 Andere Liganden zur Stabilisierung der Komplexe	34
1.3.4 Synthese von Alkylidin-Komplexen	46
1.3.5 Der Effekt von Molsieb und Studien zur Aktivität der Komplexe	51
1.3.6 Substratbreite der neu entwickelten Katalysatoren	63
2. Teil II - Goldkatalysierte Cycloisomerisierungen von Alkinen	70
2.1 Einleitung und Kenntnisstand	70
2.1.1 Gold-Katalyse	70
2.2 Aufgabenstellung	71
2.3 Ergebnisse und Diskussion	72
2.3.1 Synthese makrocyclischer Benzoessäureester	72
2.3.2 Synthese makrocyclischer Furane	84

3. Zusammenfassung	90
4. Experimenteller Teil	98
4.1 Allgemeine Hinweise	98
4.1.1 Arbeitstechniken	98
4.1.2 Charakterisierungsmethoden	99
4.1.3 Kommerzielle Ausgangsmaterialien	100
4.1.4 Arbeitskreisintern hergestellte Ausgangsmaterialien	101
4.2 Neue Katalysatoren für die Alkinmetathese	102
4.2.1 Synthese der Molybdän-Komplexe	102
4.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften	107
4.2.3 Selbstmetathese- und ACM-Produkte	109
4.2.4 RCAM-Produkte	119
4.2.5 Silanole	127
4.2.6 Bidentate Liganden zur Stabilisierung	133
4.3 Goldkatalysierte Reaktionen von Alkinen	139
4.3.1 Synthese von 2-Hydroxybenzoesäureestern	139
4.3.2 Synthese von 3-Carboxyfuranen	149
5. Anhang	155
5.1 Kristallstrukturen	155
5.2 Abkürzungsverzeichnis	165
6. Literaturverzeichnis	168

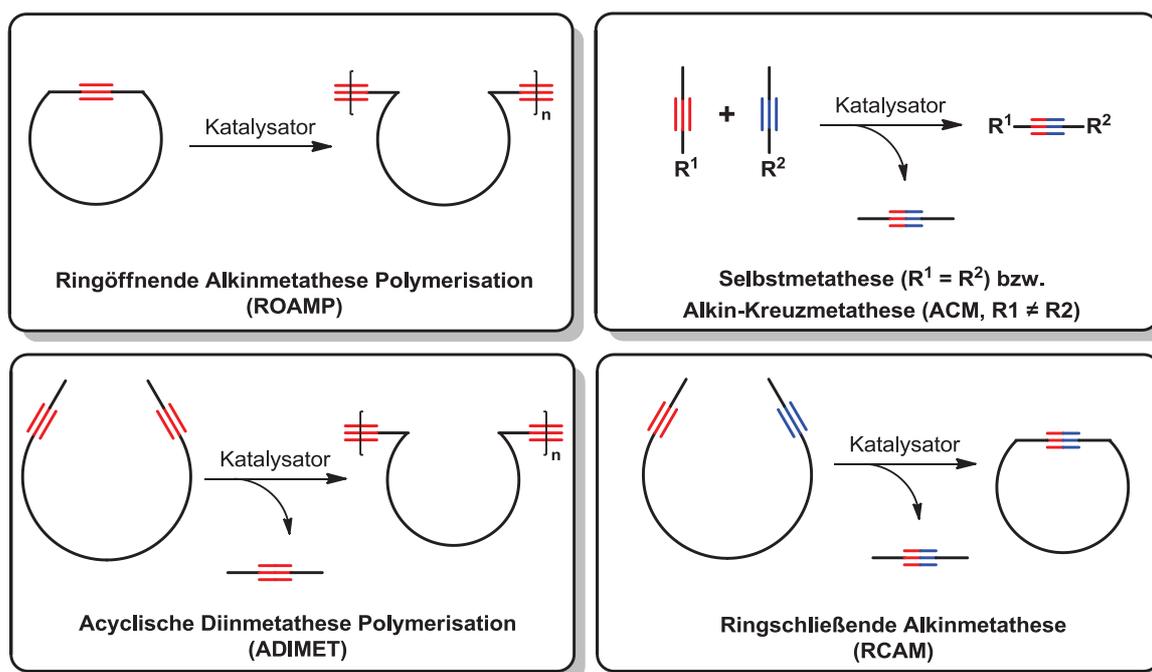
1. Teil I - Neue Katalysatoren für die Alkinmetathese

1.1 Einleitung und Kenntnisstand

1.1.1 Grundlagen der Alkinmetathese

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Anwendung neuer Katalysatoren für die Alkinmetathese^[1].

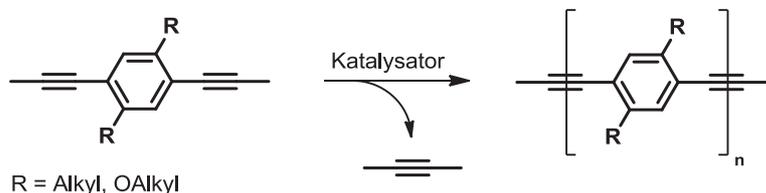
Der Begriff Metathese stammt aus dem Griechischen (μετάθεσις *metáthesis*) und lässt sich mit „Umstellung“ oder „Versetzung“ übersetzen.^[2] Die Alkinmetathese kann am treffendsten als gegenseitiger Austausch von Alkyldieneinheiten zwischen zwei Acetylderivaten beschrieben werden.^[1a] Ähnlich wie bei der Olefinmetathese lassen sich auch bei der Alkinmetathese konzeptionell verschiedene Reaktionstypen unterscheiden (Schema 1).^[3]



Schema 1: Reaktionstypen der Alkinmetathese.

Zur Gruppe der Polymerisations- bzw. Oligomerisationsreaktionen werden die „ringöffnende Alkinmetathese Polymerisation“ (ROAMP, Ring-Opening Alkyne Metathesis Polymerization) und die „acyclische Diinmetathese Polymerisation“ (ADIMET, Acyclic Diyne Metathesis Polymerization) gezählt. Die erhaltenen Materialien weisen oftmals faszinierende optische und elektronische Eigenschaften auf und sind daher von großem Interesse für die Materialwissenschaften. Mögliche Einsatzbereiche finden sich bei

der Herstellung von Materialien für Laser, OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) und Polarisationsfilter, aber auch als molekulare Drähte und in der supramolekularen Chemie. Ein Beispiel stellt die Synthese von Poly-(*p*-phenylen)ethynylen (PPE) durch ADIMET dar (Schema 2).^[4]

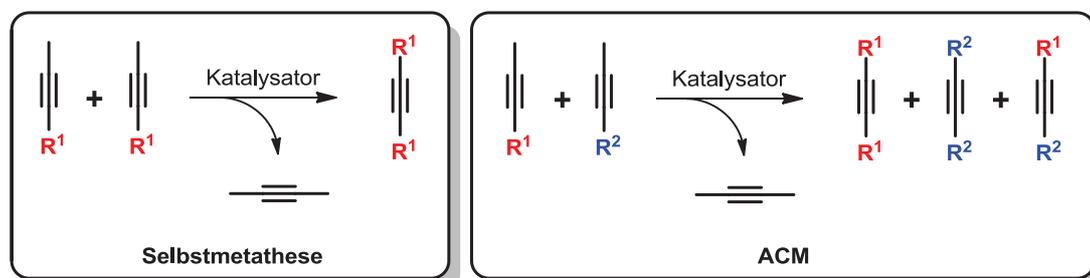


Schema 2: Synthese von Poly-(*p*-phenylen)ethynylen durch ADIMET.

Im Bereich der organischen Synthesechemie finden die „Selbstmetathese“, die „Alkin-Kreuzmetathese“ (ACM, Alkyne Cross Metathesis) und die „ringschließende Alkinmetathese“ (RCAM, Ring-Closing Alkyne Metathesis) Anwendung. Diese Reaktionen sind energetisch weitgehend neutral und reversibel. Daher ist es notwendig, das Gleichgewicht durch Entfernen eines der Reaktionsprodukte in die gewünschte Richtung zu verschieben. Allgemein üblich ist die Verwendung methylierter Alkine, so dass das bei der Reaktion entstehende But-2-in bei erhöhter Temperatur und/oder verringertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Die gute Löslichkeit von But-2-in in den verwendeten Lösungsmitteln erweist sich bei dieser Methode jedoch oft als problematisch. Die Verwendung terminaler Alkine unter Entstehung des noch flüchtigeren Ethins als Nebenprodukt ist in der Praxis leider nur sehr eingeschränkt möglich (vgl. hierzu Abschnitt 1.1.3). Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung spezieller Substrate, bei denen das Koppelprodukt der Reaktion im verwendeten Lösungsmittel unlöslich ist und daher ausfällt.^[5] Nachteile dieser „niederschlagsgetriebenen“ Methode sind die Notwendigkeit maßgeschneiderter Substrate und der damit einhergehende erhöhte Syntheseaufwand. Auch aus atomökonomischer Sicht ist diese Methode als eher ungünstig einzustufen.

Schema 3 illustriert die Unterschiede zwischen der Selbstmetathese und der ACM. Wird nur ein Alkin verwendet (Selbstmetathese), so entstehen bei der Reaktion auch nur zwei Produkte, von denen eines ggf. wie erläutert aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Werden jedoch zwei verschiedene Alkine eingesetzt (ACM), entsteht ein statistisches Gemisch mehrerer Produkte. In einigen Fällen kann ein synthetisch sinnvoller Einsatz der ACM dennoch möglich sein. Die Produktverteilung lässt sich z. B. durch folgende Faktoren beeinflussen:

1. Verwendung eines Alkins im Überschuss,
2. Verwendung eines oder sogar zweier symmetrischer Alkine,
3. Verwendung eines Alkins, das nicht reaktiv genug ist, um in einer Selbstmetathese zu reagieren.



Schema 3: Unterscheidung in Selbstmetathese und ACM (Alkin-Kreuzmetathese).

Die RCAM^[6] steht grundsätzlich in Konkurrenz zu den Oligo- und Polymerisationsreaktionen. Es ist daher notwendig, in verdünnten Lösungen zu arbeiten, um diese möglichen Nebenreaktionen zu unterdrücken.^[6a] Im Anschluss an eine RCAM wird häufig eine selektive Hydrierung der Dreifachbindung des Cycloalkins durchgeführt, entweder mittels Lindlar-Hydrierung zum *Z*-konfigurierten Cycloalken^[6] oder mittels einer Hydrosilylierungs-/Protodesilylierungs-Sequenz zum *E*-konfigurierten Cycloalken (Schema 4).^[7] Hierdurch lässt sich ein Problem der ringschließenden Alkenmetathese umgehen, bei der es häufig zur Bildung von nicht vorhersagbaren und schwer beeinflussbaren *E/Z*-Gemischen der erhaltenen Cycloalkene kommt.^[8]



Schema 4: Folgereaktionen der RCAM.

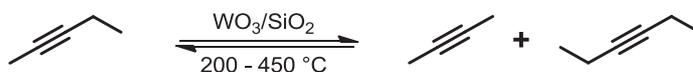
Obwohl in den letzten Jahren eine steigende Zahl von Publikationen zur Alkinmetathese festzustellen war, lässt sich doch festhalten, dass sich dieses Forschungsgebiet im Vergleich zur verwandten, aber weitaus ausgereifteren Olefinmetathese noch in seinen Anfängen befindet.^[9] Die Olefinmetathese ist inzwischen zu einer weitläufig akzeptierten und angewandten Synthesemethode der organischen Synthese und der Polymerchemie geworden. Dies zeigte sich nicht zuletzt durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie an Schrock, Grubbs und Chauvin im Jahr 2005 für ihre wegweisenden Arbeiten auf diesem Gebiet.^[10] Wichtigste Faktoren für diese Entwicklung waren wohl die breite

Anwendbarkeit, die Chemoselektivität, die Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen, die Berechenbarkeit und Steuerbarkeit der Reaktion sowie die einfache Verfügbarkeit der Katalysatoren.^[10]

Im Fall der Alkinmetathese sind es insbesondere die Faktoren Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, Berechenbarkeit und Steuerbarkeit der Reaktion, sowie Verfügbarkeit und Stabilität der Katalysatoren, die es zu verbessern gilt, um für diese vielversprechende Synthesemethode eine breitere Akzeptanz und vermehrte Anwendung zu gewährleisten.

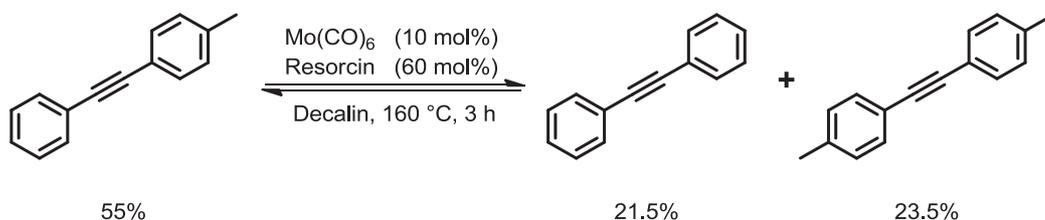
1.1.2 Frühe Katalysatorsysteme und Mechanismus

Bereits 1968 wurde erstmals über eine katalytische Alkinmetathese berichtet.^[11] Der beschriebene Katalysator bestand aus einem heterogenen Gemisch von Wolframoxiden auf einer Kieselgeloberfläche und katalysierte bei 200 - 450 °C die Metathese von Pent-2-in zu But-2-in und Hex-3-in (Schema 5). Aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen war die Relevanz des Systems für die organische Synthese jedoch zu vernachlässigen.



Schema 5: Erste beschriebene Alkinmetathese.

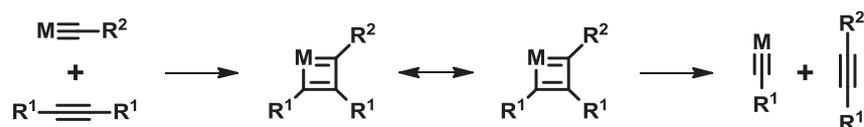
Das erste homogene Katalysatorsystem für die Alkinmetathese wurde 1974 von Mortreux *et al.* beschrieben.^[12] Es handelte sich um ein System, bei dem eine oder mehrere katalytisch aktive Spezies durch Zusatz einfacher Phenole zu $\text{Mo}(\text{CO})_6$ *in situ* gebildet wurden. Die Methode erlaubte es schon bei Temperaturen von 160 °C Alkinmetathesen gemäß Schema 6 durchzuführen.



Schema 6: Erste homogen katalysierte Alkinmetathese.

Das System wurde in der Folge immer weiter optimiert und kam insbesondere aufgrund der sehr einfachen Handhabung, bei der keine Schutzgastechniken notwendig sind, vielfach zum Einsatz.^{[13]-[17]} Ein Vorteil bestand auch in der kommerziellen Erhältlichkeit der Ausgangsmaterialien. Trotz zahlreicher Verbesserungen gelang es jedoch nur in Ausnahmefällen, die benötigte Reaktionstemperatur unter 130 °C zu senken. Auch die Inkompatibilität mit verschiedenen funktionellen Gruppen, wie z. B. Estern, Aldehyden, Pyridinen und Thiophenen konnte nicht behoben werden. Bedingt durch diese Faktoren sind die Einsatzmöglichkeiten in der organischen Synthese beschränkt.

Die Natur der aktiven Spezies von Mortreuxs *in situ* System blieb zunächst unklar. Dennoch postulierten nur wenig später Katz *et al.* einen Mechanismus, bei dem ein Metallalkylidin die aktive Spezies darstellt und die Reaktion über eine Reihe formaler [2+2]-Cycloadditions- und Cycloreversionsstufen, mit Metallacyclobutadienen als Zwischenstufen, verläuft (Schema 7).^[18]



Schema 7: Mechanismus der Alkinmetathese nach Katz.^[18]

Der vorgeschlagene Mechanismus, der dem Chauvin-Mechanismus der Olefinmetathese sehr ähnlich ist, konnte einige Jahre später experimentell bewiesen werden.^[19] Schrock *et al.* gelang es, ein Wolframacyclobutadien aus der Reaktion eines Wolframalkylidins mit einem Alkin zu isolieren, durch Röntgenstrukturanalyse und NMR zu charakterisieren und seine katalytische Aktivität zu verifizieren (Abb. 1).^{[20],[21]} Damit war zumindest für Alkylidine des Schrock-Typs ein Beweis des Katz-Mechanismus der Alkinmetathese erbracht.

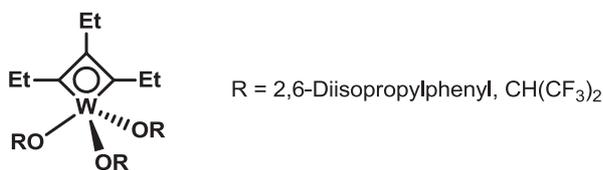
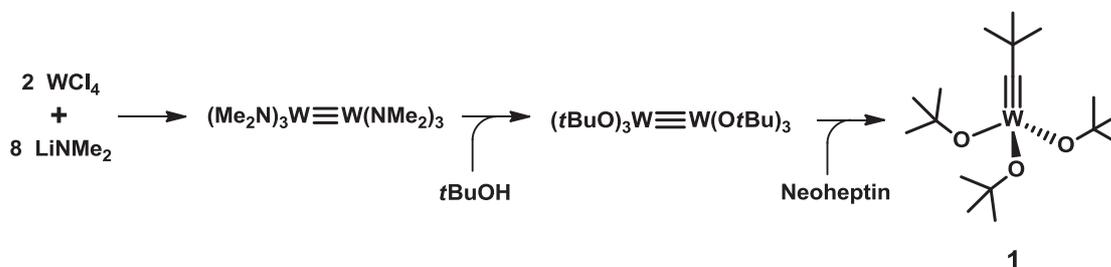


Abb. 1: Isolierte Metallacyclobutadienkomplexe.

1.1.3 Moderne Katalysatorsysteme auf Wolframbasis

Schrock *et al.* waren es auch, die 1981 den ersten strukturell definierten (Prä)katalysator^[22] für die Alkinmetathese entwickelten.^{[19],[23]} Der Wolfram-Alkylidin-Komplex **1** kann in wenigen Stufen aus kommerziellen Ausgangsmaterialien hergestellt werden^[24] (Schema 8) und ist inzwischen auch kommerziell erhältlich.^[25]



Schema 8: Synthese des Wolframalkylidin-Komplexes **1**.

Der Wolfram-Alkylidin-Komplex **1** zeigt bereits bei Raumtemperatur Aktivität in Alkinmetathesereaktionen und weist gegenüber dem *in situ*-System von Mortreux auch eine verbesserte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf. Insbesondere Studien von Fürstner *et al.*, die 1998 erstmals über die ringschließende Alkinmetathese (RCAM) berichten und hierbei Komplex **1** verwenden, konnten die Liste kompatibler funktioneller Gruppen signifikant erweitern.^[6a] So konnte die Toleranz gegenüber Alkenen, Ethern, Estern, Enoaten, Acetalen, Furanen, Ketonen, Amidinen, Urethanen, Silylethern, Sulfonamiden, Sulfonen und Carbamaten durch Cyclisierungsreaktionen entsprechender Substrate mittels RCAM in Gegenwart von Komplex **1** eindrucksvoll belegt werden.^[7c] Insbesondere die bereits früh erkannte Unreaktivität von Doppelbindungen ist aufgrund der mechanistischen Analogien zur Olefinmetathese erwähnenswert.^[26] Ebenfalls bemerkenswert ist die Tolerierung von Carbonylgruppen, da Schrock *et al.* bereits 1986 berichten, dass bestimmte Wolframalkylidin-Komplexe diese im Falle von Benzaldehyd, DMF, Aceton Formaldehyd und Ameisensäureester angreifen, wobei der Komplex in stabile Oxo-Vinyl-Spezies des Typs **2** überführt wird.^[27]

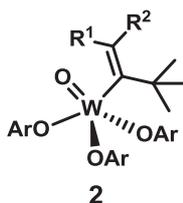


Abb. 2: Oxovinylkomplex des Typs **2**.

Nachdem das Potential der RCAM zur Synthese von Makrocyclen erkannt worden war, erfolgte ihr Einsatz in einer Reihe beeindruckender Totalsynthesen cyclischer Naturstoffe. Beispiele für besonders hochfunktionalisierte und komplexe Verbindungen, die mittels RCAM in Gegenwart von **1** synthetisiert wurden, sind Epilachnen^[6b], Motuporamin C^[28], Turrian^[29], Citreofuran^[30], Cruentaren A^[31] sowie verschiedene Peptide^[32].

In der Folgezeit wurden verschiedene Varianten des Schrock'schen Wolfram-Alkyldin-Komplexes **1** entwickelt und beschrieben (Abb. 3). Hierbei wurden Reaktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen durch Variation der Alkoxy-Liganden modifiziert.

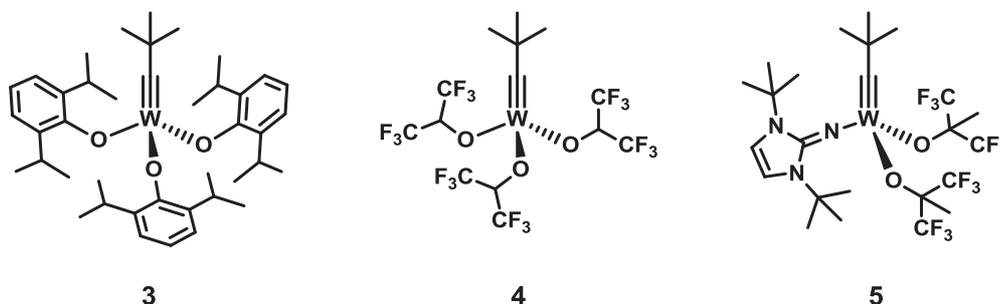
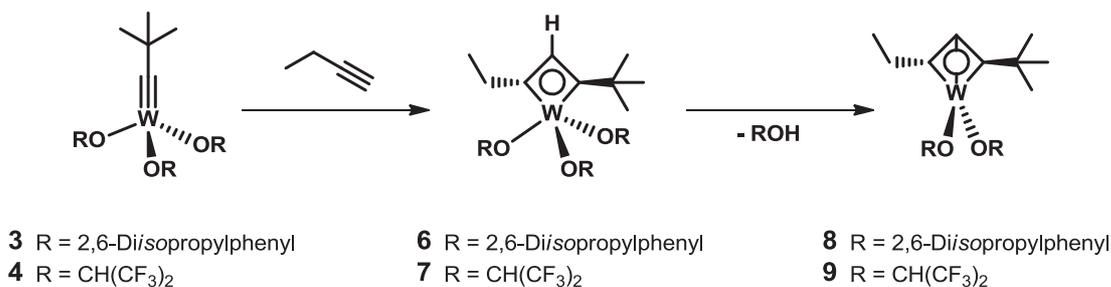


Abb. 3: Varianten des Schrock'schen Wolfram-Alkyldin-Komplexes.

Anhand von Komplexen wie **3** und **4** gelang es Schrock *et al.* zu zeigen, warum terminale Alkine nicht als Substrate in der Alkinmetathese einsetzbar sind, sondern keinen Umsatz bzw. höchstens einen Turnover zeigen.^[33] Es konnte gezeigt werden, dass die primär gebildeten Metallacyclobutadienintermediate **6** bzw. **7** intermolekular oder in Gegenwart einer Base (Pyridin, Triethylamin) unter Abspaltung eines Liganden zu Deprotiometallacyclobutadienen (**8**, **9**) reagieren können (Schema 9).^[34] Diese sind stabil und unterbrechen den Katalysezyklus. Deprotiometallacyclobutadiene konnten bei Wolfram-Alkyldinen mit elektronenziehenden Phenoxy- oder Fluoralkoxy-Liganden isoliert und charakterisiert werden.^[34] Auch bei Molybdänkomplexen wurde die Bildung von Deprotiometallacyclen in Gegenwart terminaler Alkine beobachtet.^[35] Weiterhin kommt es beim Einsatz terminaler Alkine häufig zu Polymerisationsreaktionen.^[36]

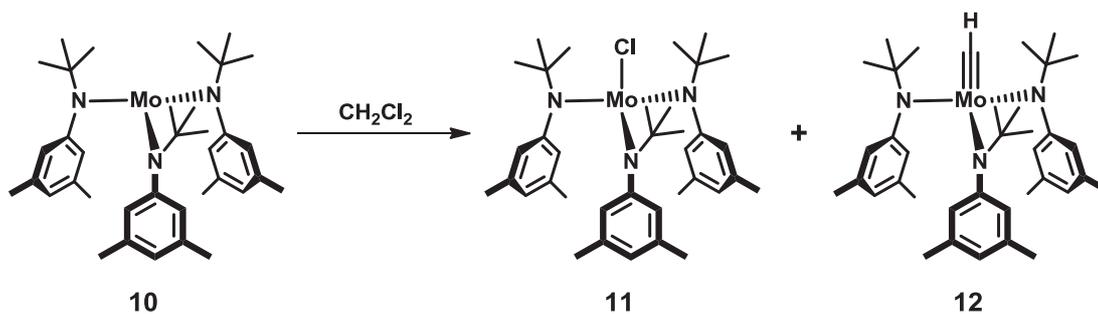


Schema 9: Bildung eines Deprotoniertmetallacyclus mit terminalen Alkinen.

Ein weiteres Wolfram-Alkyldin wurde 2007 von Tamm *et al.* präsentiert.^[37] Komplex **5** (Abb. 3) soll eine erhöhte Aktivität aufweisen und katalysiert bereits bei Raumtemperatur ringschließende Alkinmetathesen und Alkin-Selbstmetathesen. Die erhöhte Aktivität, z. B. im Vergleich zu **3**, wird auf den Ersatz eines der elektronenziehenden Liganden durch einen sehr elektronenreichen Imidazolin-2-iminato Liganden zurückgeführt. Dem erhaltenen Komplex wird somit ein „Push-Pull-Charakter“ in Bezug auf seine Elektronenverteilung zugesprochen. Eine signifikante Verbesserung der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen im Vergleich zu **1** konnte jedoch nicht erreicht werden, so dass Substrate mit Thiophen-, Thioether-, Polyether- oder Pyridinfunktionalität weiterhin nicht für die Alkinmetathese mit Wolfram-basierten Katalysatorsystemen geeignet sind.

1.1.4 Moderne Katalysatorsysteme auf Molybdänbasis

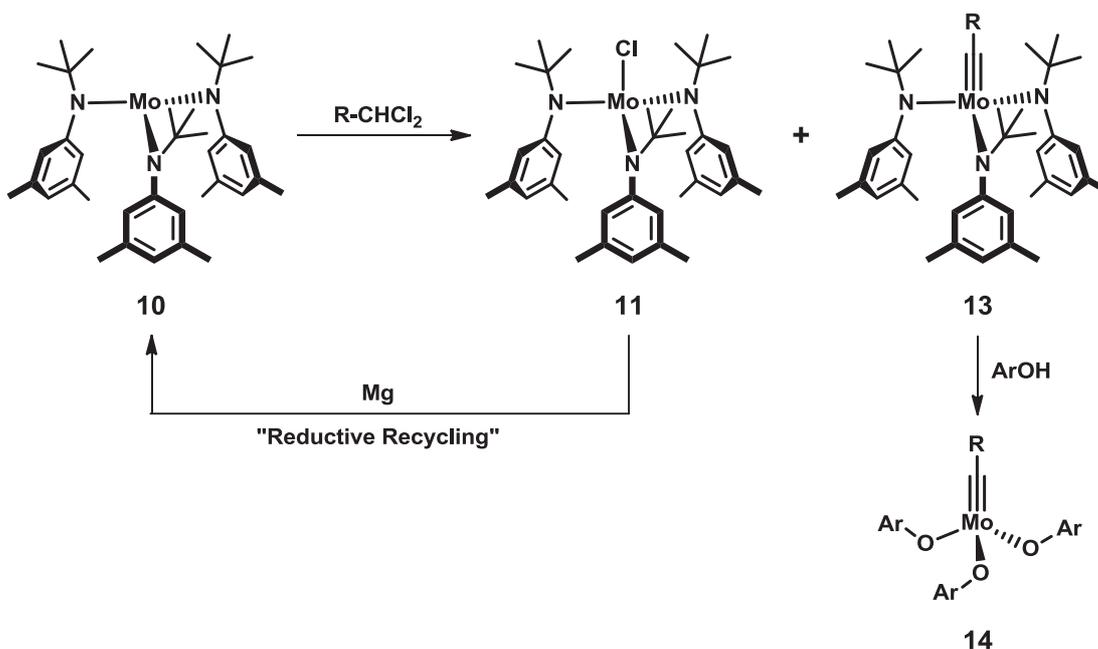
Einen großen Fortschritt auf dem Gebiet der Alkinmetathese brachte die Verwendung Molybdän-basierter Katalysatorsysteme. Mit dem von Cummins *et al.* entwickelten Komplex **10** (Schema 10) war es möglich, die Dreifachbindung von elementarem Stickstoff zu aktivieren.^[38] Durch *in situ* Behandlung von **10** mit CH₂Cl₂ gelang es Fürstner *et al.*, diesen als Präkatalysator für die Alkinmetathese nutzbar zu machen.^[39] Das hierdurch erhaltene Katalysatorsystem zeigt eine beeindruckende Substrattoleranz und wurde daher in einer Vielzahl von Naturstoffsynthesen eingesetzt. Genauere Untersuchungen des *in situ* erzeugten Katalysatorsystems ergaben, dass es sich um eine Mischung von **11** und **12** in Verhältnis von etwa 2:1 handelte. Die gezielte Synthese beider Spezies und ihr jeweiliger Einsatz in Alkinmetathesereaktionen führte zu der Erkenntnis, dass nur **11** katalytische Aktivität zeigte, während der terminale Alkyldinkomplex **12** bereits nach einem Turnover deaktiviert wurde.



Schema 10: Aktivierung des Molybdän-Trisamido-Komplexes **10** mit CH_2Cl_2 .

Die überragende Substrattoleranz des neuen Katalysatorsystems wurde in der Folgezeit durch eine Reihe komplexer Totalsynthesen illustriert, bei denen Diene mit einer hohen Anzahl und Dichte unterschiedlicher funktioneller Gruppen zu den entsprechenden Cycloalkinen umgesetzt werden konnten. Beispiele sind: Cruentaren A^[40], Myxovirescin A₁^[41], die Latrunculine A, B, C, M und S^[42], Prostaglandine^[43], Amphidinolid V^[44], die Epothilone A und C^[39b] und Sophorolipidlacton^[45].

Trotz der umfangreichen Substrattoleranz des Systems **10**/ CH_2Cl_2 stellten einige funktionelle Gruppen, z. B. Thiophene und sekundäre Amide, weiterhin ein Problem dar. Das von Moore *et al.* ausgehend von **10** mittels einer „Reductive Recycle“-Strategie (Schema 11) synthetisierte Molybdänalkylid **13** lieferte jedoch nach Alkoholyse mit 4-Nitrophenol oder 2-Trifluormethylphenol ein Katalysatorsystem, mit dem auch diese Substrate erfolgreich umgesetzt werden konnten.^[46]



Schema 11: „Reductive Recycle“-Strategie zur Synthese von Molybdän-Alkylidene-Komplexen.

Eine weitere Verbesserung konnte von Moore *et al.* durch Immobilisierung dieses Komplexes auf einer Kieselgeloberfläche erreicht werden. Das erhaltene heterogene System (**15**) erlaubt die Durchführung von Alkinmetathesen, selbst mit schwierigen Substraten wie Thiophenen, bereits bei Raumtemperatur.^[47]

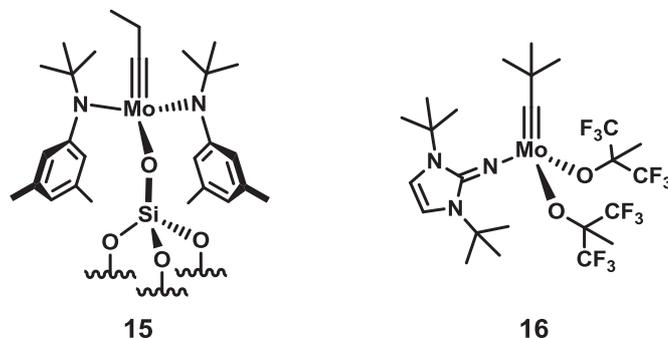
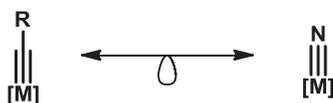


Abb. 4: Molybdän-Alkylidin-Komplexe als Katalysatoren für die Alkinmetathese.

Der von Tamm *et al.* eingeführter Molybdänkomplex **16** mit identischer Ligandensphäre wie bei Wolframkomplex **5**, zeigte - im Widerspruch zu den sonst sehr positiven Eigenschaften der Molybdänkomplexe - eine geringere Aktivität als der entsprechende Wolframkomplex.^[48] Dieses Ergebnis steht in Einklang mit von Tamm *et al.* durchgeführten theoretischen Berechnungen.^[48]

1.1.5 Nitril-Alkin-Metathese

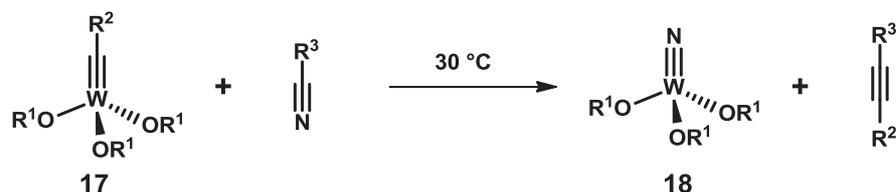
Ein neues Konzept im Bereich der Dreifachbindungsmetathese lässt sich auf die Tatsache zurückführen, dass die Carbin- und Nitridogruppe isolobal sind.^[49] Daher sollten Nitrido- und Alkylidinkomplexe bzw. Alkine und Nitrile in bestimmten Reaktionen ein vergleichbares Verhalten aufzeigen.



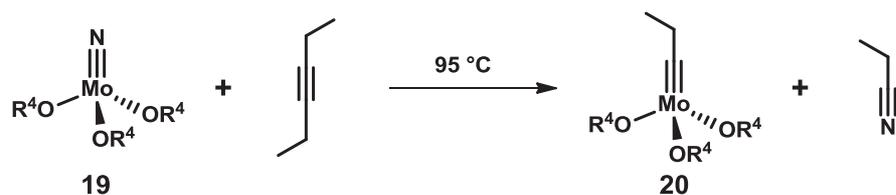
Schema 12: Isolobalität zwischen Alkylidin- und Nitrido-Liganden.

Dass diese Voraussage im Fall der Dreifachbindungsmetathese zutrifft, konnte bereits früh an den in Schema 13 gezeigten Reaktionen illustriert werden. So reagieren die Wolframalkylidene des Typs **17** mit Benzonitrilen unter Bildung von Alkinen zu den entsprechenden Wolframnitriden des Typs **18**.^{[27],[50]} Auch die umgekehrte Reaktion konnte

gezeigt werden: Die Molybdännitride des Typs **19** reagieren mit Alkinen zu den jeweiligen Molybdänalkylidinen des Typs **20** und den entsprechenden Nitrilen.^[51]



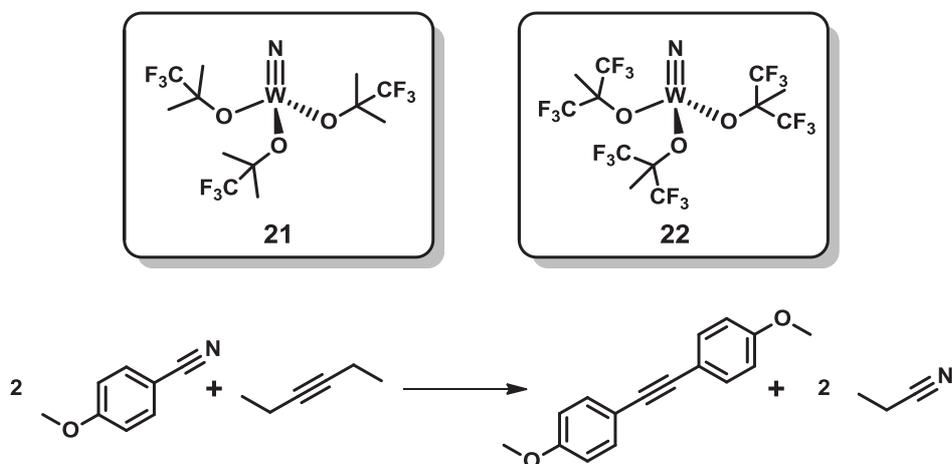
$\text{R}^1 = 2,6\text{-Diisopropylphenyl, C}(\text{CF}_3)_2\text{Me, TBDMS};$
 $\text{R}^2 = \text{Aryl}; \text{R}^3 = \text{Aryl};$



$\text{R}^4 = \text{C}(\text{CF}_3)_2\text{Me, C}(\text{CF}_3)_3$

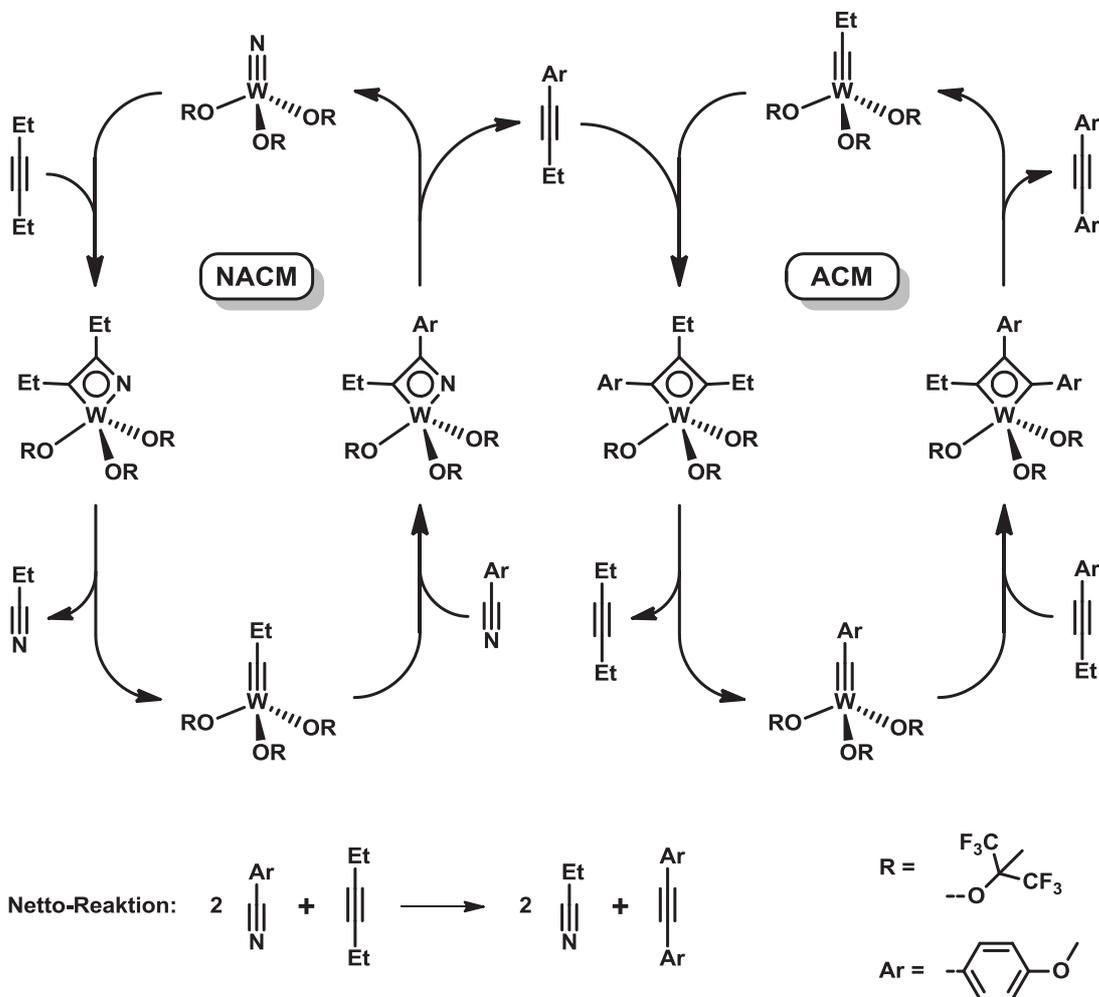
Schema 13: Grundlegende Reaktionen der Nitril-Alkin-Metathese.

Johnson *et al.* gelang es in einer innovativen Arbeit, Wolframkomplexe zu entwickeln, die beide Reaktionen eingehen und so eine katalytische Nitril-Alkin-Kreuzmetathese (NACM, Nitrile-Alkyne Cross Metathesis) ermöglichen.^[52] Es gelang beispielsweise, mit den Komplexen **21** und **22**, die in Schema 14 gezeigte Reaktion von 4-Methoxybenzonitril zu 4,4'-Dimethoxytolan zu katalysieren. Hex-3-in diente hierbei als „Opferalkin“, da eine direkte Reaktion zweier Nitrile zum Alkin unter Abspaltung von elementarem Stickstoff nicht stattfindet. Durch Variation des Liganden lassen sich Aktivität und Substrattoleranz des Wolframkomplexes variieren.



Schema 14: Beispiel einer Nitril-Alkin-Metathese.

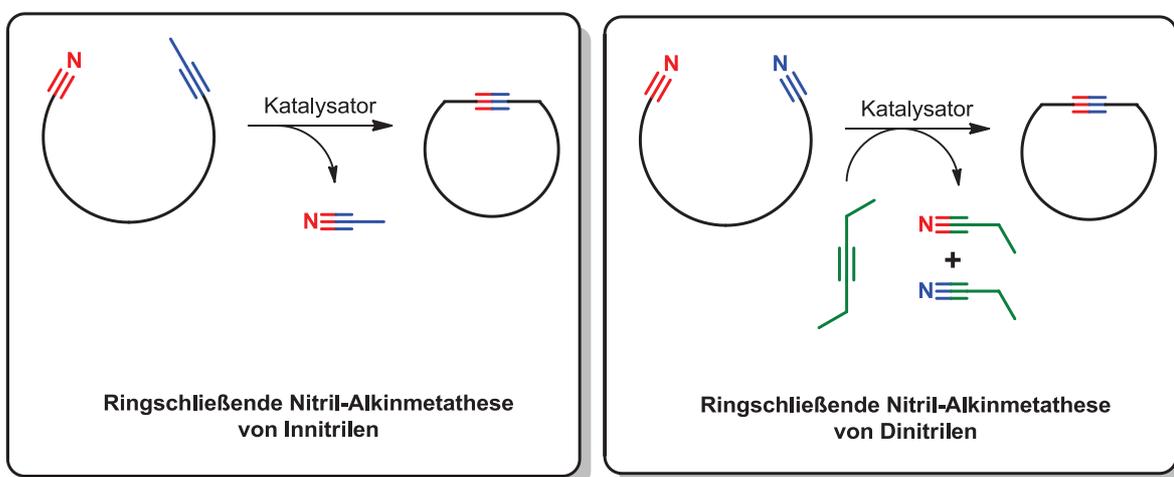
Der von Johnson *et al.* postulierte Mechanismus aus zwei miteinander verknüpften katalytischen Cyclen ist in Schema 15 dargestellt.^[52] Im ersten Cyclen, der die eigentliche Nitril-Alkin-Metathese (NACM) darstellt, entstehen aus dem Wolfram-Nitrido-Komplex und dem Hex-3-in als „Opferalkin“ zunächst ein Wolfram-Alkylidin-Komplex und Propionitril. Diese Reaktion verläuft analog der Alkinmetathese über eine [2+2]-Cycloaddition zum Azametallacyclobutadien und anschließende Cycloreversion. Die Regeneration des Wolframnitrids erfolgt durch entsprechende Reaktion des so entstandenen Wolframalkylidins mit 4-Methoxybenzonitril als dem eigentlichen Substrat der Reaktion. Aufgrund dieses NACM-Cyclen wird also zunächst das Nitril-Substrat mit den Opferalkin in das entsprechende „gekreuzte“ Alkin überführt und gleichzeitig eine geringe Menge Wolfram-Alkylidin-Komplex erzeugt. Im zweiten katalytischen Cyclen kann daher eine klassische Alkinmetathese ablaufen, die 4,4'-Dimethoxytolan generiert.



Schema 15: Postulierter Mechanismus der Nitril-Alkin-Metathese nach Johnson.^[52]

Als Nachteil der NACM erwies sich zum einen, dass nur aromatische Nitrile umgesetzt werden können; zum anderen ist die Toleranz der Reaktion gegenüber funktionellen Gruppen stark eingeschränkt. So werden zwar Alkyl-, Vinyl-, Ether- und Halogenfunktionalitäten toleriert, die Gegenwart vieler anderer funktioneller Gruppen bringt die Reaktion jedoch zum Erliegen.

Studien im Arbeitskreis Fürstner zu ringschließenden Nitril-Alkinmetathesen (RCNAM, Ring-Closing Nitrile Alkyne Metathesis) lieferten ebenfalls ernüchternde Ergebnisse.^[53] Hierbei wurden sowohl die Möglichkeiten einer RCNAM ausgehend von In-Nitrilen als auch von Dinitrilen in Gegenwart eines Opferalkins untersucht (Schema 16).



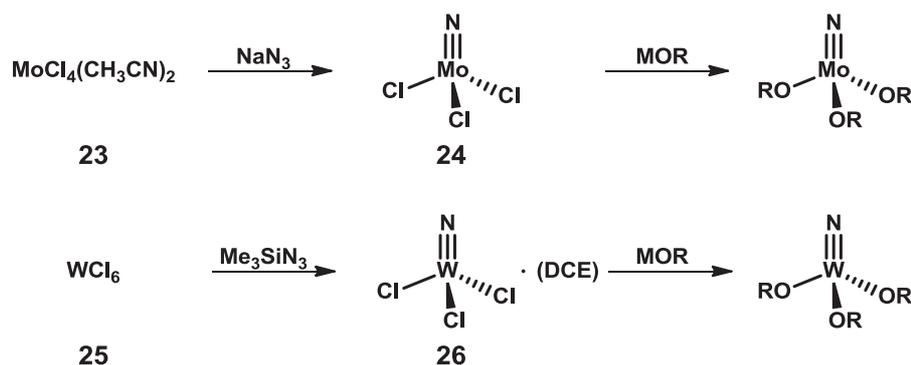
Schema 16: Untersuchte Typen der ringschließenden Nitril-Alkinmetathese.

Während der Einsatz von Dinitrilen für den Ringschluss nicht erfolgreich war, konnte mit den In-Nitrilen die grundsätzliche Durchführbarkeit einer RCNAM demonstriert werden. Ein katalytischer Umsatz wurde jedoch auch mit diesen nicht erreicht. Die Notwendigkeit aromatischer Nitrile konnte ebenfalls nicht behoben werden, so dass die präparative Nützlichkeit der RCNAM als Synthesemethode sehr eingeschränkt ist. Im Rahmen der Studien zur RCNAM wurde weiterhin festgestellt, dass die Reaktivität der Alkinfunktionalität der In-Nitrile weit höher war als die Reaktivität der Nitrilfunktion, so dass es häufig zu Kreuzalkinmetathesen zwischen den Alkineinheiten zweier Substratmoleküle kam. Aufbauend auf dieser Feststellung wurde daher die Eignung von Nitrido-Komplexen als Katalysatoren für die Alkinmetathese weiter untersucht.

1.1.6 Nitrido-Komplexe in der Alkinmetathese

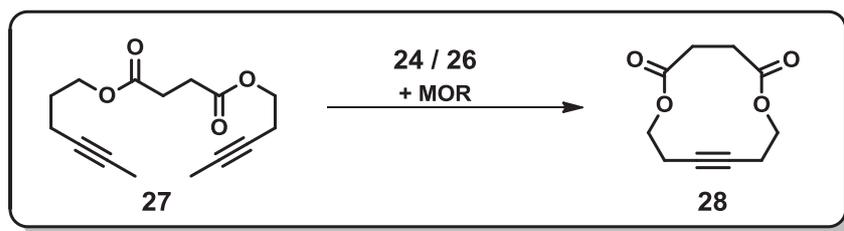
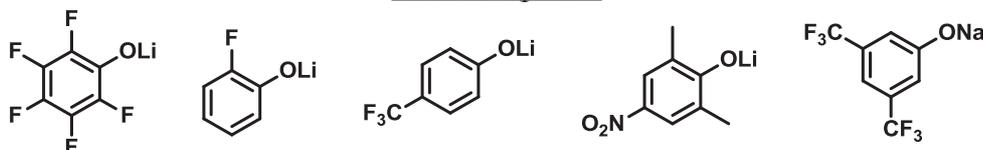
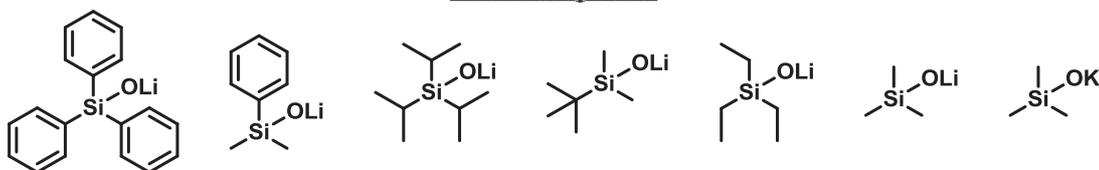
Wegweisende Arbeiten auf dem Gebiet der Übergangsmetall-Nitrido-Komplexe von Molybdän und Wolfram gehen auf Dehnicke und Strähle zurück, die bereits 1965 erstmals über die Synthese von NMoCl_3 (**24**) und NWCl_3 (**26**) berichteten.^[54] Auch in den Folgejahren führten ihre Arbeiten zu einem vertieften Verständnis der Übergangsmetall-Stickstoff-Dreifachbindung und ihrer Eigenschaften.^[49]

Basierend auf den oben beschriebenen Ergebnissen bei den Untersuchungen zur ringschließenden Nitril-Alkinmetathese wurden im Arbeitskreis Fürstner verschiedene Alkoxy-Metall-Nitride des Molybdäns und Wolframs auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Alkinmetathese untersucht.^[53] Als Ausgangsverbindungen wurden hierzu NMoCl_3 (**24**) und NWCl_3 (**26**) verwendet, die durch Zusatz entsprechender Alkalimetallalkoxide *in situ* in die jeweiligen Alkoxy-Metall-Nitride des Molybdäns und Wolframs überführt wurden (Schema 17).



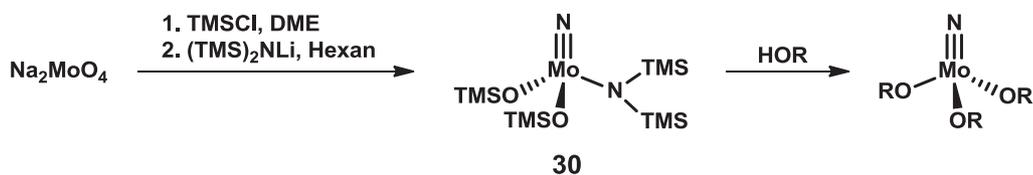
Schema 17: Synthese von Alkoxy metallnitriden über Trichlorometallnitride.

Die Systeme wurden unter standardisierten Bedingungen anhand der RCAM von Diin **27** zu Cycloalkin **28** auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Alkinmetathese untersucht. Getestet wurde eine Vielzahl verschiedener Liganden (vgl. Schema 18), wobei sich letztendlich die Kombination von NMoCl_3 (**24**) und Ph_3SiOLi (**29**) als vielversprechendster Ansatz herausstellte. Das System zeigte sowohl eine gute Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen als auch eine hohe Aktivität. Neben dem Umsatz von Substraten mit Pyridin-, Thioether-, Thiophen- und vielen weiteren Funktionalitäten gelang auch erstmals die Metathese eines geschützten propargylichen Alkohols.^[53]

Alkoxid-Liganden:Phenolat-LigandenSilanolat-Liganden

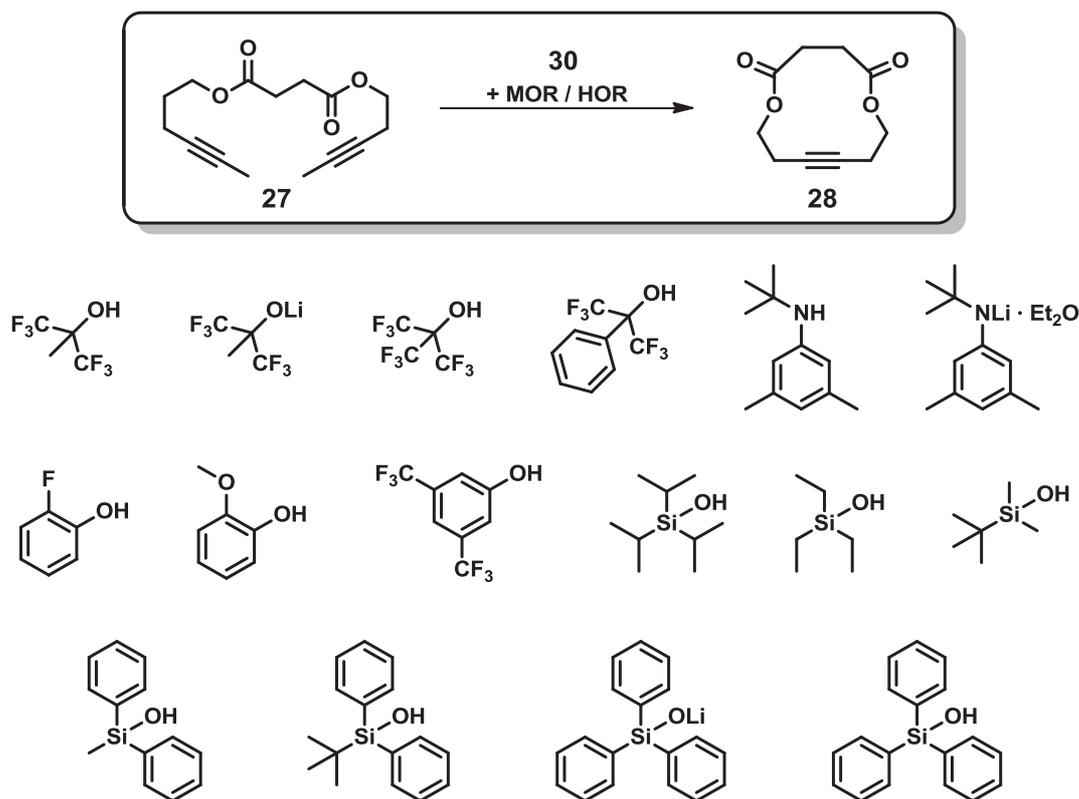
Schema 18: Liganden-Screening am RCAM-Modell.

Im Zuge einer intensiven Literaturrecherche nach leichter zugänglichen und handhabbaren Nitrido-Komplexen des Molybdäns wurde Komplex **30** (Schema 19) als interessanter Kandidat identifiziert.^[55] Die Synthese von **30**^[56] erwies sich als deutlich günstiger, einfacher und praktikabler als die in Schema 17 dargestellte Herstellung des Trichloromolybdännitrids **24**. So geht die Synthese nicht nur von einfachen, kommerziell erhältlichen und preisgünstigen Startmaterialien aus, sondern ist auch unempfindlicher und somit leichter durchzuführen.



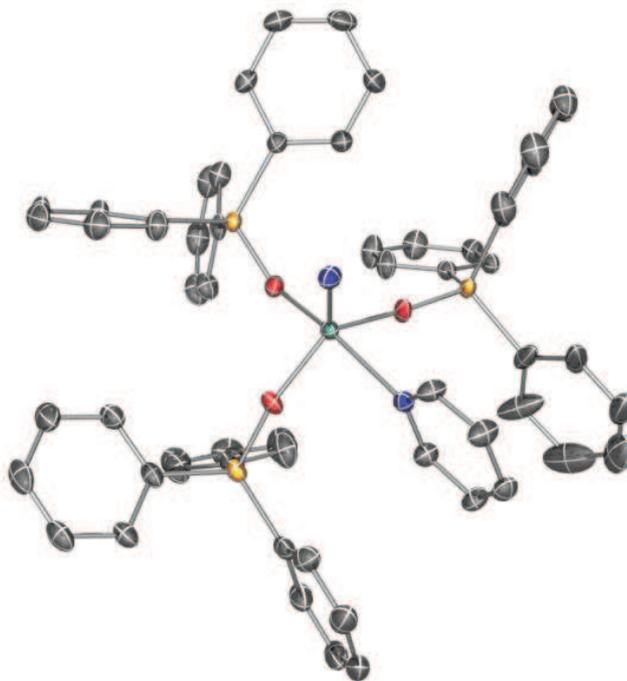
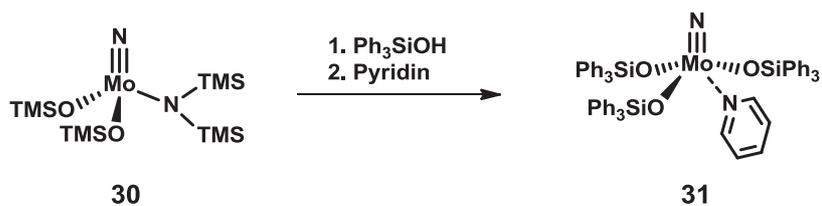
Schema 19: Synthese von Alkoxy molybdännitriden über Komplex **30**.

Ein erneutes Screening verschiedener Liganden (Schema 20) bestätigte die bereits zuvor gemachte Feststellung, dass Nitrido-Molybdän-Komplexe mit Triphenylsilanolat-Liganden hervorragend als Katalysatoren für die Alkinmetathese geeignet sind.^[55] Aufgrund seiner leichten Zugänglichkeit, zufriedenstellenden Aktivität und Substrattoleranz stellte das System **30**/Ph₃SiOH einen weiteren Schritt in Richtung benutzerfreundlicher und breit einsetzbarer Alkinmetathesekatalysatoren dar.



Schema 20: Liganden-Screening am RCAM-Modell.

Versuche zur Charakterisierung der eigentlichen katalytisch aktiven Spezies bei der Anwendung des *in situ* Systems **30**/Ph₃SiOH führten zur Isolierung von Komplex **31** (Schema 21).^[55] Dieser wurde durch Zusatz von Pyridin zu einem Gemisch von Komplex **30** und mindestens zwei Äquivalenten Ph₃SiOH auskristallisiert, wodurch eine röntgenkristallographische Bestätigung der Struktur möglich war. Eine erste Überprüfung des Pyridinadduktes **31** hinsichtlich katalytischer Aktivität in Alkinmetathesereaktionen verlief negativ.



Schema 21: Synthese und Kristallstruktur von Komplex **31**.

Der Einsatz von **30**/ Ph_3SiOH in der Synthese komplexer makrocyclischer Naturstoffe wie Homoepilachnen, Cruentaren A oder Epothilon A und C unterstreicht das Potential dieses Systems.^[55]

Dennoch bleibt festzuhalten, dass für eine erfolgreiche Alkinmetathese mit **30**/ Ph_3SiOH eine Temperatur von 80 °C, eine Schutzgasatmosphäre sowie eine recht hohe Katalysatorbeladung von 20 mol% notwendig sind.

1.2 Aufgabenstellung

Aufbauend auf diesen vielversprechenden Ergebnissen mit Molybdän-Nitrido-Komplexen als Katalysatoren für die Alkinmetathese sollte nach weiteren Möglichkeiten zur Verbesserung und Erweiterung dieses Systems gesucht werden.

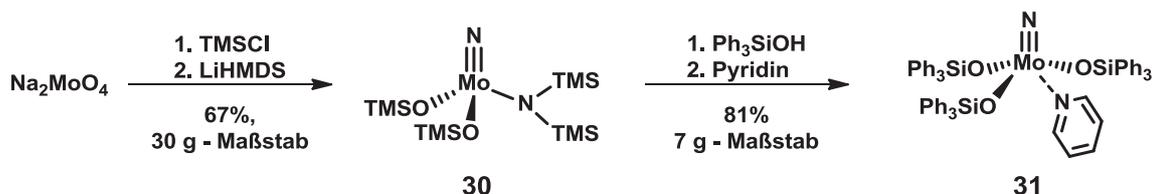
Eine Optimierung wurde in mehreren Bereichen angestrebt. Ziel war es einerseits, die Aktivität des Systems zu erhöhen, so dass die Reaktion auch bei niedrigerer Temperatur und geringerer Katalysatorbeladung durchgeführt werden kann. Andererseits sollten die Stabilität und Handhabbarkeit des Systems verbessert werden, um es leichter synthetisieren, einsetzen, lagern und transportieren zu können. Hierbei wurde beabsichtigt, den Einsatz von Schutzgastechniken durch Reduzierung der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit soweit wie möglich überflüssig zu machen. Weiterhin bestand die Aufgabe darin, Möglichkeiten zur Erweiterung der Substrattoleranz des Systems und zur Erhöhung der erzielbaren Ausbeuten zu erarbeiten.

Um die Möglichkeiten zum Erreichen der genannten Ziele besser einschätzen zu können, wurde beabsichtigt, zunächst die Steuerliganden zu modifizieren. Zudem sollte, basierend auf den ersten Erfahrungen mit Komplex **31**, der Einsatz von Donor-Liganden zur vorübergehenden Stabilisierung des lewisaciden und sterisch ungesättigten Mo(VI)-Zentrums untersucht werden.

1.3 Ergebnisse und Diskussion

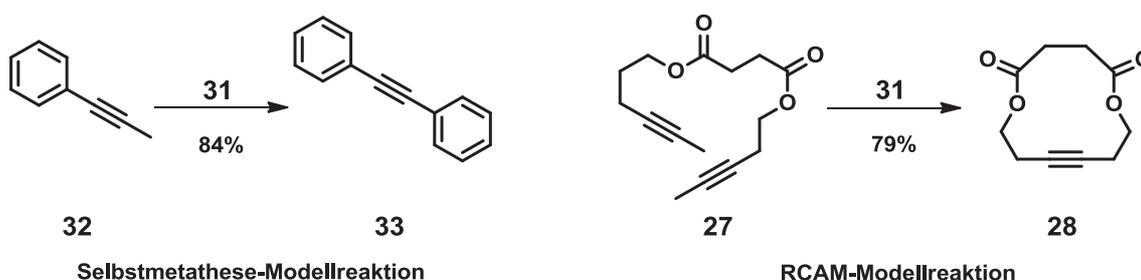
1.3.1 Studien mit Komplex 31

Um weitergehende Untersuchungen an dem neu entwickelten Katalysatorsystem **30**/ Ph_3SiOH und an Komplex **31** vornehmen zu können, wurde zunächst die Synthese beider Metall-Nitrido-Komplexe optimiert. Hierbei wurde Wert auf eine unkomplizierte Handhabbarkeit und Skalierbarkeit der Reaktion gelegt. So gelang es, die Synthese von Komplex **30**^{[55],[56]} als „Ein-Topf-Reaktion“ gemäß Schema 22 mit einer Ausbeute von 67% im 30 g - Maßstab durchzuführen. Die Reinigung erfolgte durch Kurzwegdestillation im Vakuum. Ausgehend von **30** konnte **31** in nur einer Stufe mit einer Ausbeute von 81% im 7 g - Maßstab dargestellt werden. Die Identität der erhaltenen Substanz mit der bereits durch Dr. M. Bindl^[55] beschriebenen Struktur von Komplex **31** konnte sowohl spektroskopisch als auch durch erneute Kristallisation und Vergleich der Einheitszellen bewiesen werden (vgl. Schema 21).



Schema 22: Optimierte Synthese der Komplexe **30** und **31**.

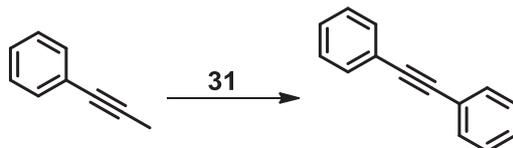
Weitere Untersuchungen zeigten, dass der Molybdän-Nitrido-Komplex **31** - entgegen der bisherigen Annahme - sehr wohl in der Lage war, Alkinmetathesereaktionen zu katalysieren. Als Standard-Modellreaktionen wurden die Synthese von Tolan (**33**) aus 1-Phenyl-1-propin (**32**) sowie die Synthese von Cycloalkin **28** aus Diin **27** verwendet. Beide Produkte konnten bei Verwendung der für das System **30**/ Ph_3SiOH erprobten Standardbedingungen (80 °C in Toluol, 20 mol% Katalysator)^[55] in guten Ausbeuten isoliert werden.



Schema 23: Ergebnisse der Modellreaktionen mit Komplex **31**.

Um den Einfluss der Katalysatorbeladung auf die isolierte Ausbeute und die Reaktionszeit zu bestimmen, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Am Beispiel der Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin konnte gezeigt werden, dass eine Verringerung der Katalysatorbeladung von 20 mol% auf 2 mol% nur zu einer geringen Abnahme der Ausbeute von 84% auf 76% führte (Tab. 1). Der Einfluss der Katalysatorbeladung auf die Reaktionszeit wurde hierbei jedoch nicht näher untersucht.

Tab. 1: Einfluss der Katalysatorbeladung in Selbstmetathese-Reaktionen mit Komplex **31**.

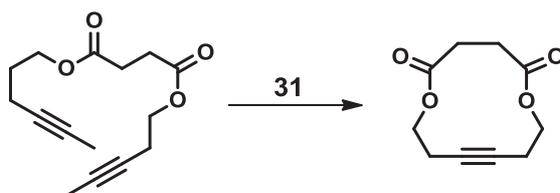


Katalysatorbeladung [mol%]	Reaktionszeit [h]	Temperatur [°C]	Ausbeute ^{a,b} [%]
20	24	80	84
10	24	80	77
5	24	80	79
2	24	80	76

^a Die Reaktionen wurden bei einer Substratkonzentration von 0.2 mol/l in Toluol durchgeführt.

^b Isolierte Ausbeuten.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Katalysatorbeladung auf die Reaktionszeit am Beispiel der RCAM genauer betrachtet. Dabei ist festzuhalten, dass RCAM-Reaktionen aufgrund der höheren Verdünnung im Allgemeinen langsamer ablaufen als vergleichbare Selbstmetathese-Reaktionen. Die hohe Verdünnung ist notwendig, um die Bildung von Dimeren und Oligomeren zu unterdrücken. Geringe Mengen der Dimere werden dennoch in den meisten Fällen beobachtet. Die Versuchsreihe zeigte, dass eine Verringerung der Katalysatorbeladung eine deutliche Verlängerung der Reaktionszeit zur Folge hat (Tab. 2). Gleichzeitig illustriert dies jedoch auch die außerordentliche Langzeit-Stabilität von **31** in Lösung.

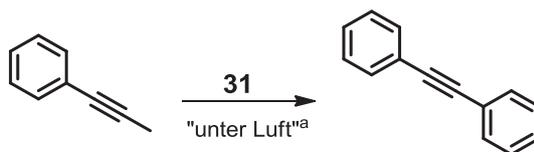
Tab. 2: Einfluss der Katalysatorbeladung in RCAM-Reaktionen mit Komplex **31**.

Katalysatorbeladung [mol%]	Reaktionszeit [h]	Temperatur [°C]	Ausbeute ^{a,b} [%]
20	2	80	79
10	4	80	75
5	18	80	74
2	65	80	74

^a Die Reaktionen wurden bei einer Substratkonzentration von 0.02 mol/l in Toluol durchgeführt.

^b Isolierte Ausbeuten.

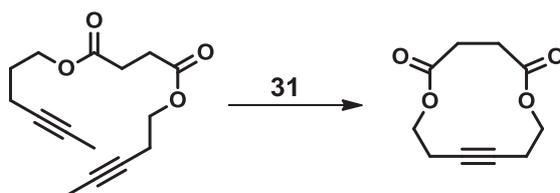
Als klarer Vorteil von **31** gegenüber dem zuvor genutzten System **30**/Ph₃SiOH erwies sich die Robustheit des neuen Systems. Aufgrund der Feuchtigkeits- und Temperaturempfindlichkeit von **30** musste dieser bei Raumtemperatur flüssige Komplex bei -20 °C als Feststoff unter Argon gelagert werden. Ein häufiges Auftauen der Probe zur Katalysatorentnahme führte mit der Zeit zur Zersetzung. Hinzu kam, dass ein Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre unabdingbar war. Die Arbeiten mit dem Pyridin-Nitrido-Komplex **31** hingegen zeigten, dass dieser ohne sichtbare Zersetzungserscheinungen über Tage und Wochen bei Raumtemperatur gelagert werden konnte. Eine Lagerung unter Schutzgas ist zwar unabdingbar, ein zügiges Auswiegen des Komplexes unter Luft erwies sich jedoch als völlig unproblematisch. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Durchführung der Alkinmetathese mit Katalysator **31** mit geringen Einbußen an Ausbeute auch unter Luft möglich ist (Tab. 3). Hierzu wurden Substrat und Katalysator unter Luft in einem Rundkolben eingewogen, trockenes Lösungsmittel hinzugefügt, das Reaktionsgefäß mit einem Trockenrohr (CaCl₂) versehen und das Gemisch unter Rühren erhitzt. Die Verwendung nicht absolutierter Lösungsmittel führt jedoch zur sofortigen Zersetzung des Katalysators unter Bildung eines weißen Niederschlags.

Tab. 3: Selbstmetathese-Reaktionen mit Komplex **31** unter Luft.

Katalysatorbeladung [mol%]	Reaktionszeit [h]	Temperatur [°C]	Ausbeute ^b [%]
20	24	80	79
10	24	80	68
5	24	80	51

^a Die Reaktionen wurden bei einer Substratkonzentration von 0.2 mol/l in Toluol unter Luft durchgeführt. ^b Isolierte Ausbeuten.

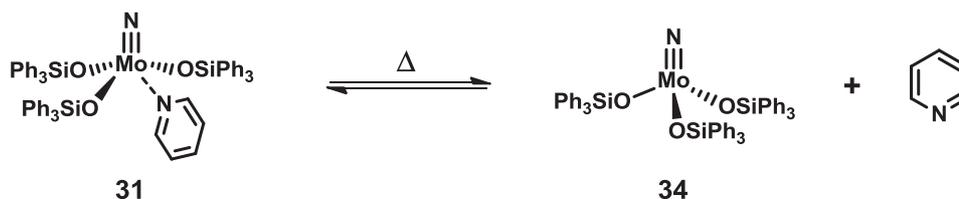
Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Aktivität des Katalysators zu untersuchen wurde die Reaktion unter den in Tab. 4 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Als Reaktionstemperatur wurden 80 °C bzw. bei niedriger siedenden Lösungsmitteln eine Temperatur knapp unterhalb des jeweiligen Siedepunktes verwendet. Dabei wurde nur in Toluol signifikanter Umsatz beobachtet und eine gute Ausbeute an Produkt isoliert. Als Grund dafür lassen sich verschiedene Aspekte anführen: Bei den niedrig siedenden Lösungsmitteln ist zu vermuten, dass die jeweiligen Siedetemperaturen unterhalb der notwendigen Reaktionstemperatur liegen. So konnte zwar in Toluol schon bei ≥ 40 °C Umsatz beobachtet werden, für präparative Zwecke scheinen jedoch 80 °C die Untergrenze darzustellen. Weiterhin führen protische Lösungsmittel vermutlich zur Zersetzung des Katalysators, während stark koordinierende Solventien wohl an freien Koordinationsstellen von **31** oder der eigentlichen katalytisch aktiven Spezies koordinieren und diese so inhibieren.

Tab. 4: Lösungsmittel-Screening in RCAM-Reaktionen mit Komplex **31**.

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute ^a [%]
Diethylether	35	2.5	0
Dichlormethan	35	2.5	0
DMF	80	2.5	0
Toluol	80	2.5	79 ^b
EtOAc	75	7	0
DME	75	7	0
Acetonitril	75	7	Spuren ^c
Ethanol	75	7	0 ^d
THF	65	3.5	Spuren ^c

^a Die Reaktionen wurden bei einer Substratkonzentration von 0.02 mol/l mit 20 mol% **31** durchgeführt. ^b Isolierte Ausbeuten. ^c DC-Ergebnis, nicht isoliert. ^d Es wird ein unbekanntes Nebenprodukt gebildet, vermutlich durch Umesterung.

Um einen Eindruck von der Aktivität des Pyridin-stabilisierten Katalysators **31** im Vergleich zu dem *in situ* System **30**/Ph₃SiOH zu bekommen, wurde der Reaktionsverlauf der Standard-RCAM von **27** zu **28** mit beiden Systemen mittels GC ausgewertet.^[57] Es wurde festgestellt, dass mit dem *in situ* System **30**/Ph₃SiOH eine schnellere Bildung des Cycloalkins erreicht werden konnte als mit **31**. Die Unterschiede erwiesen sich jedoch als gering. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da mechanistische Erwägungen im Fall von **31** eine Inhibierung der Reaktion durch das koordinierende Pyridin vermuten lassen. Dieses muss zunächst (reversibel) abgespalten werden, damit die Katalyse stattfinden kann (Schema 24).

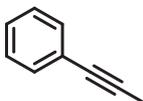
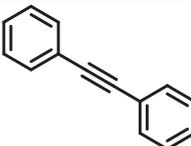
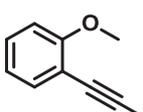
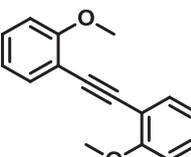
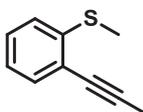
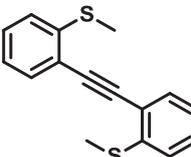
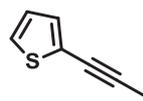
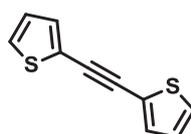
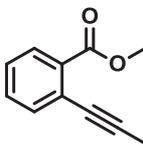
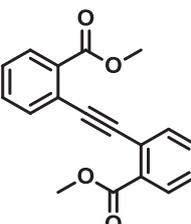
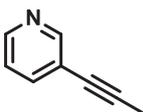
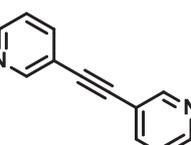
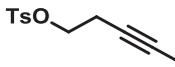
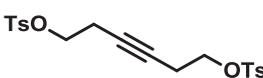
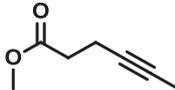
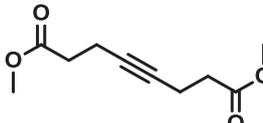


Schema 24: Reversible Dekomplexierung des Pyridins von Komplex **31**.

Zur Überprüfung der Substratbreite des neuen Katalysatorsystems wurden hauptsächlich Substrate eingesetzt, die sich in Alkinmetathesen mit anderen Katalysatoren als problematisch erwiesen hatten. Tab. 5 lässt sich entnehmen, dass neben Anisolen auch Thioether, Thiophene, aliphatische und aromatische Ester, Pyridine und Tosylate toleriert wurden und die gewünschten Produkte in guten Ausbeuten erhalten werden konnten. In einigen Fällen war jedoch eine Erhöhung der Temperatur auf 111 °C erforderlich, um die gewünschten Resultate zu erzielen. Auch einige Ringschluss-Alkinmetathesen wurden erfolgreich durchgeführt (Tab. 6).

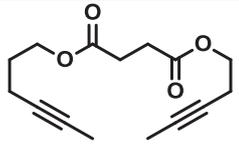
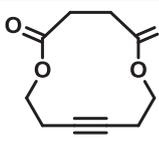
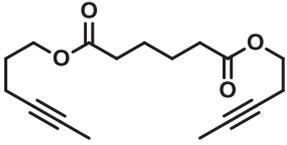
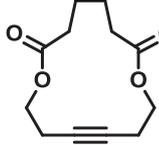
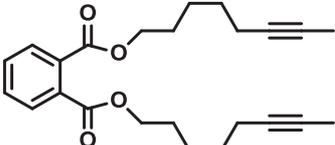
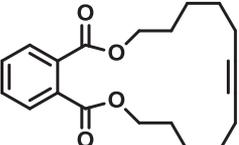
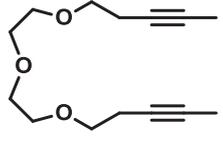
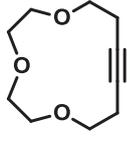
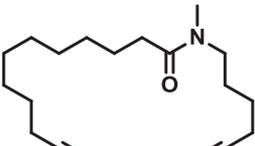
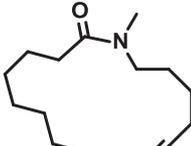
Einige Substrate erwiesen sich jedoch als problematisch (Abb. 5). So konnten bei der Umsetzung des terminalen Alkins **57** lediglich Spuren von Cyclotrimerisierungsprodukten, jedoch kein Tolan beobachtet werden. Bei Einsatz des aliphatischen terminalen Alkins **58** konnten immerhin 22% des gewünschten Diesters isoliert werden. Dies entspricht bei 20 mol% Katalysatorbeladung etwa einem Turnover des Katalysators. Das primäre Amin **59** und der primäre Alkohol **60** lieferten kein Selbstmetathese-Produkt. Während sich im Falle desamins ein unidentifiziertes Nebenprodukt bildete, konnte das einzige Produkt im Falle von Alkohol **60** als Triphenylsilyl-geschützte Variante des Alkohols (**61**) identifiziert werden. Die Ausbeute war hierbei nahezu quantitativ mit Bezug zu der in Lösung als Ligand vorhandenen Menge Triphenylsilanol. Offenbar reagieren die genannten Substrate mit dem Katalysator.

Tab. 5: Selbstmetathesen mit Komplex **31**.

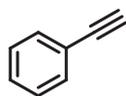
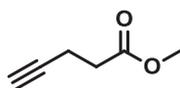
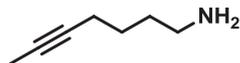
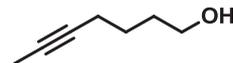
Startmaterial	Produkt ^a	Temperatur [°C]	Ausbeute ^b [%]
32 	33 	80	84
35 	36 	80	59
37 	38 	80	67
39 	40 	80	61
41 	42 	111	70
43 	44 	111	68
45 	46 	111	81
47 	48 	80	71

^a Die Reaktionen wurden bei einer Substratkonzentration von 0.2 mol/l mit 20 mol% **31** durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug je 24 h. ^b Isolierte Ausbeuten.

Tab. 6: Ringschließende Alkinmetathesen mit Komplex **31**.

Startmaterial	Produkt ^a	Temperatur [°C]	Ausbeute ^b [%]
 27	 28	80	79
 49	 50	80	87
 51	 52	80	53
 53	 54	111	37
 55	 56	80	54

^a Die Reaktionen wurden bei einer Substratkonzentration von 0.02 mol/l mit 20 mol% **31** durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug je 24 h. ^b Isolierte Ausbeuten.

**57****58****59****60****Abb. 5:** Substrate, die Katalysator **31** zersetzen.

Etwas anders verhält es sich mit den Substraten in Abb. 6. Das TMS-geschützte Alkin **62** reagierte zwar zu Tolan, die Reaktion verlief jedoch auch in siedendem Toluol so langsam, dass nach 48 h weniger als 5% Umsatz festzustellen war. Der propargyliche Silylether **63** und der mit dem Alkin konjugierte Ester **64** gehen keine Selbstmetathese-Reaktion ein. Sowohl **63** als auch **64** konnten jedoch in einer ACM mit Dec-5-in umgesetzt werden (Tab. 7). Auch der bis-propargyliche Diester **65** konnte nicht cyclisiert werden. Interessant ist, dass das eher reaktionsträge Pyridin-Derivat **43** zwar erst in siedendem Toluol in einer Selbstmetathese reagiert, jedoch bereits bei 80 °C mit Anisol **35** umgesetzt werden kann.

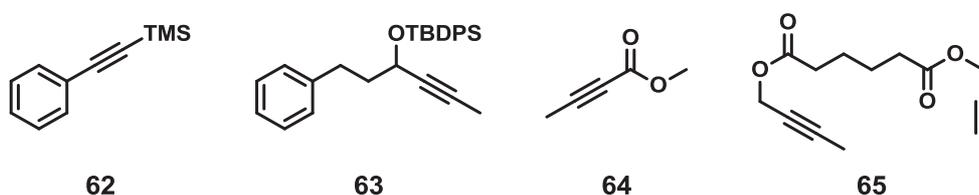


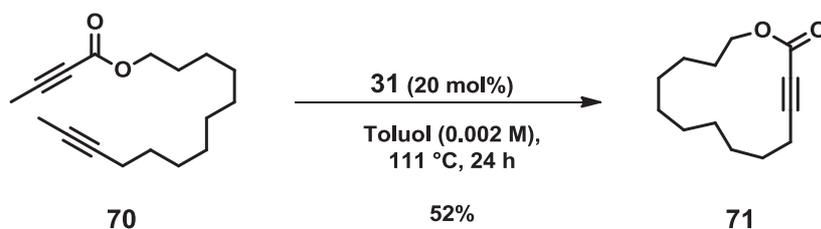
Abb. 6: Substrate, die zu unreaktiv für eine Selbstmetathese oder RCAM mit Komplex **31** sind.

Tab. 7: ACM mit Komplex **31**.

Startmaterialien	Produkt ^a	31 [mol%]	Ausbeute ^b [%]
		20	76
		20	52
		20	60

^a Die Reaktionen wurden bei 80 °C mit einer Substratkonzentration von 0.2 mol/l durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug je 24 h. ^b Isolierte Ausbeuten.

Einen Sonderfall bildet das Dialkin **70**. Bei diesem ist nur eines der Alkine aufgrund seiner Konjugation zum Ester deaktiviert. Bei der normalerweise für RCAM-Reaktionen eingesetzten Verdünnung (0.02 M) erhält man ein komplexes Gemisch von Produkten, so dass für präparativ sinnvolle Ausbeuten eine noch stärkere Verdünnung (0.002 M) notwendig ist (Schema 25).



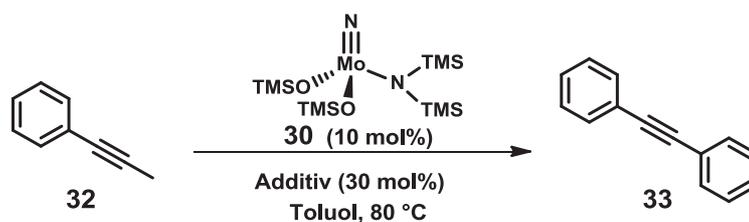
Schema 25: Ringschluss-Alkinmetathese eines einseitig deaktivierten Diins.

Eine Übersicht über die Substratbreite von Komplex **31** im Vergleich zu den im Folgenden beschriebenen Systemen befindet sich in Abschnitt 1.3.6 (Tab. 15, 16 und 17).

1.3.2 Variation der Steuerliganden

Komplex **31** enthält drei Triphenylsilanolat-Einheiten als Steuerliganden. Einen möglichen Ansatzpunkt für die weitere Optimierung des entwickelten Katalysatorsystems stellt deren Variation dar. Wie in Abschnitt 1.1.6 erläutert, wurden anhand zweier *in situ* Systeme bereits verschiedene Liganden evaluiert^{[53],[55]}. Dies sollte nun durch den Test weiterer Liganden vertieft werden. Die Arbeiten erfolgten in Zusammenarbeit mit Herrn M.Sc. Johannes Heppekausen.

Zunächst wurden verschiedene kommerziell erhältliche Hydroxy-Verbindungen gescreent. Hierzu wurde Komplex **30** gemäß Tab. 8 *in situ* mit drei Äquivalenten des jeweiligen Liganden versetzt. Nach 30 min bei Raumtemperatur wurden 1-Phenyl-1-propin (**32**) sowie Dodecan als interner Standard zugesetzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS nach 1 h, 3 h und 19 h überprüft.

Tab. 8: Screening verschiedener Liganden.

Additiv	Ausbeute ^a [%] nach	Anmerkung			
		1 h	3 h	19 h	
Ph ₃ SiOH	72	53	58	68	-
Ph ₃ COH	73	0	0	0	-
Ph ₃ SnOH	74	0	0	0	Niederschlag
(CH ₃)(CF ₃) ₂ COH ^[58]	75	24	43	58	-
Ph(CF ₃) ₂ COH ^[58]	76	0	8	17	-
Ph ₂ POH ^[58]	77	0	0	0	Schwarzfärbung
(CH ₃) ₃ CCOOH ^[58]	78	0	0	0	Schwarzfärbung

^a Ausbeute nach GC/MS, Dodecan als interner Standard.

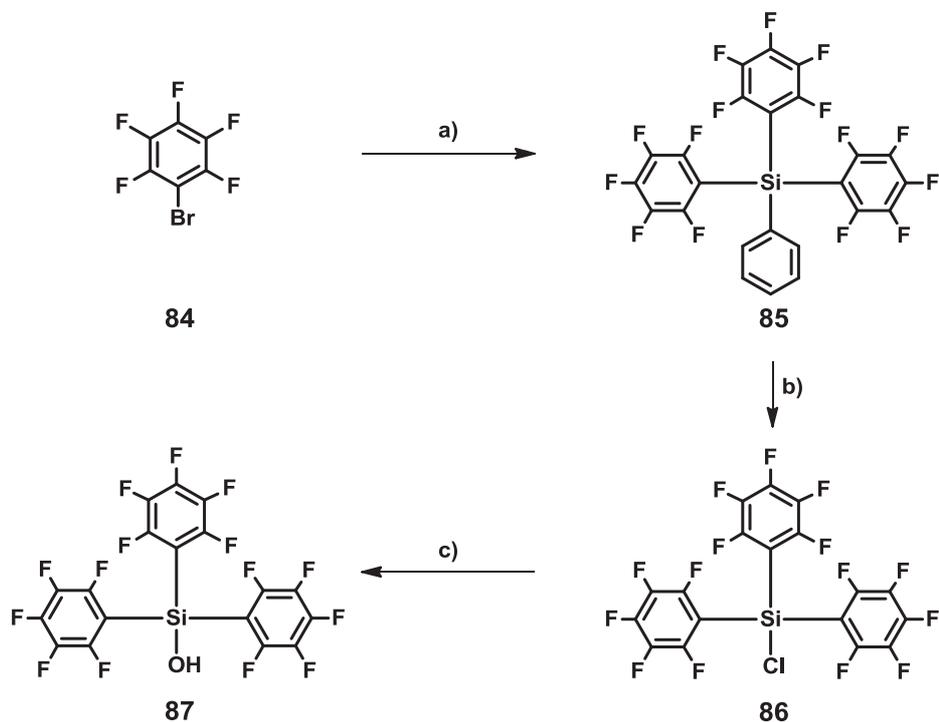
Neben Triphenylsilanol führten nur die beiden Alkohole **75** und **76**, die bereits bei früheren Tests ihre Aktivität unter Beweis gestellt hatten,^{[53],[55]} zu einer Metathesereaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute waren jedoch in beiden Fällen schlechter als mit Triphenylsilanol (**72**). Andere Liganden wie Triphenylmethanol (**73**), Triphenylstannol (**74**), Hydroxydiphenylphosphin (**77**) und Pivalinsäure (**78**) führten hingegen nicht zur Bildung einer katalytisch aktiven Spezies.

Da sich Triphenylsilanol erneut als bester Ligand erwiesen hatte, wurden verschiedene Varianten dieses Silanols synthetisiert, bei denen die Phenylringe Substituenten zur Modifikation der elektronischen und sterischen Eigenschaften trugen. Die Synthese erfolgte als „Ein-Topf-Reaktion“ durch Lithiierung der entsprechenden Phenylbromide bei -78 °C mit *n*-BuLi, anschließenden Zusatz von 0.33 Äquivalenten Tetrachlorsilan, gefolgt von vorsichtiger Hydrolyse^[59] des entstandenen Triphenylchlorsilans mit H₂O.

Tab. 9: Synthese substituierter Silanole.

		$3 \text{ R-Br} \xrightarrow{\substack{1. n\text{-BuLi} \\ 2. \text{SiCl}_4 \\ 3. \text{H}_2\text{O}}} \text{R-Si(OH)-R}$				
R =						
Ausbeute [%]	50	82	77	71	61 ^[58]	

Zur Darstellung von Tris(perfluorophenyl)silanol (**87**) musste eine modifizierte Syntheseroute gewählt werden (Schema 26). Bei einer Synthese gemäß Tab. 9 würde mit jedem Perfluorophenyl-Substituenten am Silizium eine weitere Aktivierung des Moleküls für eine nucleophile Substitution erfolgen. Es würde daher hauptsächlich Tetra(perfluorophenyl)silan erhalten werden.^[60]



Schema 26: Synthese von Tris(perfluorophenyl)silanol (**87**): a) 1. Mg, Et₂O, Rückfluss; 2. PhSiCl₃, THF, 0 °C → Rückfluss, 72%; b) AlCl₃, CH₂Cl₂, RT, 85%; c) H₂O, CHCl₃, RT, 98%.

Die Synthese erfolgt über die literaturbekannten Verbindungen **85** und **86**,^[61] gefolgt von kontrollierter Hydrolyse zum Silanol **87**. Während Phenylsilan **85** stabil ist, ist das Chlorsilan **86** sehr hydrolyseempfindlich. Beide Verbindungen werden durch Sublimation gereinigt. Aufgrund seiner starken Tendenz zur Bildung von Siloxanen reagiert das Silanol **87** bereits auf Temperaturen oberhalb von 25 °C empfindlich.

Die so erhaltenen Silanole wurden auf ihre Eignung als Liganden in der Molybdännitrid-katalysierten Alkinmetathese untersucht. Hierzu wurde, analog zu Tab. 8, Komplex **30** *in situ* mit 3 Äquivalenten des jeweiligen Silanols versetzt. Nach 30 min bei Raumtemperatur wurden 1-Phenyl-1-propin (**32**) sowie Dodecan als interner Standard zugesetzt. Es wurde auf 80 °C erhitzt und der Reaktionsfortschritt mittels GC/MS verfolgt. Die Darstellung erfolgt zur besseren Übersichtlichkeit in zwei Diagrammen (Abb. 7 und Abb. 8), zur Orientierung wurde der Graph für Triphenylsilanol in beiden Diagrammen dargestellt.

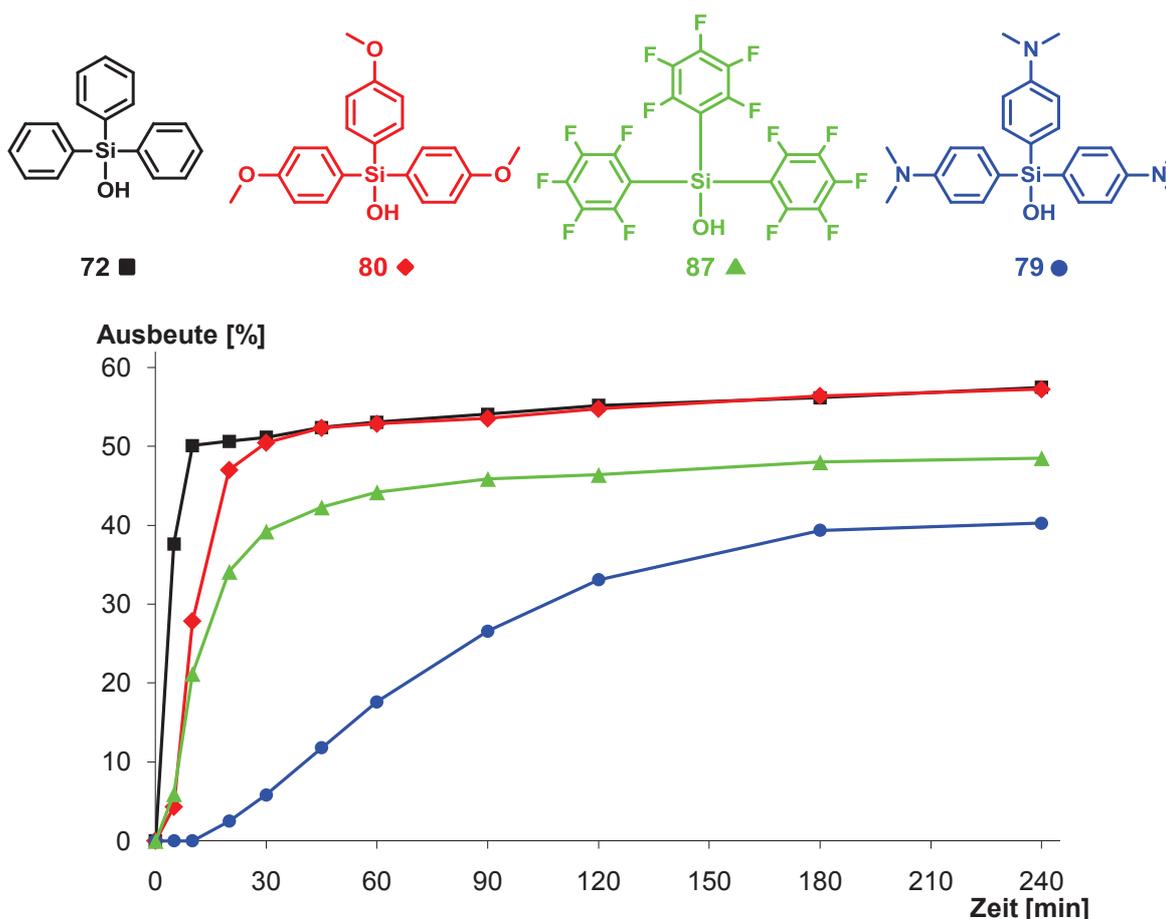


Abb. 7: Reaktivität von Nitrido-Molybdän-Komplex **30** (10 mol%) mit verschiedenen Silanolat-Liganden (30 mol%) als Katalysator in der Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin zu Tolan bei 80 °C in Toluol.

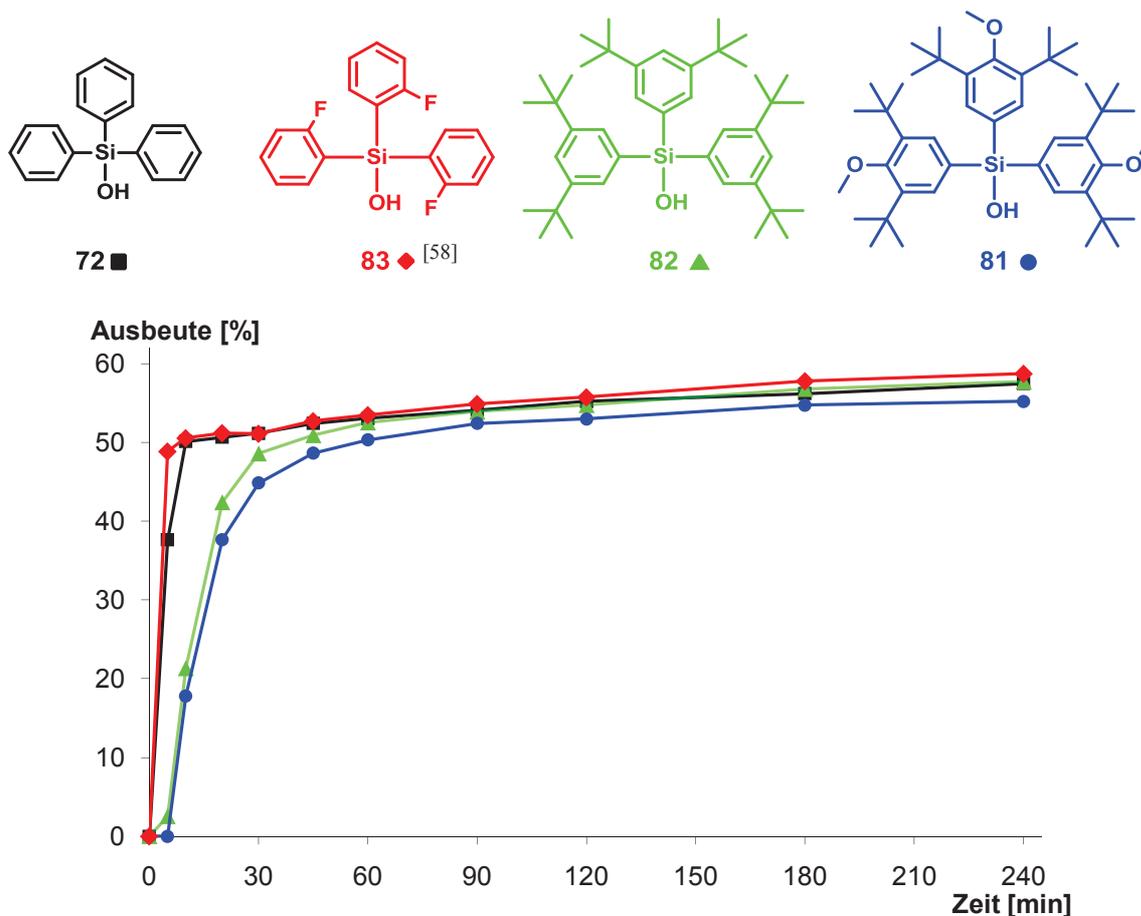


Abb. 8: Reaktivität von Nitrido-Molybdän-Komplex **30** (10 mol%) mit verschiedenen Silanolat-Liganden (30 mol%) als Katalysator in der Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin zu Tolan bei 80 °C in Toluol.

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Silanole wurden ^{29}Si -NMR Messungen vorgenommen.^[62] ^{29}Si ist ein Spin $\frac{1}{2}$ Kern und liefert als solcher sehr scharfe Linien. Die relative natürliche Häufigkeit beträgt 4.7%. Die Empfindlichkeit des Kerns unter Berücksichtigung seiner Häufigkeit ist etwa doppelt so groß wie die des ^{13}C -Kerns, so dass auch bei ^{29}Si -Messungen relativ lange Messzeiten notwendig sind. Die Spektren werden im Allgemeinen protonenentkoppelt aufgenommen. Der Bereich der chemischen Verschiebungen kann zwischen -580 und +270 ppm liegen. Als interner oder externer Standard wird Tetramethylsilan verwendet ($\delta_{\text{Si}} = 0.00$ ppm). Ähnlich wie bei ^{13}C -Spektren kann, aufgrund der zum Ausgleich der geringen Empfindlichkeit genutzten speziellen Aufnahmetechniken, die Intensität der gemessenen Signale stark vom Vorhandensein nahe gelegener Protonen abhängen. Fehlen diese, ist nur ein schwaches Signal zu erwarten. Wie auch in ^{13}C -Spektren, kann aus der chemischen Verschiebung der ^{29}Si -Signale vielfach auf ihre chemische Umgebung geschlossen werden.

Die Messungen wurden mit den Silanolen **72**, **80**, **82**, **81**, **79** und **87** (Tab. 10), sowie mit dem Komplex **31** durchgeführt. Es wurden verschiedene, sich aus den oben genannten Rahmenbedingungen der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ergebende Probleme festgestellt. So waren die Verbindungen **87** und **31** gar nicht messbar, den Spektren konnte kein entsprechendes Signal entnommen werden. Die anderen Verbindungen lieferten auch bei langer Messzeit sehr schwache Signale in einem sehr engen Bereich der chemischen Verschiebung. Alle Signale lagen innerhalb eines Bereiches von nur 1.8 ppm. Ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit von der elektronischen Struktur der Substituenten an den Phenylringen war nicht zu erkennen.

Tab. 10: Chemische Verschiebung der ^{29}Si -Signale unterschiedlicher Silanole.

	72	80	82	81	79	87
δSi [ppm]	-13.2	-12.5	-12.3	-12.1	-11.4	n.m. ^a

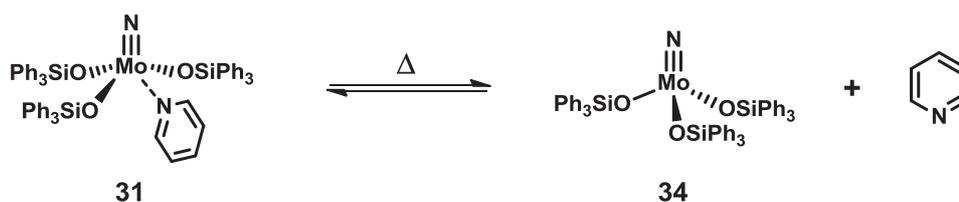
^a n.m.: nicht messbar, es wurde kein Signal erhalten.

In Verbindung mit den bereits zuvor durch Dr. M. Bindl^[55] und Dr. E. K. Heilmann^[53] (vgl. Abschnitt 1.1.6) gemachten Untersuchungen lässt sich festhalten, dass Triphenylsilanole die optimalen Liganden für Nitrido-Molybdän-Komplexe als Präkatalysatoren für die Alkinmetathese darstellen. Variationen der Phenyleinheiten sind möglich, haben jedoch in den meisten Fällen eher geringe Auswirkungen auf die Reaktivität des Komplexes in der Alkinmetathese. Nur sehr stark elektronenschiebende Substituenten bewirken eine deutliche Herabsetzung der Aktivität, sehr stark elektronenziehende Substituenten führen zu einer Destabilisierung des Komplexes. Triphenylsilanol scheint hierbei ein Optimum darzustellen. In Verbindung mit der kommerziellen Erhältlichkeit und dem niedrigen Preis stellt daher Triphenylsilanol weiterhin den besten Liganden für Nitrido-Molybdän-Komplexe als Präkatalysatoren für die Alkinmetathese dar. Eine Variation des Silanols kann jedoch dann interessant sein, wenn die Abtrennung von Triphenylsilanol nach der Reaktion auf chromatographischem Weg, z. B. wegen vergleichbarer Retentionszeiten bzw. R_f -Werte, schwierig ist.

1.3.3 Andere Liganden zur Stabilisierung der Komplexe

Basierend auf den Erfahrungen mit dem Pyridin-stabilisierten Molybdän-Nitrido-Komplex **31** wurden nun die Möglichkeiten zu einer weiteren Stabilisierung der Molybdännitride untersucht. Wie in Abschnitt 1.3.1 erläutert, erwies sich Komplex **31** als stabil genug, um an Luft ausgewogen zu werden. Bei Lagerung unter Luft trat jedoch eine langsame Zersetzung ein. **31** ist ein Molybdän(VI)-Komplex, daher ist eine Oxidation durch Luftsauerstoff nicht zu erwarten. Vielmehr ist anzunehmen, dass die Zersetzung des Komplexes durch Wasser, bei Kontakt mit Luft also durch die Luftfeuchtigkeit, erfolgt. Hierfür spricht auch, dass die Verwendung nicht getrockneter Lösungsmittel ebenfalls zu einer zügigen Zersetzung von **31** führt. Zu vermuten ist, dass das Wasser über die freie und sterisch wenig gehinderte sechste Koordinationsstelle des quadratisch-bipyramidal aufgebauten Komplexes **31** (vgl. Schema 21, S. 17) nucleophil am Molybdän angreift. Das Vorhandensein einer solchen unbesetzten Koordinationsstelle ist auf den ausgeprägten *trans*-Einfluss des Nitrido-Liganden zurückzuführen.^[49]

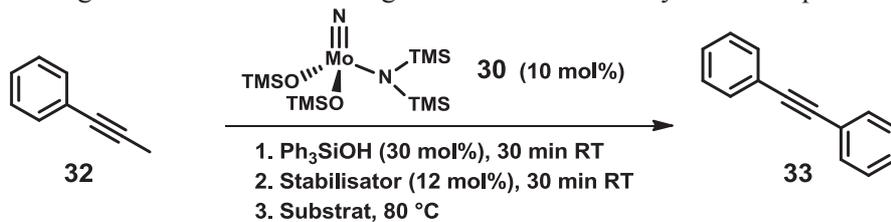
In Gegenwart des aus Komplex **30** und Ph_3SiOH *in situ* gebildeten Komplexes **34** verläuft die Cyclisierung von Substrat **27** schneller als bei Verwendung des Pyridin-stabilisierten Komplexes **31** (vgl. Abschnitt 1.3.1, S. 23). Dies legt nahe, dass es bei 80 °C ein Gleichgewicht zwischen **31** und **34** (Schema 27) gibt, wobei **34** den aktiven Katalysator darstellt.

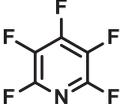
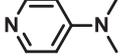
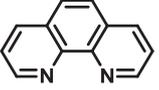
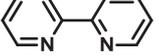
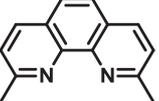
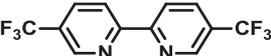
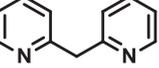
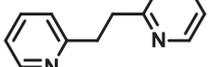
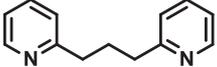
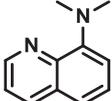
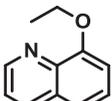
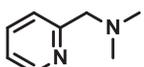
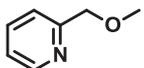
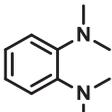


Schema 27: Reversible Dekomplexierung des Pyridins von Komplex **31**.

Um nun einen noch besser handhabbaren Nitrido-Molybdän-Komplex zu entwickeln, musste ein Ligand gefunden werden, der stark genug koordiniert, um den Komplex zu stabilisieren, aber dennoch für den Einsatz als Katalysator wieder entfernt werden kann. Von Interesse sind hierbei insbesondere bidentate Liganden, da diese aufgrund des Chelateffekts möglicherweise in der Lage sind, die bei Nitrido-Komplex **31** unbesetzte Position *trans* zum Nitrido-Liganden zu besetzen. Daher wurden verschiedene mono- und bidentate Liganden auf ihre Eignung als Stabilisator untersucht (Tab. 11). Hierzu wurde, vergleichbar zu dem in Abschnitt 1.3.2 beschriebenen Screening von Silanolen, wie folgt vorgegangen: Zu einer Lösung von Komplex **30** in Toluol wurden zunächst 3 Äquivalente Triphenylsilanol gegeben und so die aktive Spezies **34** *in situ* erzeugt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 1.2 Äquivalente des zu testenden Liganden hinzugefügt und das Gemisch weitere 30 min gerührt. Abschließend wurden 1-Phenyl-1-propin als Substrat sowie Dodecan als interner Standard hinzugefügt und das Gemisch zügig auf 80 °C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS nach 1 h, 3 h und 19 h überprüft. Verläuft die Reaktion langsamer als in Gegenwart von Pyridin, so kann davon ausgegangen werden, dass der entsprechende Ligand den Komplex stärker inhibiert und somit auch ein potentiell besserer Stabilisator ist.

Tab. 11 lässt erkennen, dass bei Zugabe des elektronenarmen Pentafluoropyridins (**89**) keine Verlangsamung der Reaktion eintritt, dieses koordiniert also nur schwach oder gar nicht an das Molybdän. Das elektronenreiche 4-Dimethylaminopyridin (**90**) hingegen führt zum vollständigen Erliegen der Reaktion. Gleiches gilt für 1,10-Phenanthrolin (**91**), 2,2'-Bipyridin (**92**) und Neocuproin (**93**). Das elektronenarme Bipyridinderivat **94** führte zu keiner Verlangsamung der Reaktion. Die verbrückten Dipyridine **95**, **96** und **97** führten jeweils zu einer leichten Verlangsamung der Reaktion, jedoch deutlich schwächer als bei Zugabe von Pyridin. Die Chinolinderivate **98** und **99** führten, wie auch das Pyridinderivat **100**, zum Erliegen der Reaktion. Zu einer leichten Verlangsamung der Reaktion kam es im Fall des Pyridinderivates **101**, während 1,2-(Dimethylamino)benzol (**102**) zu keiner deutlichen Inhibierung der Reaktion führte.

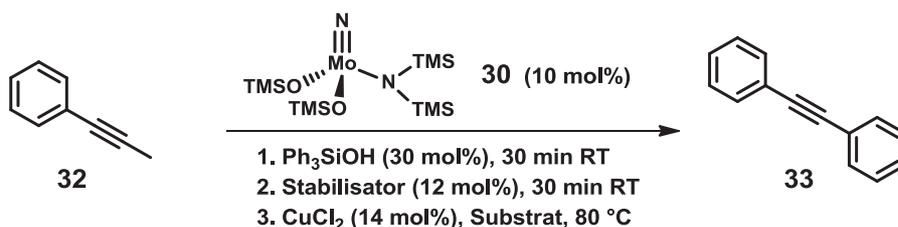
Tab. 11: Screening nach stabilisierenden Liganden für Nitrido-Molybdän-Komplexe.

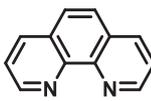
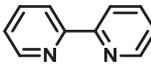
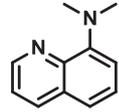
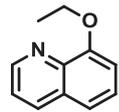
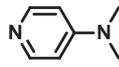
Stabilisator	Herstellung	Ausbeute ^a [%] nach		
		1 h	3 h	19 h
ohne	-	53	58	68
 88	kommerziell	4	26	59
 89	kommerziell	54	57	70
 90	kommerziell	0	0	0
 91	kommerziell	0	0	0
 92	kommerziell	0	0	1
 93	kommerziell	0	0	4
 94	1 Stufe ^[63]	52	55	65
 95	1 Stufe ^[64]	10	30	37
 96	1 Stufe ^[65]	52	55	60
 97	1 Stufe ^[66]	51	56	60
 98	1 Stufe ^[67]	0	0	3
 99	kommerziell	0	0	1
 100	1 Stufe ^[68]	0	0	0
 101	1 Stufe ^[69]	0	13	65
 102	1 Stufe ^[67]	48	55	62

^a Ausbeute nach GC/MS, Dodecan als interner Standard.

Grundidee für die Regenerierung des Katalysators war, dem Addukt ein Metallsalz zuzusetzen, an das Stickstoff-Donor-Liganden besonders gut koordinieren.^[70] Hierdurch sollte der Ligand vom Molybdän entfernt und durch feste Koordination an das Additiv auch an einer erneuten Anlagerung an das Molybdän gehindert werden. Als geeignetes Metallkation wurde Kupferchlorid ausgewählt, da Kupfer stabile Komplexe mit diversen Stickstoffliganden bildet. Dazu wurden zu einer Lösung von Komplex **30** in Toluol zunächst 3 Äquivalente Triphenylsilanol gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurden 1.2 Äquivalente des zu testenden Liganden hinzugefügt und weitere 30 min gerührt. Nun wurden 1.4 Äquivalente CuCl₂, 1-Phenyl-1-propin als Substrat sowie Dodecan als interner Standard hinzugefügt und das Gemisch zügig auf 80 °C erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS nach 1 h, 3 h und 19 h überprüft. Verließ die Reaktion wieder mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie ohne „Stabilisator“, so war die Reaktivierung offenbar erfolgreich (Tab. 12).

Tab. 12: Überprüfung der Reaktivierbarkeit stabilisierter Nitrido-Molybdän-Komplexe durch CuCl₂.

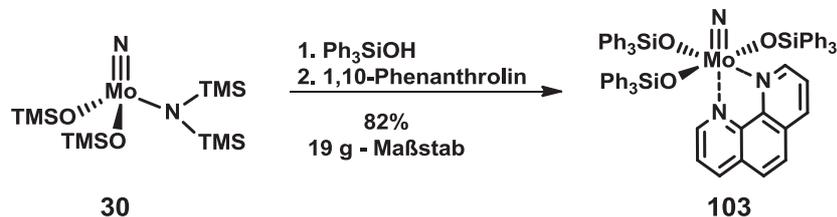


Stabilisator	Herstellung	Ausbeute ^a [%] nach		
		1 h	3 h	19 h
ohne	-	53	58	68
	91 kommerziell	49	55	71
	92 kommerziell	54	59	70
	98 1 Stufe ^[67]	38	54	70
	99 kommerziell	5	9	7
	90 kommerziell	2	11	16

^a Ausbeute nach GC/MS, Dodecan als interner Standard.

1,10-Phenanthrolin (**91**), 2,2'-Bipyridin (**92**) und das Chinolinderivat **98** konnten auf diese Weise erfolgreich getestet werden. Mit dem Chinolinderivat **99** und 4-Dimethylaminopyridin (**90**) verlief die Reaktivierung des *in situ* gebildeten Adduktes nicht erfolgreich, nur ein geringer Umsatz wurde beobachtet.

Da 1,10-Phenanthrolin (**91**) und 2,2'-Bipyridin (**92**) im Gegensatz zum Chinolinderivat **98** kommerziell erhältlich sind, wurden diese beiden Liganden für die weiteren Versuche ausgewählt. Zunächst wurde Komplex **103** mit Phenanthrolin als Stabilisator synthetisiert. Dazu wurde eine Lösung von Komplex **30** in Toluol mit 3 Äquivalenten Triphenylsilanol versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor 1 Äquivalent 1,10-Phenanthrolin (**91**) hinzugefügt wurde. Nach weiteren 30 min bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand aus heißem Toluol umkristallisiert. Hierdurch konnte Komplex **103** in 82% Ausbeute im 19 g - Maßstab isoliert werden (Schema 28). Zu beachten ist, dass 1,10-Phenanthrolin (**91**) sehr hygroskopisch ist und vor Verwendung gründlich durch wiederholte Sublimation im Hochvakuum getrocknet und gereinigt werden muss.



Schema 28: Synthese des Phenanthrolin-stabilisierten Nitrido-Molybdän-Komplexes **103**.

Die nach der Umkristallisation erhaltenen gelblichen bis grünlichen Kristalle erwiesen sich als vollständig luftstabil und zeigten auch nach mehr als einem Jahr Lagerung unter Luft keinerlei Anzeichen von Zersetzung. Die erhaltenen Kristalle waren für eine röntgenkristallographische Untersuchung geeignet.

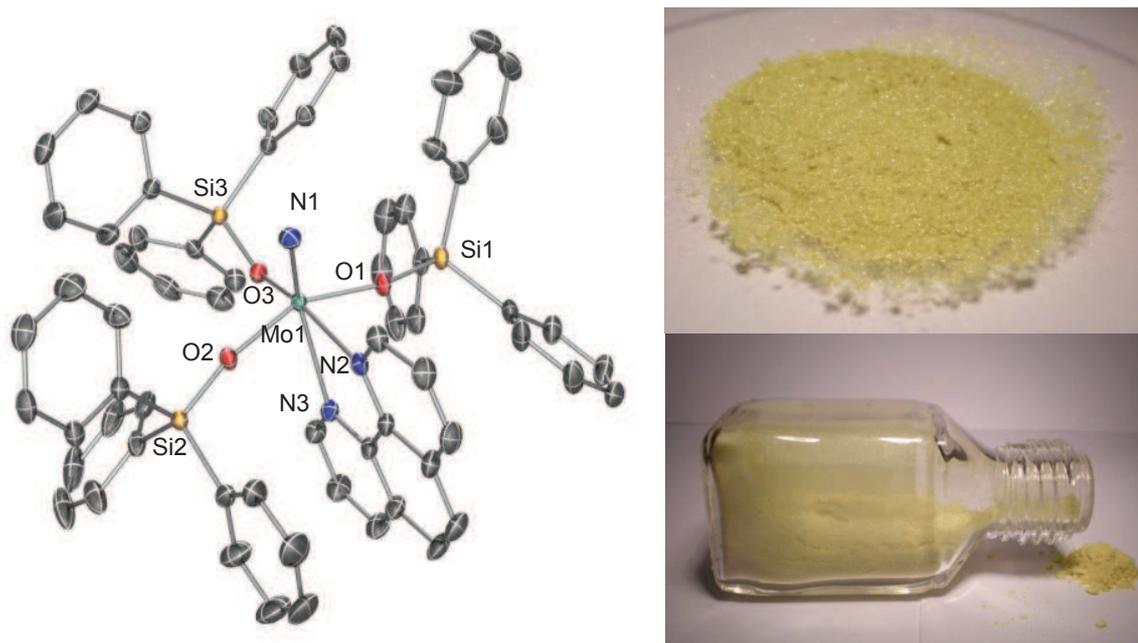


Abb. 9: Röntgenstruktur und Fotos des luftstabilen Komplexes **103**.

Der Mo(VI)-Komplex **103** weist eine stark verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie auf, bei der die sterisch anspruchsvollen Ph_3SiO -Gruppen in einer *mer*-Anordnung vorliegen. Der $\text{N1}\equiv\text{Mo1}-\text{N3}$ Winkel weicht mit 160.24° deutlich von den zu erwartenden 180° ab. Das Mo1-Zentrum des Komplexes liegt oberhalb der durch N2, O1, O2 und O3 definierten Ebene. Die Tatsache, dass die Mo1-N3 Bindung mit 2.512 \AA deutlich länger und damit schwächer als die in der äquatorialen Ebene liegende Mo1-N2 Bindung mit 2.292 \AA ist, entspricht den Erwartungen. Zurückführen lässt sich dieser Effekt auf den bereits erwähnten starken *trans*-Einfluss des Nitrido-Liganden. Bei der Aktivierung des Komplexes als Katalysator für die Alkinmetathese ermöglicht diese schwache Mo1-N3 Bindung ein leichteres Dekomplexieren des Liganden. Auffällig ist auch, dass zwei der drei Mo-O-Si Winkel auffallend groß sind (Mo1-O1-Si1: 165.25° ; Mo1-O2-Si2: 168.04° ; Mo1-O3-Si3: 145.78°). Dies führt wahrscheinlich zu einer Verringerung der sterischen Überladung in der Peripherie und illustriert die Flexibilität der Ph_3SiO Liganden. Mit 1.659 \AA ist die Mo1 \equiv N1 Bindung nur unwesentlich länger als beim Pyridin-Addukt **31**^[55] und liegt insgesamt am längeren Ende der beschriebenen Mo \equiv N Bindungen ($1.563 - 1.688 \text{ \AA}$,^[71] mit der Ausnahme eines Ausreißers mit 1.786 \AA ^[72]).

Nach der erfolgreichen Synthese und Isolierung von Komplex **103** konnte nun die Reaktivierung, also die Entfernung des Phenanthrolin-Liganden, getestet und optimiert werden. Hierzu wurden eine ganze Reihe von Metallchloriden auf ihre Eignung als „Aktivatoren“ untersucht, indem jeweils ein Gemisch aus 10 mol% Komplex **103**, 12 mol% Metallchlorid und 100 mol% 1-Phenyl-1-propin auf 80 °C erhitzt wurden (Tab. 13). Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/MS nach 1 h, 3 h und 19 h überprüft.

Tab. 13: Aktivierung von Komplex **103** mit verschiedenen Metallsalzen.

Reaction scheme: 1-phenyl-1-propyne (**32**) + Complex **103** (10 mol%) + Metallsalz (12 mol%), Toluol, 80 °C → 1,3-diphenyl-1-propyne (**33**)

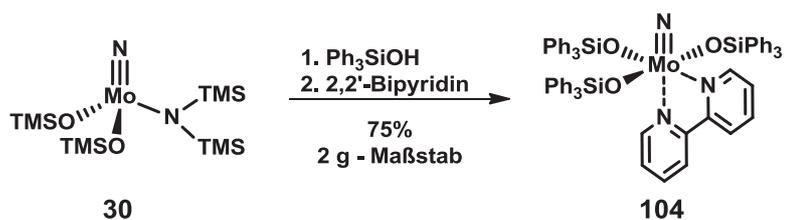
Metallsalz	Ausbeute ^a [%] nach		
	1 h	3 h	19 h
ohne	0	0	0
MgCl ₂	0	0	65
CaCl ₂	0	0	0
CrCl ₃	0	0	0
MnCl ₂	39	56	64
FeCl ₂	46	56	68
FeCl ₃	61	75	80
CoCl ₂	6	52	61
NiCl ₂	0	0	66
CuCl ₂	57	58	66
ZnCl ₂	53	60	73

^a Ausbeute nach GC/MS, Dodecan als interner Standard.

Mit Ausnahme von CaCl₂ und CrCl₃ waren alle getesteten Metallchloride in der Lage, die Aktivität von **103** in Alkinmetathesereaktionen zu regenerieren. In einigen Fällen gelang auch der Nachweis der gebildeten Metall-Phenanthrolin-Spezies. So konnten CuCl₂(phen), ZnCl₂(phen) und FeCl₂(phen) als Nebenprodukte der jeweiligen Reaktionen isoliert und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Für die im Folgenden durchgeführten Alkinmetathesereaktionen mit Komplex **103** wurde aus praktischen Gründen im

Allgemeines MnCl_2 als Aktivator verwendet, da es preiswert, ungiftig, luftstabil, leicht erhältlich sowie kaum lewisacid und kaum hygroskopisch ist. Das kommerziell erhältliche Material kann direkt ohne weitere Reinigung oder Trocknung eingesetzt werden.

Neben dem Phenanthrolin-stabilisierten Komplex **103** konnte auch der Bipyridin-stabilisierte Komplex **104** synthetisiert werden.



Schema 29: Synthese des Bipyridin-stabilisierten Nitrido-Molybdän-Komplexes **104**.

Die Synthese von **104** erfolgte analog zur Synthese von **103**. Der erhaltene kristalline Feststoff war für eine röntgenkristallographische Untersuchung^[58] geeignet.

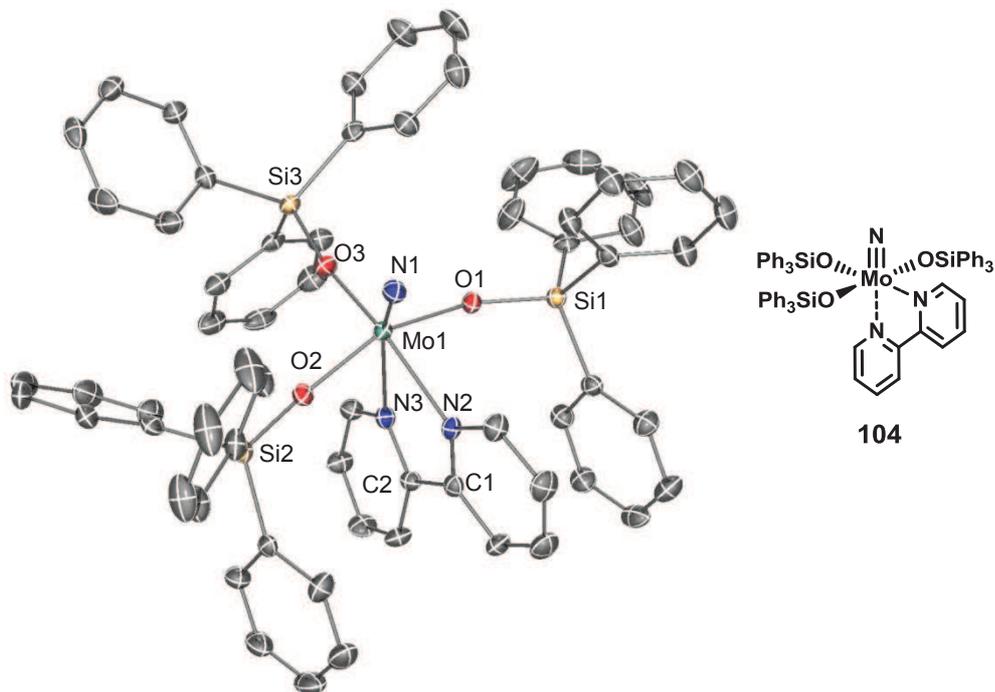


Abb. 10: Röntgenstruktur des luftstabilen Komplexes **104**.^[58]

Strukturell weist das Bipyridin-Addukt **104** große Ähnlichkeit zu dem Phenanthrolin-Addukt **103** auf. Der Mo(VI)-Komplex weist eine stark verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie auf, bei der die sterisch anspruchsvollen Ph₃SiO-Gruppen in einer *mer*-Anordnung vorliegen. Der N1≡Mo1-N3 Winkel weicht mit 161.43° (**103**: 160.24°) deutlich von den zu erwartenden 180° ab. Das Mo1-Zentrum des Komplexes liegt oberhalb der durch N2, O1, O2 und O3 definierten Ebene. Die Bindungslängen vom Molybdänzentrum zu den Stickstoffen des bidentaten Liganden liegen mit 2.259 Å (Mo1-N2, **103**: 2.292 Å) und 2.496 Å (Mo1-N3, **103**: 2.512 Å) in einer ähnlichen Größenordnung wie beim Phenanthrolin-Addukt **103**, die Bindung *trans* zum Nitrido-Liganden ist auch hier deutlich länger. Wie auch bei Komplex **103**, sind die Mo-Si-O Winkel der Ph₃SiO-Liganden auffällig groß (Mo1-O1-Si1: 157.80°; Mo1-O2-Si2: 166.66°; Mo1-O3-Si3: 170.44°). Die Länge der Mo1≡N1 Bindung ist mit 1.665 Å sehr ähnlich zu dem in Komplex **103** gefundenen Wert (1.659 Å). Auffällig ist eine leichte Torsion des Bipyridin-Liganden in der N2-C1-C2-N3 Ebene (11.93°).

Die Eigenschaften des Bipyridin-Adduktes **104** sind ebenfalls mit denen des Phenanthrolin-Adduktes **103** zu vergleichen. So kann **104** ebenso an der Luft gelagert werden und lässt sich durch Erhitzen mit MnCl₂ zu einem aktiven Katalysator für die Alkinmetathese reaktivieren.

Genau wie 1,10-Phenanthrolin (**91**) muss auch 2,2'-Bipyridin (**92**) vor der Verwendung durch wiederholte Sublimation im Hochvakuum getrocknet und gereinigt werden. Unterbleibt dieses gründliche Trocknen, so lässt sich bereits kurz nach der Zugabe des Bipyridins die Bildung eines weißen Niederschlags feststellen, der auf eine Zersetzung des Nitrido-Molybdän-Komplexes hindeutet. Durch Umkristallisation aus heißem Toluol konnten aus dem Niederschlag einzelne Kristalle isoliert werden, die durch röntgenkristallographische Analyse als Dioxo-Molybdän-Komplex **105** identifiziert wurden.

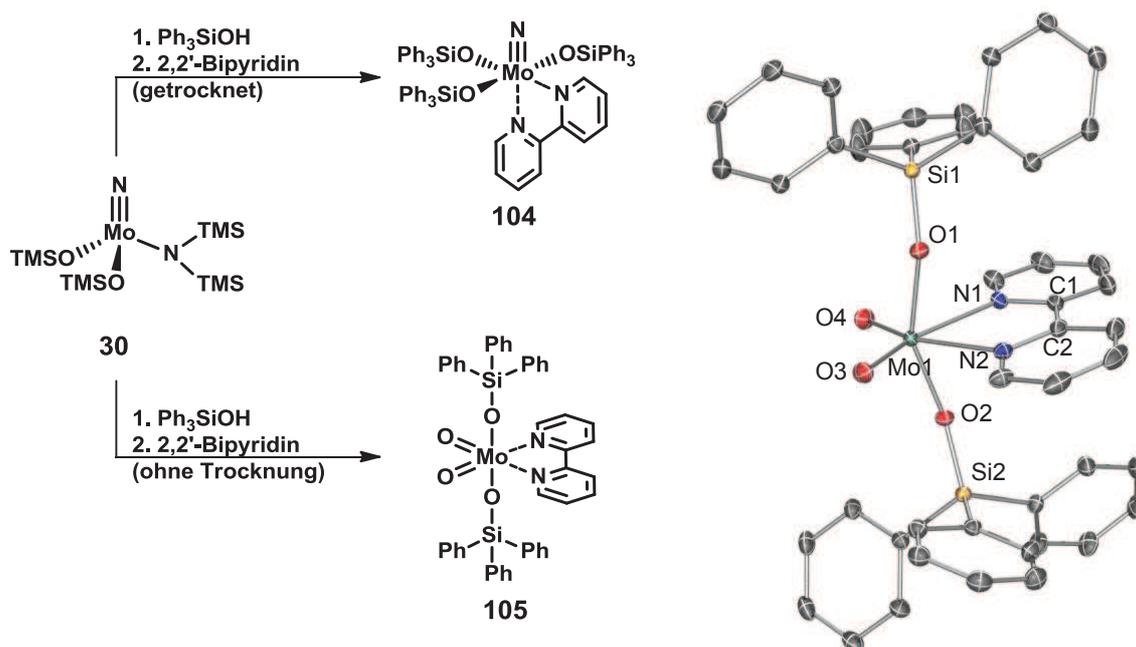


Abb. 11: Synthese und Röntgenstruktur des Zersetzungsproduktes **105**.

Komplex **105** weist eine stark verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie auf. Die beiden Oxo-Liganden O3 und O4 bilden mit dem 2,2'-Bipyridin-Liganden eine Ebene, in der auch das Molybdän-Zentrum des Komplexes liegt. Oberhalb und unterhalb dieser Ebene befindet sich jeweils ein OSiPh_3 -Ligand. Die Bindungslänge vom Molybdän zu den beiden Oxo-Liganden ist mit 1.702 \AA ($\text{Mo1}=\text{O4}$) bzw. 1.705 \AA ($\text{Mo1}=\text{O3}$) nahezu identisch. Gleiches gilt für die beiden Bindungen zum Bipyridin mit 2.368 \AA ($\text{Mo}=\text{N1}$) und 2.357 \AA ($\text{Mo}=\text{N2}$). Das Bipyridin weist einen Torsionswinkel von 4.95° auf (N1-C1-C2-N2). Der Winkel zwischen den Sauerstoffen der Triphenylsilanolat-Einheiten weicht mit 152.61° (O1-Mo1-O2) deutlich von den zu erwartenden 180° ab. Strukturell weist Komplex **105** große Ähnlichkeiten mit dem bereits literaturbekannten analogen Phenanthrolin-Komplex $\text{MoO}_2(\text{OSiPh}_3)_2(\text{phen})$ auf.^[73]

Dioxo-Komplexe des Typs **105** scheinen also eine Zwischenstufe bei der Zersetzung von Komplexen wie z. B. Pyridin-Nitrido-Molybdän-Komplex **31** in Gegenwart geringer Mengen Wasser darzustellen. Hierdurch wird die am Anfang dieses Kapitels formulierte These eines nucleophilen Angriffs von Wasser auf den Molybdän-Kern der Komplexe gestützt.

Analog zu den Komplexen **103** und **104** konnte mit Komplex **106** ein weiterer stabilisierter Komplex synthetisiert, charakterisiert und röntgenkristallographisch untersucht werden.

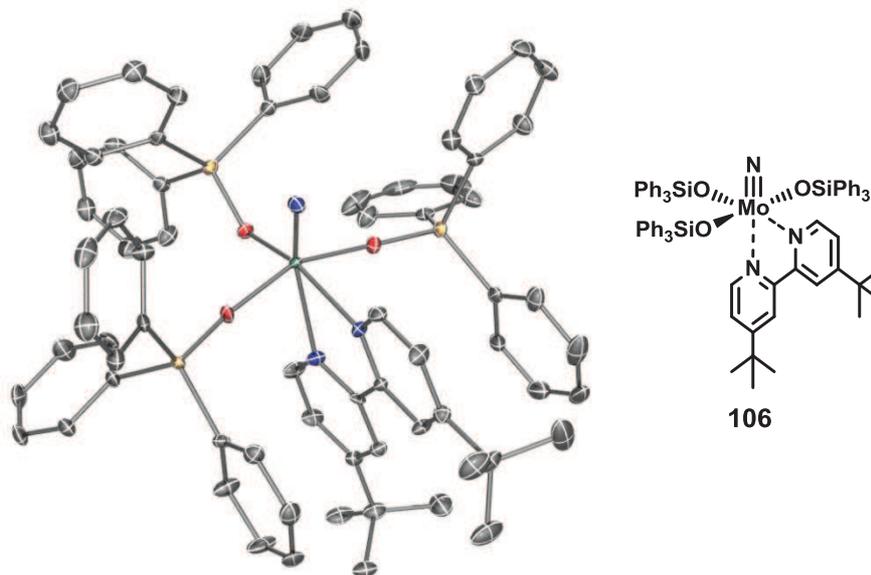
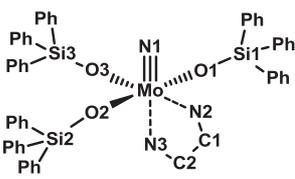
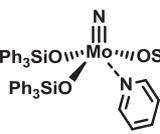
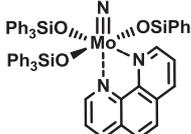
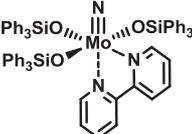
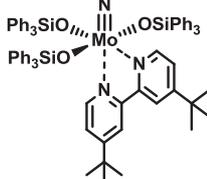


Abb. 12: Röntgenstruktur des Komplexes **106**.

Die Struktur dieses Komplexes ähnelt in allen wesentlichen Punkten den Strukturen der Komplexe **103** und **104**. Tab. 14 zeigt eine tabellarische Gegenüberstellung der wichtigsten Bindungslängen und Winkel.

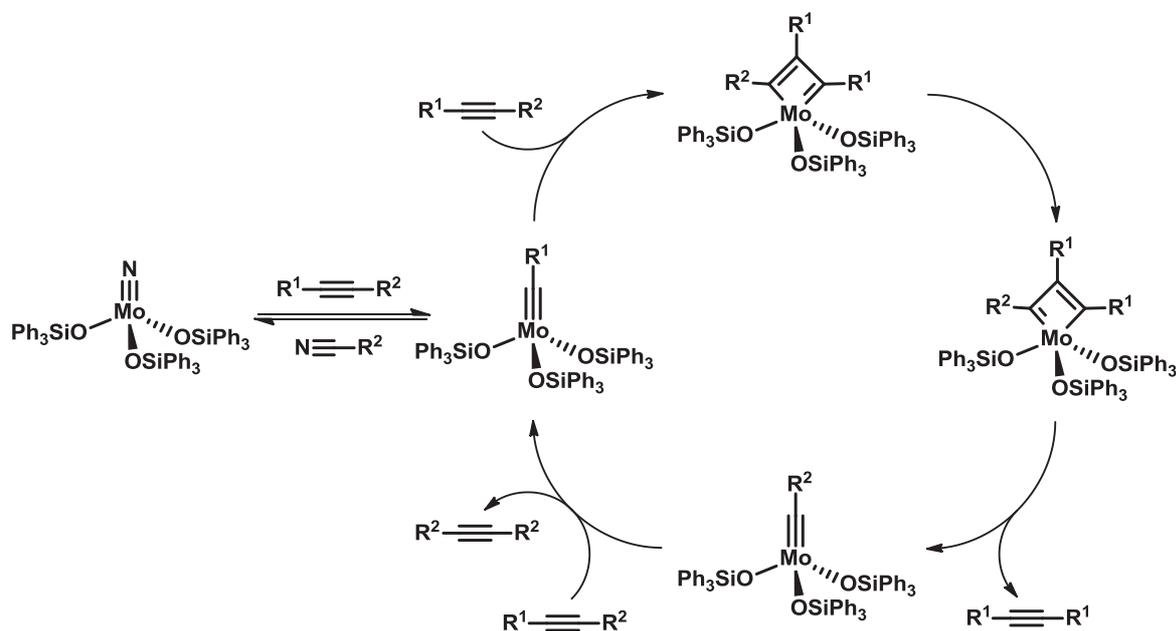
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es durch gezielte Koordination von bidentaten Stickstoff-Heterocyclen an Molybdänkomplexe des Typs $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{OSiPh}_3)_3$ gelungen ist, diese gegenüber Luft inert zu machen. Die katalytische Aktivität in Alkinmetathesereaktionen lässt sich durch einfache Behandlung mit lewisaciden Metallsalzen wie z. B. MnCl_2 bei erhöhter Temperatur wiederherstellen. Als besonders geeignete Liganden erwiesen sich 1,10-Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridin, wobei mit 1,10-Phenanthrolin eine geringfügig bessere Langzeitstabilität bei der Lagerung unter Luft beobachtet wurde. Beispiele für die Anwendung der Komplexe in der Alkinmetathese und eine Übersicht über die Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen folgen in Abschnitt 1.3.6.

Tab. 14: Vergleich der Strukturdaten der entwickelten Katalysatoren.

					
	31 ^[55]	103	104 ^[58]	106	
Bindungslänge [Å]					
N1≡Mo	1.653	1.659	1.665	1.671	
C1≡Mo	-	-	-	-	
N2-Mo	2.266	2.292	2.259	2.281	
N3-Mo	-	2.512	2.496	2.450	
Winkel [°]					
N1≡Mo-N3	-	160.24	161.43	161.77	
C1≡Mo-N3	-	-	-	-	
Mo-O1-Si1	170.48	165.25	157.80	173.94	
Mo-O2-Si2	146.06	168.04	166.66	169.29	
Mo-O3-Si3	147.24	145.78	170.44	136.09	
Torsionswinkel [°]					
N2-C2-C3-N3	-	0.24	11.93	-4.73	

1.3.4 Synthese von Alkyldin-Komplexen

Führt man sich den von Johnson *et al.* postulierten Mechanismus der Nitril-Alkin-Metathese^[52] (vgl. Abschnitt 1.1.5, insb. Schema 15) noch einmal vor Augen, so wird klar, dass auch im Fall der reinen Alkinmetathese aus den als Präkatalysatoren eingesetzten Nitrido-Molybdän-Komplexen zunächst ein Metall-Alkyldin erzeugt werden muss. Dieses katalysiert dann die eigentliche Alkinmetathese nach dem von Katz postulierten Mechanismus^[18] (vgl. Abschnitt 1.1.2, insb. Schema 7). Wie in Schema 30 dargestellt, muss es also ein dem eigentlichen Katalysezyklus vorgelagertes Gleichgewicht zwischen der Molybdän-Nitrido- und der Molybdän-Alkyldin-Spezies geben.



Schema 30: Mechanistische Betrachtungen.

Um eine Verbesserung der Aktivität des bisher beschriebenen Katalysatorsystems erzielen zu können, wurde dieses essentielle vorgelagerte Gleichgewicht zwischen der Molybdän-Nitrido- und der Molybdän-Alkyldin-Spezies NMR-spektroskopisch näher untersucht. Da eine direkte Beobachtung der beiden Komplexe nicht möglich war, wurde stattdessen die mit der Reaktion einhergehende Transformation eines Alkins in das entsprechende Nitril verfolgt. Unter Annahme des oben gezeigten Mechanismus, müsste die entstandene Nitrilmenge äquivalent zur Menge des gebildeten Alkyldin-Komplexes sein. Hierzu wurden 1 Äquivalent **30** und 3 Äquivalente Ph_3SiOH in $[D_8]$ -Toluol gelöst und das Gemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt, um eine nicht durch Donor-Liganden inhibierte Form des Nitrido-Molybdän-Komplexes zu erhalten ($N\equiv Mo(OSiPh_3)_3$, **34**). Zu

dieser Lösung wurden zwei Äquivalente Dec-5-in gegeben, die Mischung in ein NMR-Rohr überführt und das Rohr versiegelt. Nachdem ein ^1H -NMR Spektrum der Lösung aufgenommen worden war, wurde das geschlossene NMR-Rohr in einem Ölbad auf $100\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und in regelmäßigen Abständen, jeweils nach zügigem Abkühlen auf Raumtemperatur, NMR-spektroskopisch untersucht. Überraschenderweise konnten selbst nach mehreren Tagen nur geringe Mengen Nitril nachgewiesen werden. Weiterhin wurde eine Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches und die Bildung eines Polymers im Laufe der Reaktion festgestellt. Abb. 13 zeigt Ausschnitte der ^1H -NMR Spektren von Valeronitril, Dec-5-in und des Reaktionsgemisches nach sechs Tagen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$.

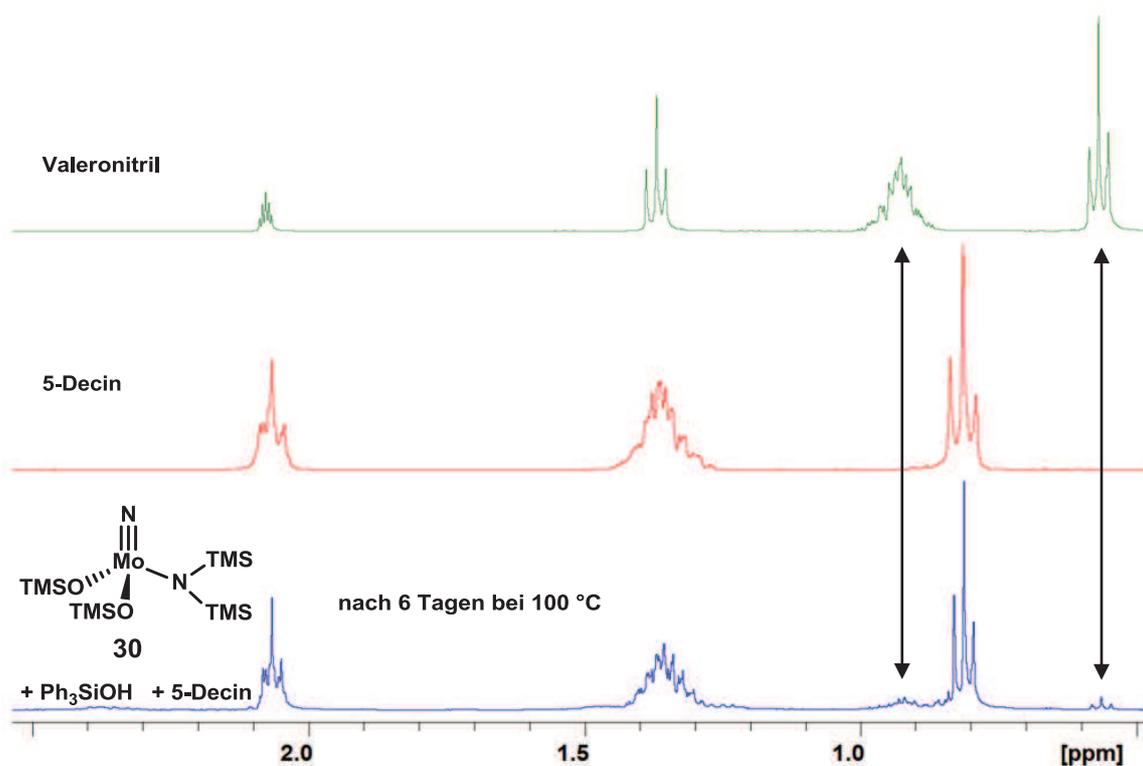
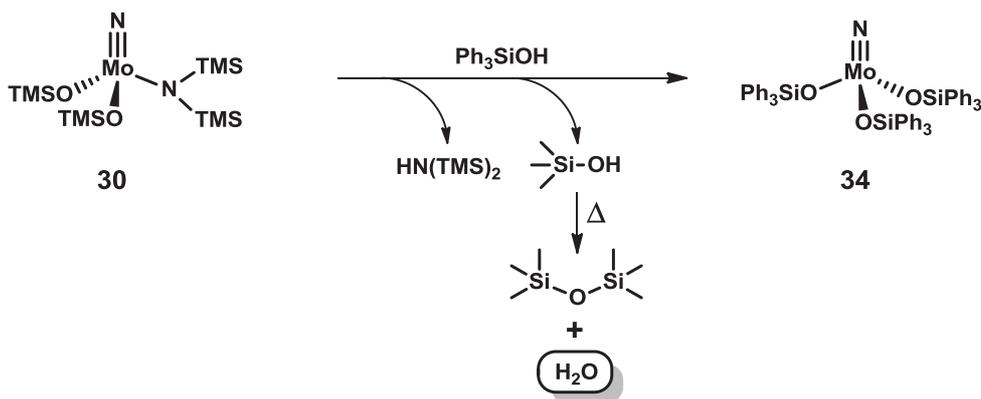


Abb. 13: NMR-Experiment.

Eine mögliche Fehlerquelle dieses Experiments bestand in der Verwendung von Komplex 30 als Precursor zur Bildung von Komplex 34. Gemäß Schema 31 besteht hierbei die Gefahr, aus den in der Reaktion freigesetzten Trimethylsilanolen in der Hitze Siloxane unter Abspaltung von Wasser zu generieren. Dieses Wasser könnte wiederum zur Zersetzung des Komplexes führen.



Schema 31: Mögliche Nebenreaktion bei der *in situ* Bildung von **34**.

Um eine Verfälschung des Messergebnisses durch diese Reaktion auszuschließen, wurde das Experiment mit NMoCl_3 (**24**) und Ph_3SiOLi (**29**) anstelle von **30** und Ph_3SiOH wiederholt, um so die *in situ* Bildung von Wasser auszuschließen. Die erhaltenen Ergebnisse glichen jedoch den zuvor gemachten, so dass die Generierung von Wasser als Ursache für die nur geringe Nitrilbildung ausgeschlossen werden konnte. Es lässt sich also feststellen, dass, unter den in der Alkinmetathese verwendeten Bedingungen, die eigentlich katalytisch aktive Molybdän-Alkylidin-Spezies nur sehr langsam gebildet wird. Auch nach mehreren Tagen sind nur geringe Mengen des gleichzeitig gebildeten Nitrils nachweisbar.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die mit den Nitrido-Komplexen **30/Ph₃SiOH**, **31**, **103**, **104** durchgeführten Alkinmetathesen in den meisten Fällen bereits nach wenigen Stunden abgeschlossen waren, lässt sich schlussfolgern, dass in diesen Reaktionen nur sehr geringe Mengen der katalytisch aktiven Molybdän-Alkylidin-Spezies entstanden sein können. Dies wiederum bedeutet, dass diese Molybdän-Alkylidin-Spezies eine überragende Aktivität in der Alkinmetathese aufweisen muss und die Nitrido-Komplexe lediglich als eine Art Reservoir dienen, welches sehr langsam die eigentliche katalytisch aktive Spezies freisetzt.

Anzumerken ist, dass diese Ergebnisse im Widerspruch zu Resultaten von Johnson *et al.* stehen, die in Gegenwart eines Alkins eine nahezu vollständige und irreversible Transformation eines Nitrido-Molybdän-Komplexes zu dem entsprechenden Alkylidin-Molybdän-Komplex beschreiben.^[74] Eine mögliche Ursache für diesen Gegensatz ist ggf. in den völlig unterschiedlichen Ligandensphären in Johnsons Versuchen, bei denen fluoridierte Alkohole als Liganden dienten,^[74a] zu sehen.

Um die oben gemachten Prognosen bezüglich der Aktivität der *in situ* gebildeten Alkyldin-Molybdän-Spezies zu überprüfen, wurde diese gezielt dargestellt. Dies geschah in einer parallel zur vorliegenden Arbeit durchgeführten Doktorarbeit durch Herrn M.Sc. Johannes Heppekausen.^[58] Die Synthese erfolgte ausgehend von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ über die literaturbekannte Zwischenstufe $\text{PhC}\equiv\text{MoBr}_3(\text{dme})$ (**107**).^{[75],[76]} Aktuelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich bei der erhaltenen Spezies nicht um den ursprünglich angenommenen Neutralkomplex **108**, sondern um einen At-Komplex des Typs **109** handelt (Abb. 14).^[58] Bis zum Abschluss aller in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurde von Struktur **108** ausgegangen, so dass auch alle Mengenangaben mit der entsprechenden Molmasse berechnet wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wird an entsprechender Stelle daher weiterhin Komplex **108** abgebildet. Falls tatsächlich **109** die korrekte Struktur darstellt, liegt in allen beschriebenen Versuchen die Katalysatorbeladung tatsächlich niedriger als angegeben. Die für die nachfolgend beschriebenen Versuche eingesetzten Substanzmengen des Alkyldinkatalysators wurden von Herrn M.Sc. Johannes Heppekausen synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Analog zu den Nitrido-Komplexen **103** und **104** konnten auch die Alkyldin-Addukte **110** und **111** synthetisiert werden, die eine vergleichbare Stabilität aufweisen und ebenfalls durch verschiedene Metallsalze aktiviert werden können.^[58] Auch die Übertragbarkeit des Prinzips auf Molybdän-Alkyldin-Komplexe des Schrock-Typs konnte inzwischen gezeigt werden.^{[58],[77]}

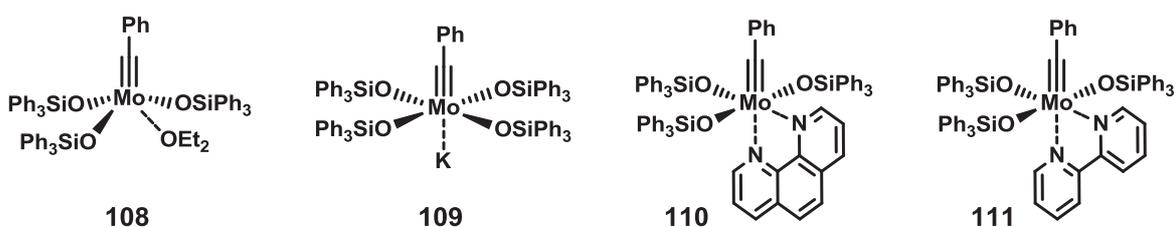


Abb. 14: Durch Herrn M.Sc. Johannes Heppekausen synthetisierte Molybdän-Alkyldin-Komplexe.^[58]

Komplex **108** erwies sich in ersten Versuchen als hochaktiver Alkinmetathese-Katalysator. So wurde mit einer Katalysatorbeladung von nur 1 mol% bereits nach weniger als 30 min das Gleichgewicht der Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin (**32**) zu Tolan (**33**) erreicht.

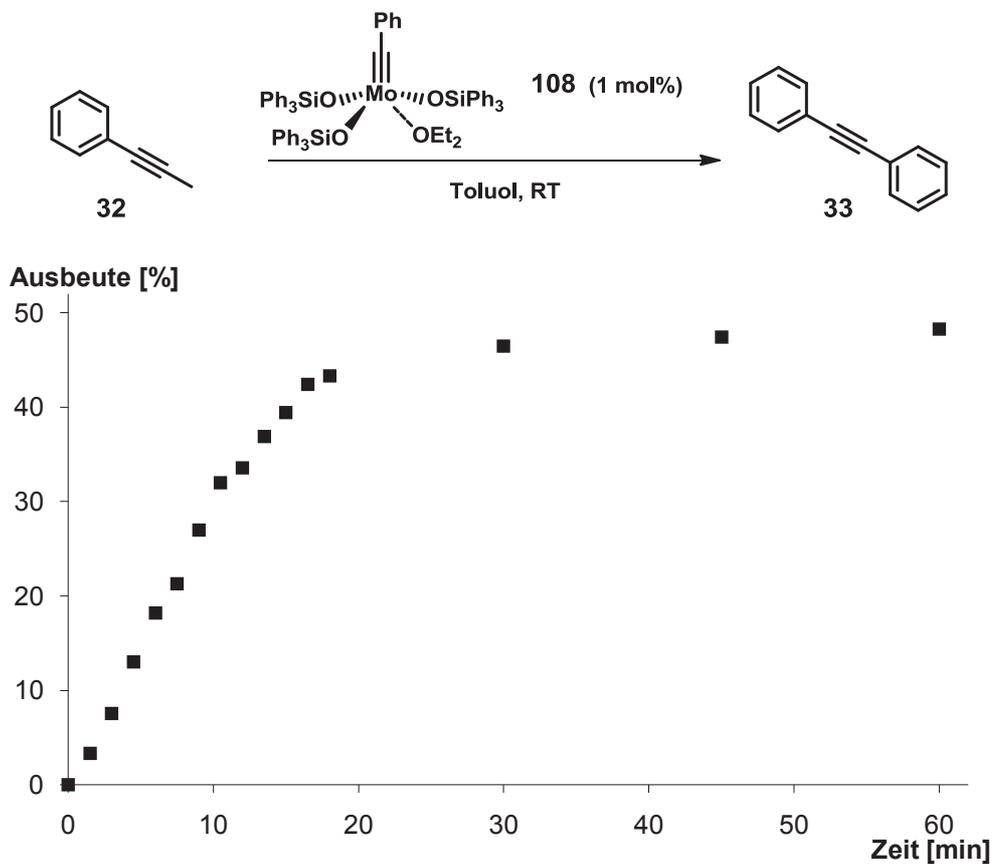


Abb. 15: Katalytische Aktivität von Komplex **108**. Die Ausbeuten wurden per GC/MS gegen Biphenyl als internen Standard gemessen.

1.3.5 Der Effekt von Molsieb und Studien zur Aktivität der Komplexe

Mit der gesteigerten Aktivität der neu entwickelten Molybdän-Alkyldine eröffneten sich neue Perspektiven für die Anwendung der Alkinmetathese in der organischen Synthese. Insbesondere die Durchführung der Reaktionen bei Raumtemperatur, und damit unter weitaus schonenderen Bedingungen als bisher, erwies sich hierbei als interessanter Aspekt. Jedoch warf die Alkinmetathese bei Raumtemperatur auch neue Probleme auf, vor allem in Bezug auf die gezielte Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung des gewünschten Produktes.



Schema 32: Chemisches Gleichgewicht in der Alkinmetathese.

Schema 32 illustriert noch einmal dieses bereits in der Einleitung erwähnte Problem. Da die Verwendung terminaler Alkine nicht möglich ist, werden bei Alkinmetathesen im Allgemeinen methylgeschützte Alkine als Substrate verwendet (vgl. Abschnitt 1.1.1). Bei der Reaktion entsteht daher But-2-in als Nebenprodukt, welches zum Verschieben des Reaktionsgleichgewichtes entfernt werden muss, um präparativ nützliche Ausbeuten zu erhalten. Wird die Reaktion bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, so kann ein Großteil des leicht flüchtigen But-2-Ins (Siedepunkt: 27 °C) als Gas entweichen. Wird die Alkinmetathese nun bei Raumtemperatur durchgeführt, ist dies nicht der Fall, so dass die Reversibilität zum Tragen kommt und bei ca. 50% Umsatz das Gleichgewicht der Reaktion erreicht wird.

Tamm *et al.*, die einen der ersten bei Raumtemperatur aktiven Katalysatoren für die Alkinmetathese beschreiben, lösen dieses Problem durch Anlegen eines Unterdrucks an das Reaktionsgefäß, um so wiederum das But-2-in als Gas aus dem Gemisch zu entfernen.^{[37],[48]} Problematisch hierbei ist jedoch die gleichzeitige Entfernung des Lösungsmittels, so dass es zu unerwünschten Konzentrationsänderungen und sogar zur Notwendigkeit des Nachfüllens von Lösungsmittel während der Reaktion kommt. Versuche, die Ergebnisse von Tamm *et al.* mit Komplex **108** zu reproduzieren, waren nicht erfolgreich (Abb. 16). Stattdessen wurde zu Beginn der Reaktion eine schnelle Produktbildung beobachtet, die mit zunehmender Annäherung an das

Reaktionsgleichgewicht langsamer wurde. Obwohl das sich ohne Unterdruck einstellende Gleichgewicht von ca. 50% Ausbeute überschritten wurde, waren auch nach 3 h erst 70% der maximalen Ausbeute erreicht, die Lösungsmittelmenge aber schon mehr als halbiert.

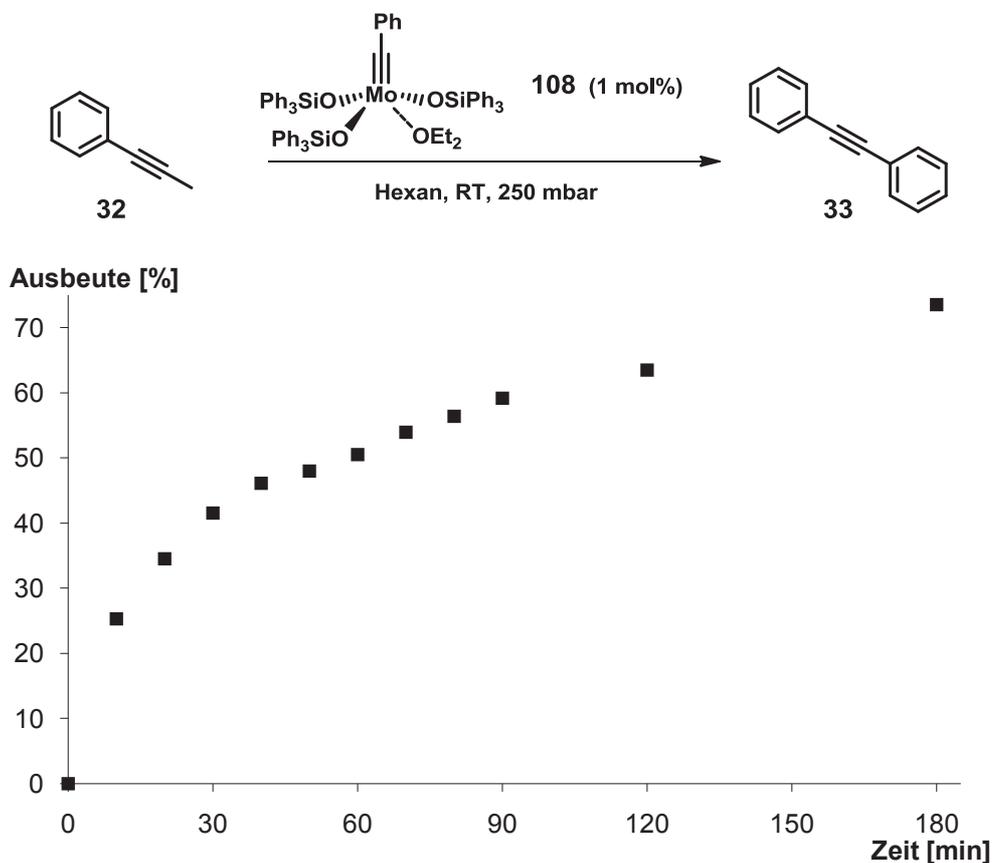


Abb. 16: Katalytische Aktivität von Komplex **108** bei reduziertem Druck. Die Ausbeuten wurden per GC/MS gegen Dodecan als internen Standard gemessen.

Es lässt sich also festhalten, dass die Durchführung der Alkinmetathese bei Raumtemperatur mit Unterdruck eine Reihe von Nachteilen aufweist. Auf die Nachteile der „niederschlagsgetriebenen Alkinmetathese“^[5] wurde bereits in der Einleitung hingewiesen.

In Zusammenarbeit mit Herrn M.Sc. Johannes Heppekausen wurde daher nach alternativen Möglichkeiten gesucht, um das But-2-in aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Dabei kam nach intensiven Diskussionen innerhalb der Arbeitsgruppe^[78] die Idee auf, dieses „aus der Reaktion herauszufiltern“. Eine anschließende Literaturrecherche ergab, dass aktivierte Molsiebe der Porengröße 5 Å in der Lage sein sollten, kurz-kettige Kohlenwasserstoffe

aufzunehmen und zu binden, während Toluol als Lösungsmittel zu groß sein sollte, um in die Poren einzudringen.^{[79]-[81]} Abb. 17 zeigt das Ergebnis der Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin (**32**) zu Tolan (**33**) mit 1 mol% Katalysator **108** in Gegenwart von aktiviertem 5 Å Molsieb-Pulver.

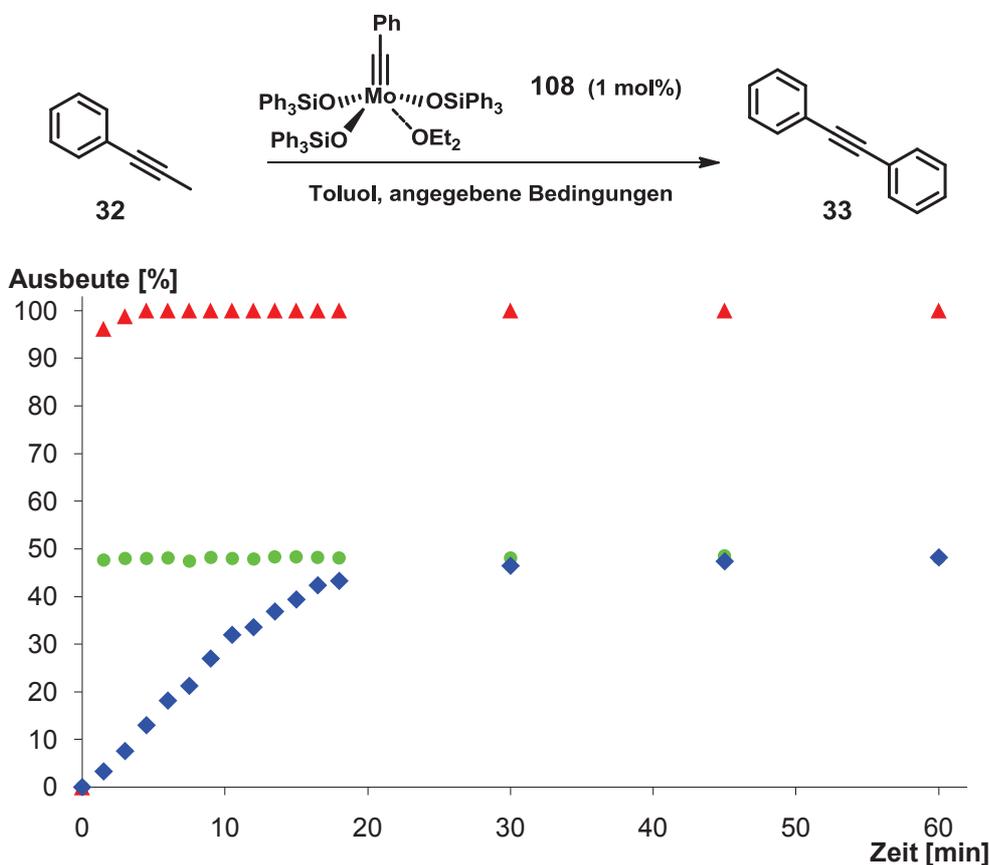


Abb. 17: Metathese von 1-Phenyl-1-propin katalysiert durch Komplex **108** (1 mol%) in Abwesenheit (◆), und in Gegenwart von Molsieb 5 Å (▲), sowie nach Vorbehandlung des Komplexes mit Molsieb, welches jedoch vor Substratzugabe entfernt wurde (●). Die Ausbeuten wurden per GC/MS gegen Biphenyl als internen Standard gemessen.

Die Abbildung illustriert eindrucksvoll den dramatischen Effekt, der durch die Zugabe des Molsiebes erzielt wird. Während die Reaktion ohne Molsieb nach ca. 20 min bei einer Ausbeute von ca. 50% ins Gleichgewicht läuft (◆), ist sie bei Zugabe von 5 Å Molsieb unter ansonsten identischen Bedingungen bereits nach 5 min vollständig abgelaufen (▲). Auffällig hierbei ist nicht nur die dramatische Verschiebung des Gleichgewichts, die zu vollständigem Umsatz führt; auch die signifikante Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, die sich in einer Verkürzung der Zeit bis zur Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtes manifestiert, ist bemerkenswert. Das Molsieb sorgt also nicht

nur für eine Verschiebung des Gleichgewichts, sondern scheint zusätzlich den Katalysator zu aktivieren, so dass sich das Gleichgewicht wesentlich schneller einstellt. Dieser Effekt wurde durch einen weiteren Versuch bestätigt, bei dem Katalysator **108** zunächst 30 min mit Molsieb gerührt wurde, bevor er, nach Abtrennung des Molsiebes, unter ansonsten identischen Bedingungen zum Substrat gegeben wurde (●). Diese Reaktion lief, wie aufgrund der Abwesenheit von Molsieb nicht anders zu erwarten, nur bis zu einer Ausbeute von ca. 50%, jedoch stellte sich das Gleichgewicht wesentlich schneller ein als im Fall der Reaktion ohne Vorbehandlung mit Molsieb.

Durch die Zugabe von Molsieb lassen sich also zwei komplementäre Effekte erzielen. Zum einen wird das Gleichgewicht der Alkinmetathesereaktion methylgeschützter Alkine durch die Entfernung des But-2-Ins auf die Produktseite verschoben. Zum anderen hat das Molsieb eine aktivierende bzw. beschleunigende Wirkung auf Komplex **108**. Hinzu kommt die positive Nebenwirkung, dass das 5 Å Molsieb die Wasserfreiheit des Reaktionsmediums sicherstellt.

Es ist jedoch auszuschließen, dass die positiven Effekte des 5 Å Molsiebes lediglich auf die Entfernung von Wasserspuren zurückzuführen sind, da die Zugabe von aktiviertem 3 Å Molsieb zu keinerlei vorteilhaften Effekten führte. Das Sicherstellen eines trockenen Reaktionsmediums ist also nicht der Grund für die beobachteten Effekte. Außerdem hätte Feuchtigkeit ohnehin keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichtes. Weitere Versuche zeigten, dass die Verwendung von 4 Å Molsieb ebenfalls möglich ist, die positiven Effekte jedoch etwas geringer ausfallen als mit 5 Å Molsieb. Die Verwendung von 4 Å Molsieb in der Alkinmetathese war zuvor bereits für Systeme des Mortreux-Typs beschrieben worden.^[82] In diesen Fällen diente das Molsieb jedoch ausschließlich der Sicherstellung eines wasserfreien Reaktionsmediums. So wurde später festgestellt, dass die Zugabe von Molsieb bei Verwendung gründlich absolutierter Lösungsmittel nicht notwendig ist.^[82b] Ein positiver Effekt des Molsiebes auf den Umsatz der Reaktionen wurde nicht beschrieben.

Um zu bestimmen, ob das Molsieb in Form von Pellets oder Pulver zu der Reaktion gegeben werden sollte und wie viel Molsieb in einer Reaktion benötigt wird, wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte mittels GC/MS mit Biphenyl als internem Standard. Die Verwendung von Dodocan als interner Standard, wie in den bisherigen Versuchen, erwies sich in Gegenwart von 5 Å Molsieb als nicht praktikabel, da das Dodecan langsam vom Molsieb aufgenommen wurde und somit als Standard ungeeignet war. Biphenyl hingegen zeigte keinerlei signifikante Interaktion mit dem Molsieb. Da es die Funktion des Molsiebes ist, freigesetztes But-2-in aufzunehmen, wurde die jeweils in den Versuchen verwendete Molsiebmenge in „Milligramm Molsieb pro μmol maximal freisetzbare But-2-in“ angegeben. Abb. 18 zeigt die erhaltenen Ausbeuten bei der Verwendung verschiedener Mengen aktivierter 5 Å Molsieb Pellets. Abb. 19 zeigt die Ausbeuten bei der Verwendung entsprechender Mengen aktivierten 5 Å Molsieb Pulvers.

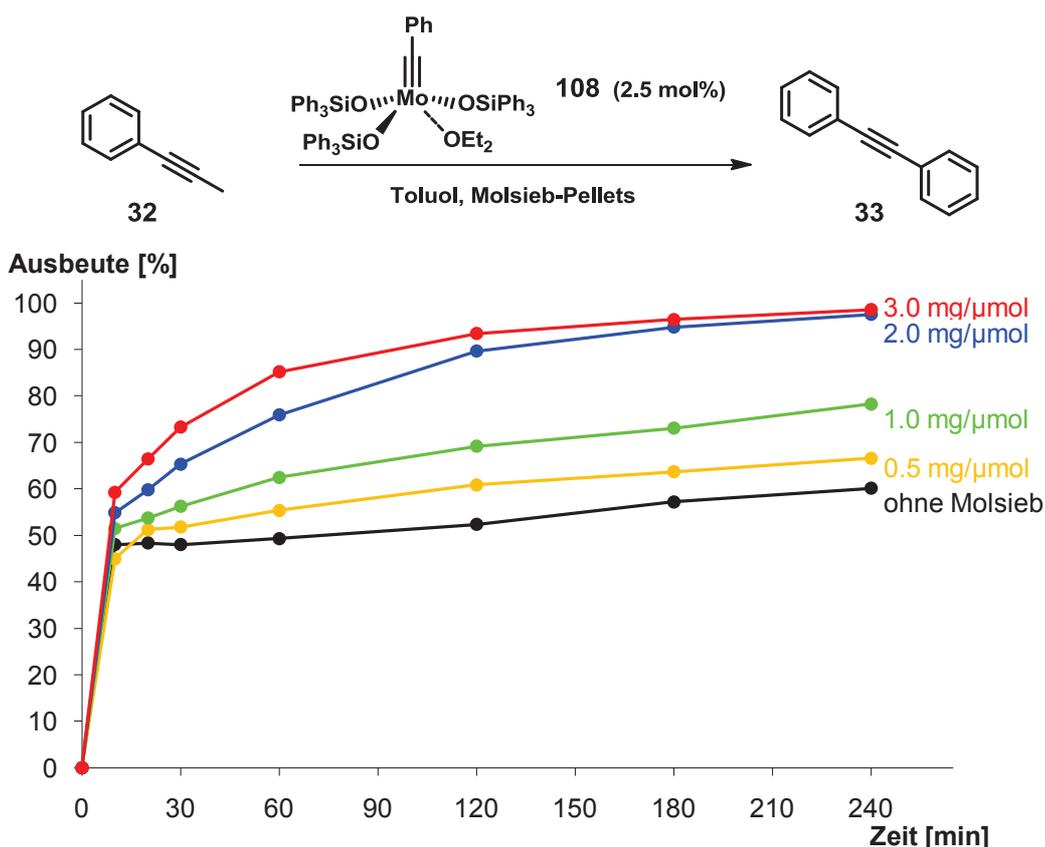


Abb. 18: Effekt verschiedener Mengen 5 Å Molsieb-Pellets. Die Ausbeuten wurden per GC/MS gegen Biphenyl als internen Standard gemessen.

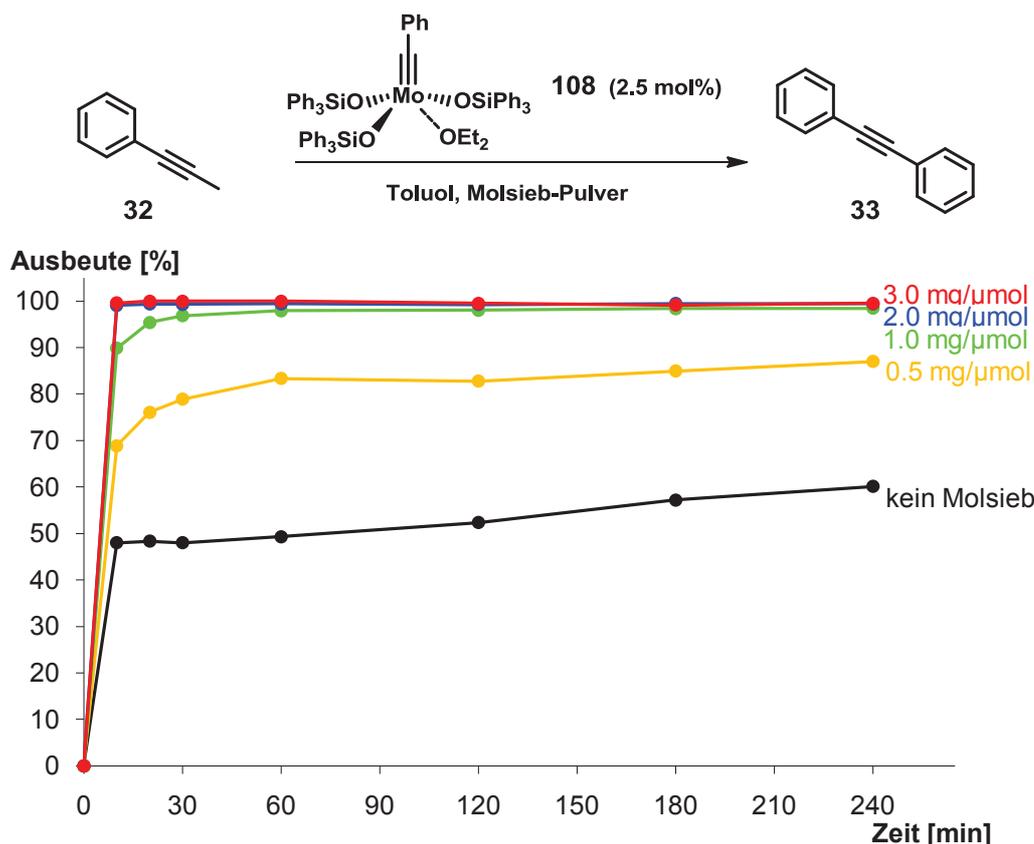


Abb. 19: Effekt verschiedener Mengen 5 Å Molsieb-Pulver. Die Ausbeuten wurden per GC/MS gegen Biphenyl als internen Standard gemessen.

Die Abbildungen lassen erkennen, dass der Einsatz von aktiviertem 5 Å Molsieb Pulver deutlich effektiver ist als der Einsatz entsprechender Mengen der aktivierten 5 Å Pellets. Insbesondere die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt bei der Benutzung des Pulvers wesentlich schneller. Im Fall der Pellets war eine Mindestmenge von 2.0 mg Pellets pro μmol maximal freigesetztes But-2-in notwendig, um innerhalb des Beobachtungszeitraumes von 4 h nahezu vollen Umsatz zu erreichen. Im Falle des Pulvers reichte hierfür bereits eine Menge von 1.0 mg Pulver pro μmol maximal freigesetztes But-2-in aus. Beim Einsatz von nur 0.5 mg Pulver pro μmol maximal freigesetztes But-2-in war ein Abflachen der Kurve bei ca. 80% Ausbeute zu beobachten. Diese Molsiebmenge reicht also nicht aus, um sämtliches But-2-in aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen und so das Gleichgewicht bis zum vollständigen Umsatz auf die Produktseite zu verschieben.

Als optimale Bedingungen für den Einsatz von Molsieb in der Alkinmetathese wurden somit die Verwendung von 5 Å Molsieb Pulver, in einer Menge von 2.0 mg pro μmol maximal freigesetztes But-2-in bestimmt und in den folgenden Reaktionen auch so

eingesetzt. In weiteren Versuchen wurde festgestellt, dass die positiven Effekte von Molsieb auf die Ausbeute von Alkinmetathesereaktionen auch mit anderen Katalysatoren und Substraten zu beobachten sind. Es ist daher zu erwarten, dass die Molsieb-Methodik breit anwendbar ist. Ausnahmen hiervon bilden Fälle, in denen das Substrat oder der verwendete Katalysator mit dem Molsieb reagieren. Dieser Effekt konnte bei einigen RCAM-Reaktionen, die bei Temperaturen von ≥ 80 °C in hoher Verdünnung mit Nitrido-Molybdän-Katalysatoren durchgeführt wurden, beobachtet werden. Da in diesen seltenen Fällen jedoch ohnehin eine partielle Entfernung des But-2-ins aufgrund der erhöhten Temperatur erfolgt, kann die Verwendung von Molsieb hier unterbleiben.

Mit der Einführung der neuen Alkyldin-Molybdän-Komplexe und der neuen Arbeitstechnik war eine Reaktionstemperatur von ≥ 80 °C nicht mehr notwendig. Somit bestand nun auch die Möglichkeit, niedriger siedende Lösungsmittel auf ihre Eignung für die Alkinmetathese zu untersuchen. Getestet wurden Toluol als Referenz, sowie Hexan, Dichlormethan, Diethylether und THF, jeweils mit (Abb. 21) und ohne (Abb. 20) Zusatz von 5 Å Molsieb.

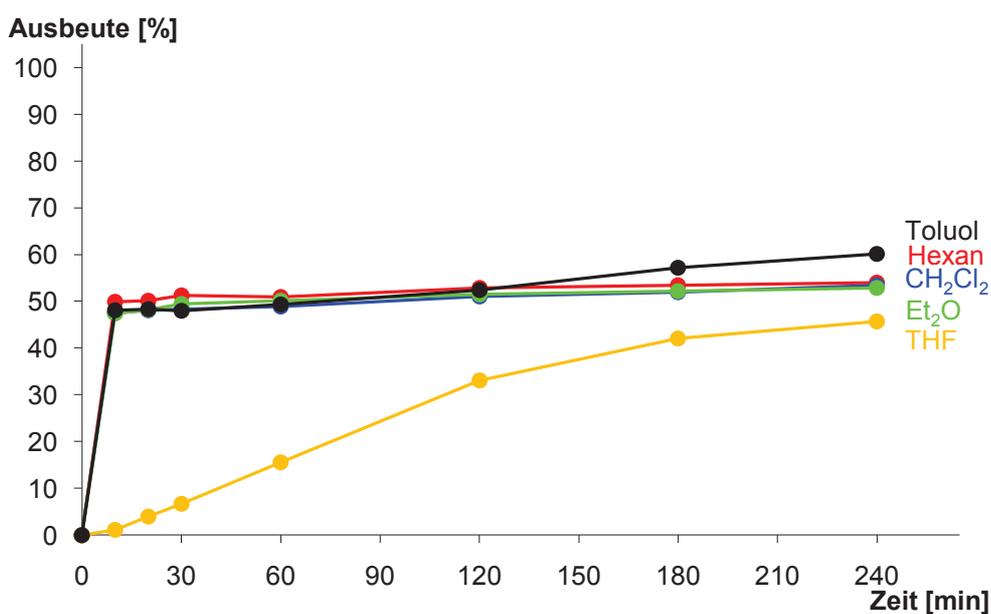
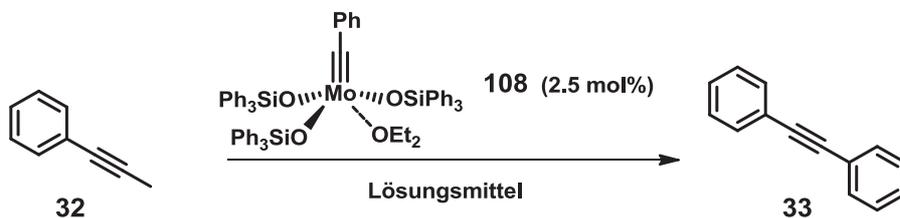


Abb. 20: Einsatz verschiedener Lösungsmittel ohne Zusatz von Molsieb.

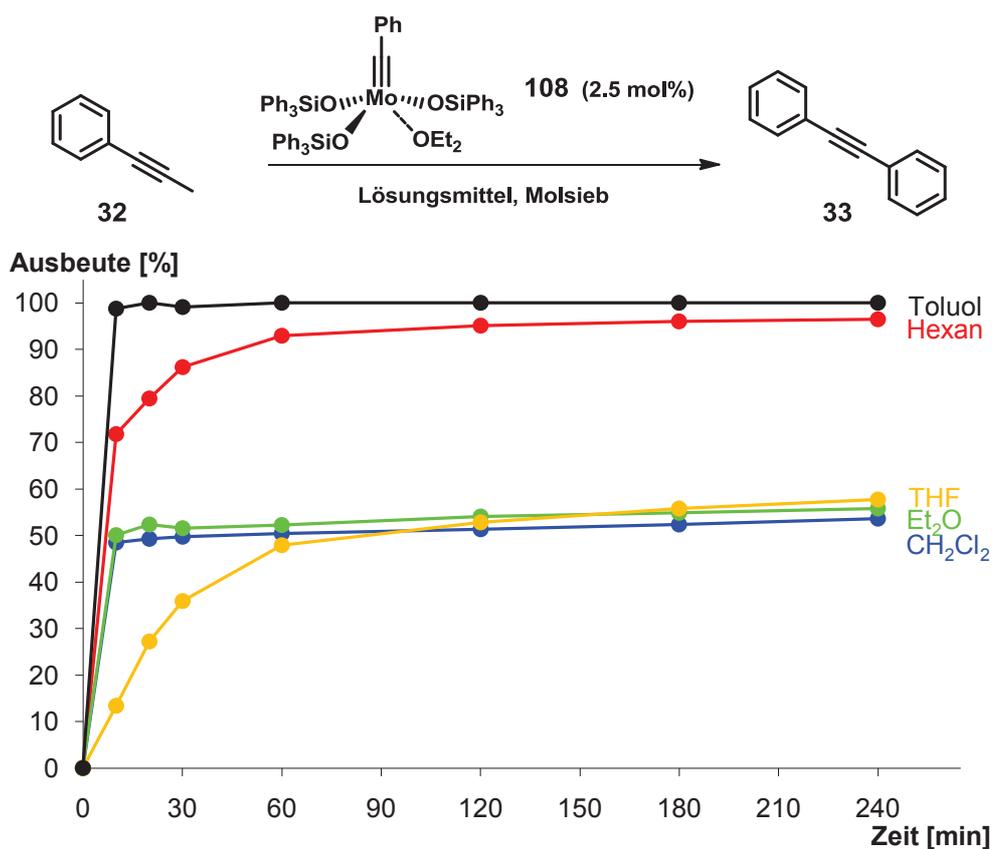


Abb. 21: Einsatz verschiedener Lösungsmittel mit Zusatz von Molsieb.

Den Diagrammen lässt sich entnehmen, dass die Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin (32) zu Tolan (33) mit 2.5 mol% Katalysator 108 grundsätzlich in allen getesteten Lösungsmitteln abläuft. Wird die Reaktion ohne Zusatz von Molsieb durchgeführt (Abb. 20), so wird in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von THF, das Gleichgewicht und damit der Endpunkt der Reaktion bereits in weniger als 10 min erreicht. Nur THF scheint den Katalysator signifikant zu inhibieren, so dass das Gleichgewicht der Reaktion, bis zum Abbruch der Messreihe nach 4 h, nicht erreicht wurde. Zu vermuten ist eine Koordination des THFs an die freien Koordinationsstellen des Alkylidin-Molybdän-Komplexes. Wird die Reaktion in Gegenwart von aktiviertem 5 Å Molsieb durchgeführt (Abb. 21), so lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Lösungsmitteln ausmachen. Die Reaktion in THF wird zwar sichtbar beschleunigt und überschreitet auch knapp die 50%-Marke, dennoch läuft diese Reaktion mit Abstand am langsamsten ab. Die Messwerte in Diethylether und in Dichlormethan zeigen nur minimale Unterschiede zu den entsprechenden Messungen ohne Molsieb. Eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes und damit eine erhöhte Ausbeute in Gegenwart von Molsieb

lassen sich nicht feststellen. Vermutliche Ursache hierfür ist, dass Dichlormethan und Diethylether klein genug sind, um in die Poren des 5 Å Molsiebes einzudringen^[81], so dass dieses aufgrund der kompetitiven Verdrängung durch das im Überschuss vorhandene Lösungsmittel, kaum But-2-in aufnimmt. In Hexan als Lösungsmittel zeigt das Molsieb einen deutlichen positiven Effekt auf die erzielte Ausbeute, jedoch ist dieser insgesamt geringer als in Toluol. Dies lässt sich damit begründen, dass Toluol zu groß ist, um in die Poren des Molsiebes einzudringen,^[81] während *n*-Hexan hierfür klein genug sein sollte (alle verzweigten Hexane jedoch nicht). Das verwendete Hexan enthielt laut Spezifikation $\leq 5\%$ *n*-Hexan. Im Fall von Hexan ist also von einer teilweisen kompetitiven Verdrängung des But-2-ins durch enthaltenes *n*-Hexan auszugehen. Hierdurch ist der Molsieb-Effekt bei Hexan weniger ausgeprägt als bei Toluol. Insgesamt lässt sich festhalten, dass, auch wenn Alkinmetathesen bei Raumtemperatur in Gegenwart von Molsieb durchgeführt werden, Toluol das optimale Lösungsmittel ist. Grundsätzlich sind aber ebenso verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe geeignet.

Um einen Eindruck von der ausgezeichneten Aktivität des Katalysators **108** zu erhalten, wurde dieser mit anderen bei Raumtemperatur aktiven Katalysatoren verglichen. Abb. 22 zeigt die Ergebnisse des Vergleichs mit dem kommerziell erhältlichen Schrock-Katalysator (**1**).^{[19]-[21],[23]} Die Versuche wurden unter identischen Bedingungen mit jeweils 1 mol% Katalysatorbeladung bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt. Hierbei wurde jeweils einmal mit (▲) und einmal ohne (◆) Zusatz von Molsieb gearbeitet.

Es ist leicht zu erkennen, dass die Aktivität des neuen Katalysatorsystems um Größenordnungen über der Aktivität des kommerziellen Schrock-Systems liegt. Jedoch hat die Zugabe von aktiviertem 5 Å Molsieb auch auf die Aktivität des Schrock-Katalysators einen positiven Einfluss.

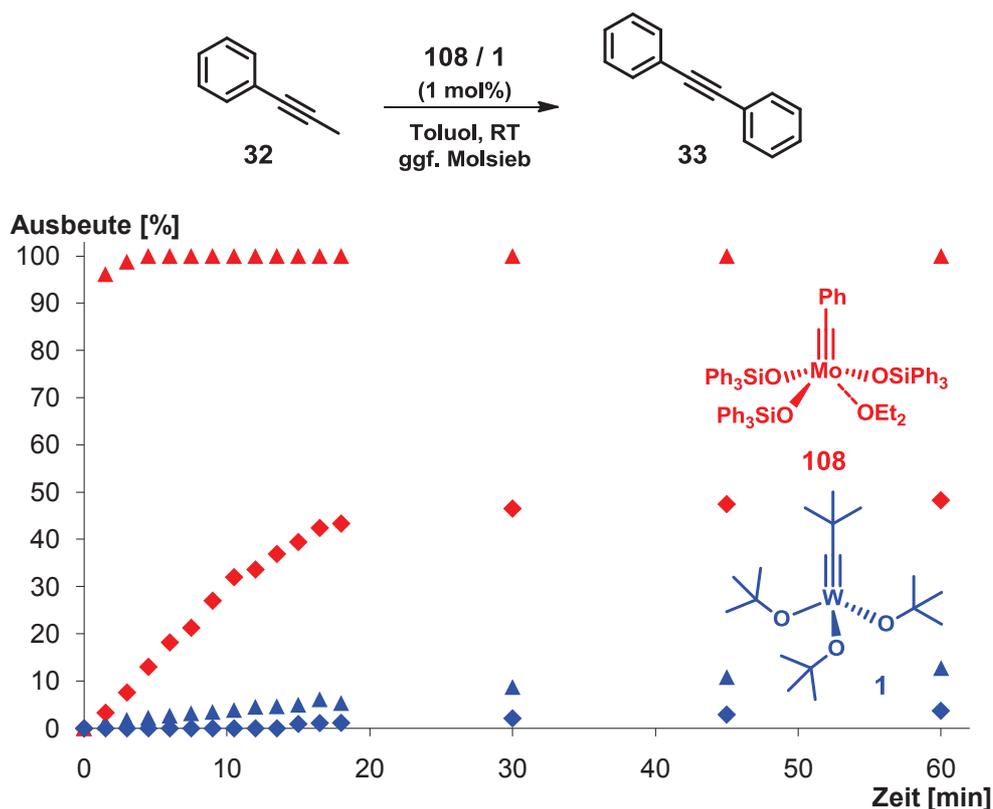


Abb. 22: Vergleich der Katalysatoren **108** und **1**. Die Ausbeuten wurden per GC/MS gegen Biphenyl als internen Standard gemessen. (▲) Katalysator **108** mit Zusatz von 5 Å Molsieb; (◆) Katalysator **108** ohne Molsieb; (▲) Katalysator **1** mit Zusatz von 5 Å Molsieb; (◆) Katalysator **1** ohne Molsieb.

Ein Vergleich mit dem von Tamm *et al.* publizierten Katalysatorsystem kann mangels eigener experimenteller Daten nur anhand von Literaturangaben^[37d] erfolgen. So werden beim Einsatz des Tamm-Katalysators (**5**) mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol% in Hexan bei 350 mbar und Raumtemperatur nach 10 min ca. 12% Umsatz von 1-Phenyl-1-propin (**32**) in der Selbstmetathese zu Tolan (**33**) erreicht. Vollständiger Umsatz wird nach ca. 70 min beschrieben. Katalysator **108** erreicht bei einer Katalysatorbeladung von 1 mol% bei Raumtemperatur selbst ohne den Zusatz von Molsieb nach 10 min bereits ca. 30% Umsatz. In Gegenwart von 5 Å Molsieb wird schon nach weniger als 5 min voller Umsatz erreicht. Vergleichbar sind insbesondere die Werte nach 10 min, da hier der Einfluss der unterschiedlichen Methoden zur Entfernung des But-2-Ins noch eher gering ist. Es lässt sich also festhalten, dass die Aktivität von **108** auch deutlich über der des Tamm-Systems (**5**) liegt und damit **108** den derzeit mit Abstand aktivsten publizierten Katalysator für die Alkinmetathese darstellt.

Ein weiterer Beleg hierfür konnte anhand zweier zusätzlicher Experimente erbracht werden. In einem der Versuche wurde 1-Phenyl-1-propin nach Zugabe von nur 0.1 mol% **108** bei Raumtemperatur in Gegenwart von 5 Å Molsieb innerhalb von weniger als 2 h zu $\geq 95\%$ (GC) umgesetzt. Ebenso gelang es, dasselbe Substrat mit nur 1 mol% **108** bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in ≤ 20 min vollständig zu Tolan umzusetzen. In der Literatur wurden keine Hinweise auf andere, jemals bei dieser Temperatur durchgeführte Alkinmetathesen gefunden.

Mit der nun vorhandenen Möglichkeit, Alkinmetathesen bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz ablaufen zu lassen, lag es nah, auch die bereits etablierten Nitrido-Molybdän-Systeme noch einmal genauer zu untersuchen. Insbesondere sollte untersucht werden, ob es möglich ist, den der Alkinmetathese vorgelagerten Nitrido-Alkyldin-Übergang durch verschiedene Zusätze bereits bei Raumtemperatur zu ermöglichen. Als mögliche Additive hierfür wurden Cyclooctin (**112**) und Tris(perfluorophenyl)boran (**113**) in Betracht gezogen. Cyclooctin weist eine hohe Ringspannung auf, die beim Öffnen des Ringes in einer Nitril-Alkin-Metathese als Triebkraft dienen könnte. Die Fähigkeit von Tris(perfluorophenyl)boran, sich an den Nitrido-Liganden eines Molybdän-Komplexes anzulagern und hierdurch die Nitrido-Molybdän-Bindung zu schwächen, wurde kürzlich beschrieben.^[83] Die Untersuchung erfolgte anhand der Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin (**32**) zu Tolan (**33**). Untersucht wurden folgende Systeme:

1. **30** (10 mol%) + Ph_3SiOH (30 mol%) (▲)
2. **30** (10 mol%) + Ph_3SiOH (30 mol%) + Cyclooctin (30 mol%) (◆)
3. **30** (10 mol%) + Ph_3SiOH (30 mol%) + Tris(perfluorophenyl)boran (10 mol%) (■)
4. Schrock-Katalysator (**1**) (●).

Messung 1 dient hierbei als Referenz ohne Zugabe eines aktivierenden Additivs, um festzustellen wie aktiv der hierdurch *in situ* generierte Nitrido-Molybdän-Komplex überhaupt ist. Messung 2 soll die aktivierende Wirkung von Cyclooctin (**112**) untersuchen. Messung 3 dient der Untersuchung der aktivierenden Wirkung von Tris(perfluorophenyl)boran (**113**). Messung 4 soll die Nitrido-Systeme mit dem etablierten Schrock-System (**1**) vergleichen. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur in Toluol in Gegenwart von 5 Å Molsieb (1 mg / μmol) durchgeführt. Die Lösung aus Komplex **30** und Ph_3SiOH wurde vor Zugabe von Molsieb, Additiv, Substrat und Standard (Biphenyl) jeweils für 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

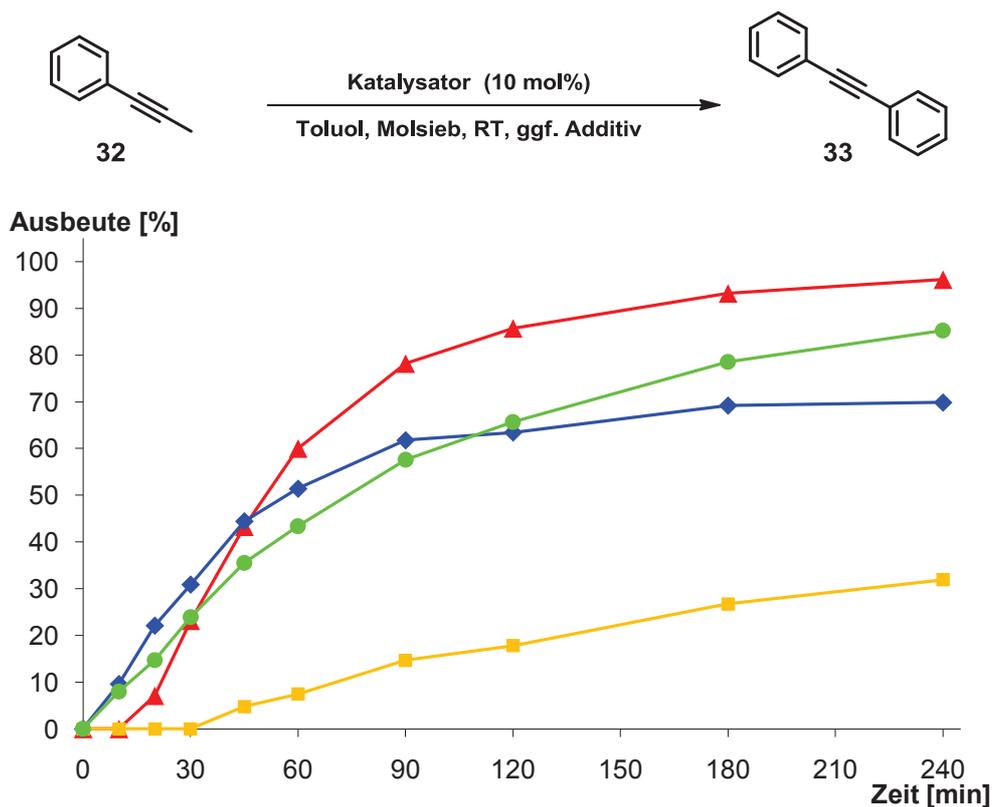


Abb. 23: Aktivität von Katalysator **30** bei Raumtemperatur in Gegenwart von Ph₃SiOH (▲), in Gegenwart von Ph₃SiOH und Cyclooctin (◆) sowie in Gegenwart von Ph₃SiOH und Tris(perfluorophenyl)boran (■). Vergleich mit der Aktivität des etablierten Wolfram-Alkyldins **1** bei Raumtemperatur (●).

Abb. 23 ist zu entnehmen, dass das nicht aktivierte Katalysatorsystem **30**/Ph₃SiOH (▲) unter den gegebenen Bedingungen bereits eine hohe Aktivität aufweist. Nach 4 h konnte ein Umsatz $\geq 95\%$ erzielt werden. Damit ist die Aktivität dieses Systems bei Raumtemperatur sogar höher als die des etablierten Wolfram-Alkyldins **1** (●). Ein positiver Effekt der Additive Cyclooctin (**112**) (◆) und Tris(perfluorophenyl)boran (**113**) (■) konnte nicht festgestellt werden. Bei Zugabe des Cyclooctins zur Reaktionsmischung bildete sich sofort ein gelblicher, gummiartiger Klumpen an der Eintropfstelle. Es ist daher zu vermuten, dass das Cyclooctin binnen Sekunden polymerisiert wurde,^[84] ohne dabei einen nennenswerten Beitrag zur Aktivierung des Nitrido-Komplexes zu leisten. Entgegen der Literatur^[83] hatte Tris(perfluorophenyl)boran sogar einen stark negativen Effekt auf den Aktivierungsvorgang. Möglich ist, dass sich ein stabiles Addukt aus Boran und Nitrido-Ligand bildet, welches eine Nitril-Alkin-Metathese, z. B. durch sterische Abschirmung des Nitrido-Liganden, erschwert.

1.3.6 Substratbreite der neu entwickelten Katalysatoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere neu entwickelte Katalysatoren für die Alkinmetathese präsentiert. Um das ganze Potential und die Anwendungsmöglichkeiten der Systeme beurteilen zu können, wurden diese in einer Reihe repräsentativer Selbstmetathesen und Alkin-Kreuzmetathesen^[85] (ACM), sowie in ausgewählten ringschließenden Alkinmetathesen (RCAM) untersucht. Obwohl nicht alle Katalysatoren mit allen Substraten getestet werden konnten, wurde dennoch ein umfangreicher Datensatz generiert, durch den ein direkter Vergleich der Systeme möglich wurde. Die Ergebnisse der Selbstmetathesen finden sich in Tab. 15, die der RCAM in Tab. 16 und die der ACM in Tab. 17. Es wurden Substrate gewählt, die sich in den Versuchen mit den bisher bekannten Katalysatoren als besonders herausfordernd erwiesen hatten. Dies trifft insbesondere auf Substrate mit polaren und teilweise gut koordinierenden funktionellen Gruppen zu, die jedoch für die Anwendung in der fortgeschrittenen organischen Synthese oder in den Materialwissenschaften von besonderer Bedeutung sind. Die Ergebnisse mit den Alkylidinkomplexen **108**, **110** und **111** stammen aus einer parallel durchgeführten Doktorarbeit von Herrn M.Sc. Johannes Heppekausen und ermöglichen einen direkten Vergleich der Aktivitäten der Nitrido- und der Alkylidin-Komplexe.

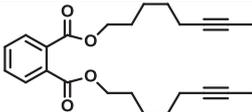
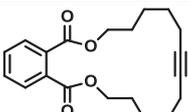
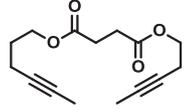
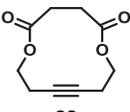
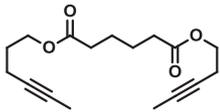
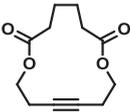
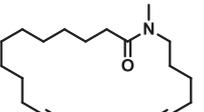
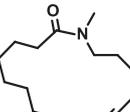
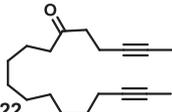
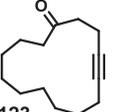
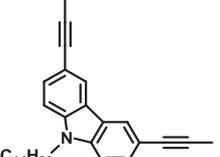
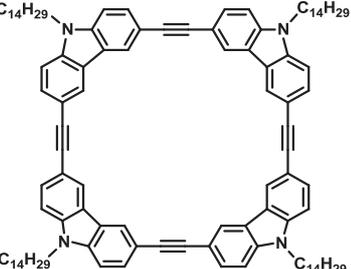
Die Reaktionen wurden jeweils unter standardisierten Bedingungen durchgeführt. Reaktionszeiten und Katalysatorbeladungen wurden nicht für die jeweiligen Substrate optimiert. Es sind jeweils isolierte Ausbeuten angegeben, wobei der Maßstab, in dem die Reaktionen durchgeführt wurden, von einigen Milligramm bis zu mehreren Gramm Produkt reicht.

Tab. 15: Substrate der Selbstmetathesen.

Startmaterial	Produkt	Ausbeute [%]					
		31 ^a	103 ^b	104 ^c	108 ^d	110 ^e	111 ^f
		84	99	99	99	99	99
		59	96	94	97	97	97
		67	87	98	98 ^g	96 ^g	95 ^g
		70 ^h	72 ⁱ	-	95	97	94
		-	94	93	93	95	94
		k.R. ^j	-	-	k.R. ^j	k.R. ^j	-
		-	<40 ^{i,k}	-	84	84	85
		68 ^h	76 ^j	-	90 ^g	88 ^g	-
		61	86	93	88	87	90
		81	95	-	92	92	-
		71	85	83	89	91	92
		-	81	81	87	89	89

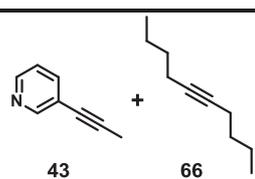
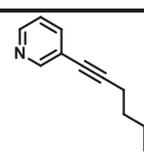
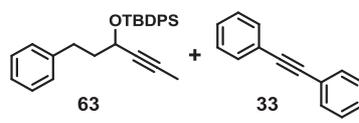
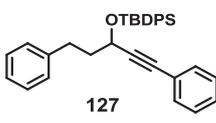
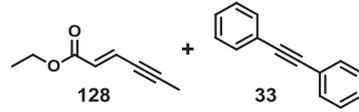
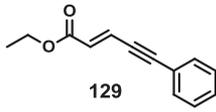
^a **30** (20 mol%), Toluol, 80 °C. ^b **103** (10 mol%), MnCl₂ (10 mol%), MS 5 Å, Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz des Substrates und Reaktion bei 80 °C, sofern nicht anders angegeben. ^c **104** (10 mol%), MnCl₂ (10 mol%), MS 5 Å, Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz des Substrates und Reaktion bei 80 °C, sofern nicht anders angegeben. ^d **108** (2 mol%), MS 5 Å, Toluol, Raumtemperatur, sofern nicht anders angegeben. Durchgeführt von Herrn J. Hepekausen.^[58] ^e **110** (5 mol%), MnCl₂ (5 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz des Substrates und von MS 5 Å und Reaktion bei Raumtemperatur, sofern nicht anders angegeben. Durchgeführt von Herrn J. Hepekausen.^[58] ^f **111** (5 mol%), MnCl₂ (5 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz des Substrates und von MS 5 Å und Reaktion bei Raumtemperatur, sofern nicht anders angegeben. Durchgeführt von Herrn J. Hepekausen.^[58] ^g Bei 50 °C. ^h Rückfluss. ⁱ Bei 100 °C. ^j k.R. = keine Reaktion. ^k siehe Text.

Tab. 16: Substrate der RCAM.

		Ausbeute [%]					
Startmaterial	Produkt	31 ^a	103 ^b	104 ^c	108 ^d	110 ^e	111 ^f
		53	70	69	97	94	90
		79	91	81	73	78	81
		87	82	86	92	90	91
		54	67	-	72	-	-
		-	-	-	41 ^g	-	-
		-	83	-	82	81	-

^a **31** (20 mol%), Toluol, 80 °C. ^b **103** (10 mol%), MnCl₂ (10 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz des Substrates und Reaktion bei 80 °C. ^c **104** (10 mol%), MnCl₂ (10 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz des Substrates und Reaktion bei 80 °C. ^d **108** (2 mol%), MS 5 Å, Toluol, Raumtemperatur. Durchgeführt von Herrn J. Heppekausen.^[58] ^e **110** (5 mol%), MnCl₂ (5 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz des Substrates und von MS 5 Å und Reaktion bei Raumtemperatur. Durchgeführt von Herrn J. Heppekausen.^[58] ^f **111** (5 mol%), MnCl₂ (5 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz des Substrates und von MS 5 Å und Reaktion bei Raumtemperatur. Durchgeführt von Herrn J. Heppekausen.^[58] ^g Bei 80 °C, nicht von J. Heppekausen durchgeführt.

Tab. 17: Substrate der ACM.

Startmaterialien	Produkt	Ausbeute [%]			
		103 ^a	108 ^b	110 ^c	111 ^d
 43 + 66 → 126	 126	76	65	72	75
 63 + 33 → 127	 127	e	62	61	71
 128 + 33 → 129	 129	50	65	62	-

^a **103** (10 mol%), MnCl₂ (10 mol%), MS 5 Å, Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz der Substrate und Reaktion bei 100 °C. ^b **108** (2 mol%), MS 5 Å, Toluol, Raumtemperatur. Durchgeführt von Herrn J. Hepekausen.^[58] ^c **110** (5 mol%), MnCl₂ (5 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz der Substrate und von MS 5 Å und Reaktion bei Raumtemperatur. Durchgeführt von Herrn J. Hepekausen.^[58] ^d **111** (5 mol%), MnCl₂ (5 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zusatz der Substrate und von MS 5 Å und Reaktion bei Raumtemperatur. Durchgeführt von Herrn J. Hepekausen.^[58] ^e nur geringer Umsatz.

Mit wenigen Ausnahmen lieferten die Komplexe **103**, **104**, **108**, **110** und **111** sehr ähnliche Ergebnisse und führten bei einer Vielzahl funktionalisierter Substrate zu guten bis ausgezeichneten Ausbeuten. Die im Allgemeinen etwas schlechteren Ergebnisse mit Komplex **31** sind darauf zurückzuführen, dass dieser vor der Einführung von Molsieb zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes entwickelt und untersucht wurde. Die Reaktionen mit Komplex **31** konnten daher nicht von den Vorteilen des Molsiebeinsatzes, also von signifikant verbesserten Ausbeuten bei kürzeren Reaktionszeiten, profitieren. Trotz der hierdurch meist etwas niedrigeren isolierten Ausbeuten, entspricht das Kompatibilitätsprofil von Komplex **31** demjenigen der Komplexe **103** und **104**. Trotz der Tatsache, dass die Katalysatorbeladungen nicht für jeden Einzelfall optimiert wurden, lässt sich feststellen, dass im Allgemeinen für die Nitrido-Komplexe eine höhere Katalysatorbeladung (10 mol% für **103** und **104**) notwendig war als für die Alkyldin-Komplexe (5 mol% für **110** und **111**, 2 mol% für **108**). Obwohl, wie in Abschnitt 1.3.5 erläutert, Nitrido-Komplexe bereits bei Raumtemperatur Aktivität zeigen, erwies sich für

einen präparativ sinnvollen Einsatz eine Reaktionstemperatur von 80 °C als notwendig. Die Alkyldin-Komplexe hingegen sind bereits bei Raumtemperatur, ggf. nach vorheriger Aktivierung, für einen präparativen Einsatz geeignet. Da bei 80 °C das als Nebenprodukt gebildete But-2-in langsam als Gas aus dem Reaktionsgemisch entweichen kann, ist der Einsatz von Molsieb bei dieser Temperatur zum Erreichen guter Ausbeuten nicht zwingend notwendig, erwies sich jedoch trotzdem meist als vorteilhaft. Bei einigen ringschließenden Alkinmetathesen mit Nitrido-Molybdän-Komplexen wurden bei 80 °C in Gegenwart von Molsieb jedoch unerwünschte Nebenreaktionen beobachtet, die in Abwesenheit von Molsieb nicht auftraten. Der Einsatz von Molsieb bei erhöhten Temperaturen kann sich also in seltenen Fällen auch nachteilig auswirken. Einige wenige Substrate zeigten bei den Standard-Reaktionstemperaturen der jeweiligen Katalysatoren keine Reaktion, konnten jedoch bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht werden. Die Reaktionszeiten erwiesen sich insgesamt als stark substratabhängig und wurden nicht optimiert, lagen aber beim Einsatz der Nitrido-Komplexe generell höher als beim Einsatz der Alkyldin-Komplexe.

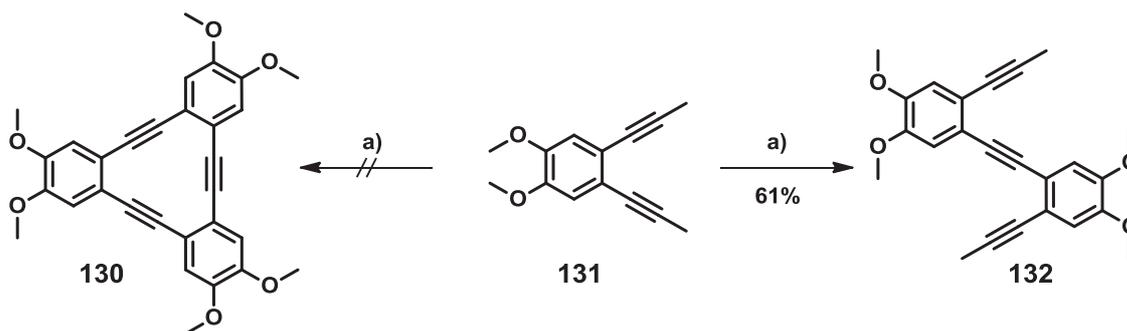
Die Kompatibilität der neuen Katalysatoren mit einer Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen erwies sich als ausgezeichnet. Ester, Ether, Silylether, Thioether, Sulfonate, Amide, Nitrile und Trifluoromethylgruppen wurden problemlos von allen getesteten Katalysatorsystemen toleriert. Die Tolerierung von Nitrilen, die prinzipiell auch ein Substrat für eine Dreifachbindungsmetathese darstellen, ist vermutlich auf kinetische Effekte zurückzuführen. Auch mehrere aromatische Heterocyclen wie Pyridine, Thiophene und Carbazole, die dafür bekannt sind, die Aktivität des klassischen Wolfram-Alkyldins **1** stark zu beeinträchtigen, konnten problemlos umgesetzt werden. Ebenso bereitete ein leicht eliminierbares primäres Tosylat keine Probleme.

Unterschiede im Toleranzprofil der Nitrido- und der Alkyldin-Komplexe zeigten sich nur in sehr wenigen Fällen und sind in diesen möglicherweise auf die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zurückzuführen. So konnten Ketone mit den untersuchten Alkyldin-Komplexen **108**, **110** und **111** umgesetzt werden,^[58] führten jedoch in Gegenwart des Nitrido-Komplexes **103** nur zu geringen Umsätzen. Das gewünschte Produkt wurde zwar detektiert, vollständiger Umsatz konnte jedoch, zumindest mit Substrat **118**, nicht erreicht werden.

Die bereits in Abschnitt 1.3.1 anhand von Komplex **31** diskutierten Beobachtungen bezüglich der Substratbreite, bestätigten sich auch beim Einsatz der weiteren Komplexe. So sind ungeschützte Alkohole und primäre Amine sowie terminale Alkine problematisch und führen zur Zersetzung des jeweiligen Katalysators. Aldehyde scheinen ebenfalls ein Limit der aktuellen Methodik darzustellen.

Ein weiterer interessanter Fall ist die Cyclotetramerisierung des propinylierten Carbazol-Derivates **124**^{[5],[86]} (Tab. 16). Der hierbei entstehende Makrocyclus **125** ist aufgrund seiner elektronischen Struktur für den Bereich der Materialwissenschaften von Interesse.^[87] Er wurde bereits zuvor durch Moore *et al.* mittels einer „niederschlagsgetriebenen“ Alkinmetathese in Trichlorbenzol dargestellt, wofür jedoch ein speziell angepasstes Startmaterial und der Einsatz eines sehr empfindlichen Trisamido-Molybdän-Komplexes notwendig waren.^{[5],[86]} Mit den neu entwickelten, leicht handhabbaren Katalysatoren und durch den Einsatz von Molsieb gelang es, schon bei Raumtemperatur vollen Umsatz und isolierte Ausbeuten von 81 - 83% zu erreichen. Mittlerweile verwenden auch Moore *et al.* Triphenylsilanolat-Liganden zur Darstellung solcher makrocyclischen Tetramere.^[87]

Versuche einer Cyclotrimerisierung^[88] des Diins **131** zum Trimer **130** waren hingegen nicht erfolgreich. Es konnte lediglich das Dimer **132** der Reaktion dargestellt werden (Schema 33).



Schema 33: Versuche zur Synthese eines Cyclotrimers. a) **108** (2 mol%), MS 5 Å, Toluol, Raumtemperatur.

Die positive Aufnahme der neu entwickelten und zwischenzeitlich publizierten^{[89],[90]} Katalysatoren mit der zugehörigen Arbeitstechnik zeigt sich insbesondere darin, dass sie bereits für eine Reihe von Totalsynthesen eingesetzt wurde. So wurde die Methodik im Arbeitskreis Fürstner bereits bei der Totalsynthese von Lactimidomycin^[91], Ecklonialacton A, B und C^[92], Tularin C^[93] und Spirastrellolide F Methylester^[94] eingesetzt. Auch außerhalb des Arbeitskreises gibt es bereits Anwendungen, z. B. bei der Synthese von Nakadomarin A durch Funk *et al.*^[95]. Weiterhin ist Komplex **31** inzwischen auch kommerziell erhältlich.^[96]

2. Teil II - Goldkatalysierte Cycloisomerisierungen von Alkinen

2.1 Einleitung und Kenntnisstand

2.1.1 Gold-Katalyse

Bis vor ca. 15 Jahren hatte Gold nur eine geringe Bedeutung als Katalysator in der homogenen Katalyse, in den letzten Jahren ist jedoch ein sprunghafter Anstieg der Publikationen über dieses Thema zu verzeichnen.^[97] Inzwischen hat sich der Einsatz von Goldsalzen und -komplexen sogar zu einer der besten und leistungsfähigsten Methoden zur Aktivierung von C-C-Mehrfachbindungen - insbesondere von Alkinen - entwickelt. Die neuen Reaktionen werden immer öfter zur Erzeugung polycyclischer Strukturen in der Naturstoffsynthese eingesetzt.^[98]

Auch die Anwendung von Gold in der asymmetrischen Katalyse hat in den letzten Jahren eine rasante Entwicklung genommen.^[99] Die Entwicklung geeigneter Liganden für asymmetrische, durch kationische Goldkomplexe katalysierte, Reaktionen wird hierbei vor allem dadurch erschwert, dass das zu H^+ isolobale $[AuL]^+$ -Fragment eine lineare Koordination bevorzugt. Dadurch kommt es zu großen Abständen zwischen dem Chiralität-induzierenden Liganden und dem an das Gold koordinierenden Substrat.

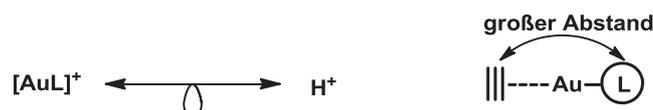
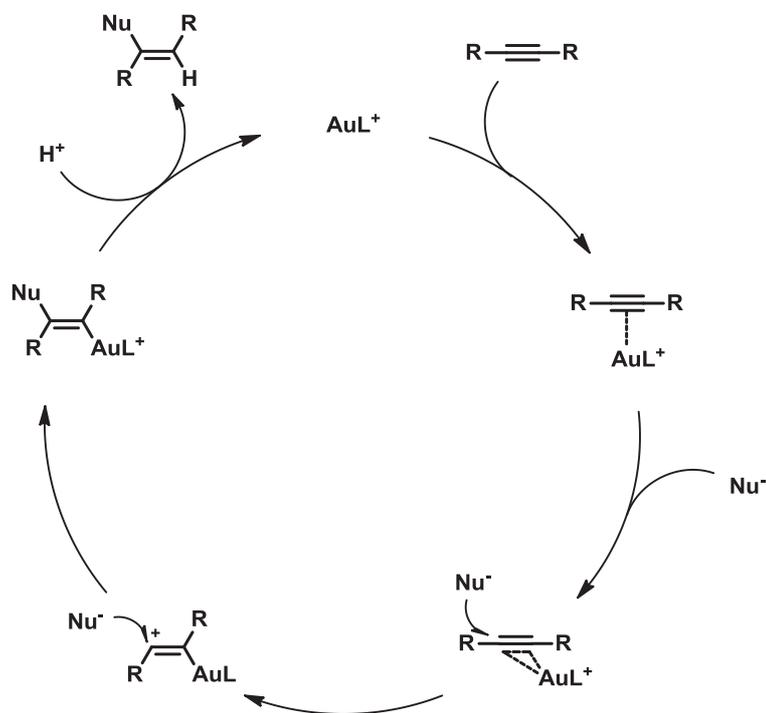


Abb. 24: Isolobalität von $[AuL]^+$ und H^+ sowie großer Abstand zwischen Ligand und Alkin.

Ein allgemeiner Mechanismus der Reaktion eines Alkins mit einem Nucleophil in Gegenwart eines Edelmetall-Katalysators wurde bereits 1998 von Fürstner *et. al* vorgeschlagen (Schema 34).^{[100],[101]} Gemäß diesem Vorschlag koordiniert die leicht polarisierbare Gold(I)-Spezies an das Alkin. In Gegenwart eines geeigneten Nucleophils kommt es dann zu einer Verschiebung („Slippage“) der Gold-Spezies in Richtung eines der Enden der Mehrfachbindung. Hat sich das Metall vollständig zu einer Seite der Mehrfachbindung verschoben, kann der erhaltene Komplex formal als Vinyl-Metall-Spezies oder als Metall-Carbenoid aufgefasst werden. Nach der Addition des Nucleophils

wird der katalytische Zyklus durch Protodeaurierung unter Freisetzung des kationischen Goldkomplexes vervollständigt.



Schema 34: Grundlegender Mechanismus der homogenen Goldkatalyse.^[101]

2.2 Aufgabenstellung

Ausgehend von den im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Fortschritten im Bereich der Alkinmetathese, sollten Untersuchungen zu den Einsatzmöglichkeiten der so erzeugten Alkine in goldkatalysierten Folgereaktionen durchgeführt werden. Hierbei sollten insbesondere die Möglichkeiten goldkatalysierter transannularer Reaktionen von makrocyclischen Alkinen, die durch eine ringschließende Alkinmetathese zugänglich sind, näher betrachtet werden. Als Zielstrukturen sollten so 1,6-überbrückte makrocyclische 2-Hydroxybenzoesäureester und 2,5-überbrückte makrocyclische 3-Carboxyfurane erzeugt werden.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Synthese makrocyclischer Benzoessäureester

Bei einer Vielzahl biologisch aktiver Naturstoffe handelt es sich um Makrolide, die auf einem 2-Hydroxybenzoessäureester basieren. Ausgewählte Beispiele sind Lasiodiplodin^[102], Resorcyclid^[103] und Salicylhalamid A^[104]. Neben verschiedensten Substitutionen am Makrocyclus enthalten diese oft eine weitere Hydroxy-Gruppe in der 4-Position der Benzoessäure.

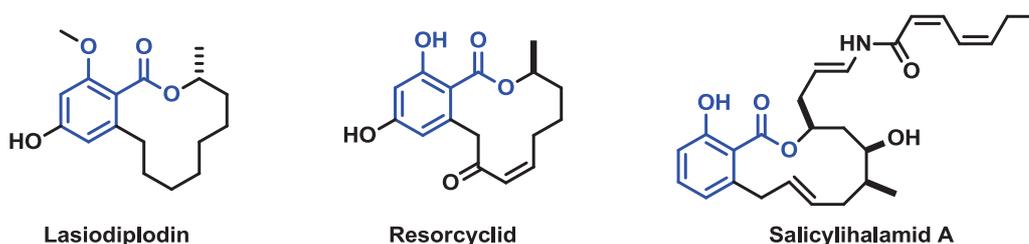
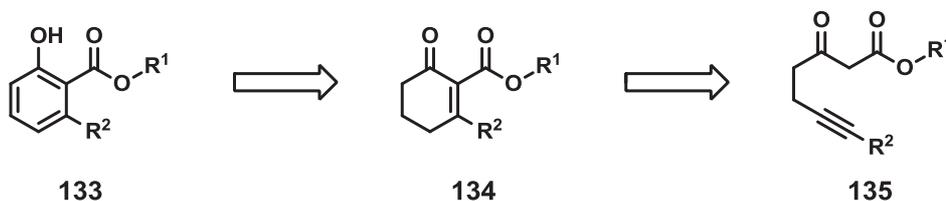


Abb. 25: Ausgewählte Naturstoffe mit 2-Hydroxybenzoessäureester-Motiv.

Bei der Totalsynthese dieser Naturstoffe wird die aromatische Untereinheit im Allgemeinen nicht synthetisiert, sondern als fertige Einheit eingeführt. Die Erzeugung des aromatischen Strukturmotives durch oxidative Aromatisierung eines durch Goldkatalyse generierten aliphatischen Sechsrings in einer späten Phase der Totalsynthese würde einen alternativen Zugang zu dieser wichtigen Klasse von Naturstoffen schaffen. Gemäß Schema 35 könnte ein solcher Zugang zur Klasse der 2-Hydroxybenzoessäureester über die oxidative Aromatisierung von 2-Carboxy-Cyclohexenonen (**134**) erfolgen.



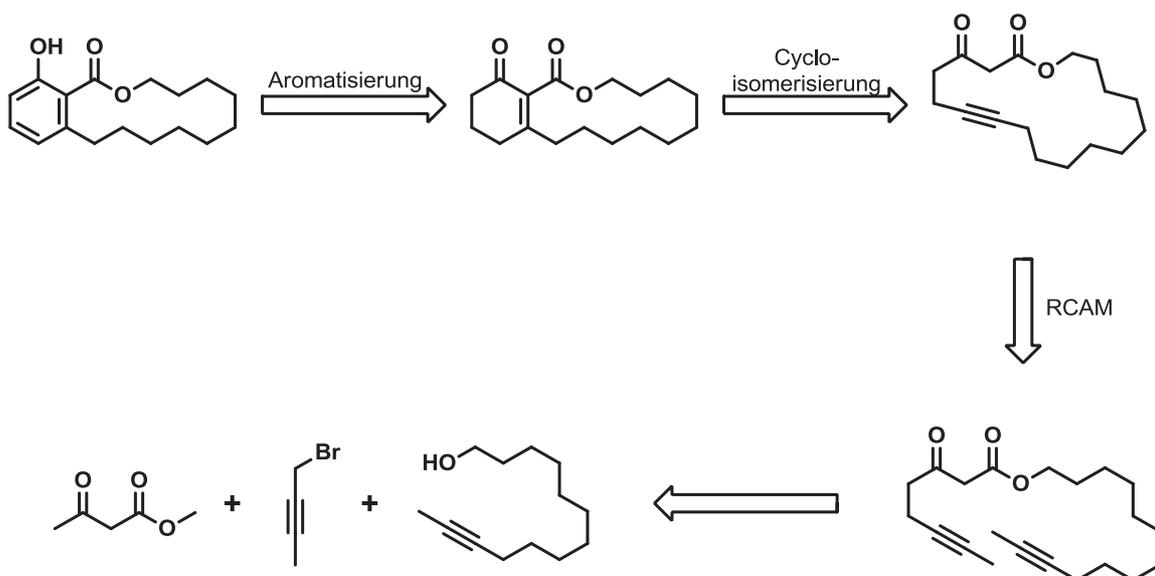
Schema 35: Retrosynthese von 2-Hydroxybenzoessäureestern des Typs **133**.

Es gibt eine ganze Reihe von Arbeiten zur Oxidation von Cyclohex-2-en-1-on zu Phenol.^{[105],[106]} Die Mehrzahl der beschriebenen Methoden funktioniert jedoch nur unter harschen Bedingungen, die für das Spätstadium von Naturstoffsynthesen ungeeignet sind. Mildere Methoden sind die Verwendung von DDQ^[107] oder hypervalenten Iod-Spezies^[108]. Auch aus dem Bereich der Steroidsynthese sind milde Verfahren zur Synthese von

Phenolen aus Cyclohexenonen bekannt.^[109] Die Anwendbarkeit dieser Methoden zur Synthese von 2-Hydroxybenzoesäureestern ist jedoch nicht ausreichend beschrieben und bedarf daher einer experimentellen Evaluation.

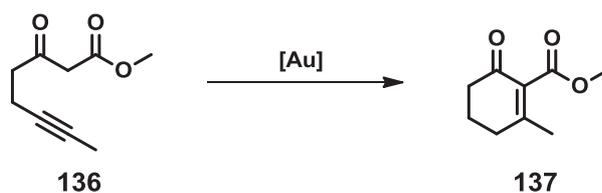
Methoden zur Synthese von 2-Carboxy-Cyclohexenonen des Typs **134** (Schema 35) aus entsprechenden β -Ketoestern des Typs **135** durch eine Conia-En-Reaktion wurden zwar bereits beschrieben, bedürfen jedoch aufgrund niedriger Ausbeuten und der Bildung von Produktgemischen einiger Optimierung.^{[110],[111]}

Zunächst sollte mittels ringschließender Alkinmetathese der entsprechende Makrocyclus dargestellt werden. Anschließend sollte aus diesem, durch eine Sequenz aus transannularer goldkatalysierter Addition eines intracyclischen β -Ketoesters an das Alkin und nachfolgender Oxidation, das aromatische Strukturmotiv generiert werden (Schema 36).



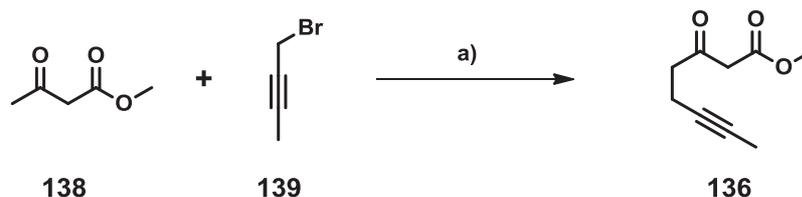
Schema 36: Synthesestrategie zur Darstellung des makrocyclischen Benzoesäureesters.

Um zunächst die intramolekulare goldkatalysierte Addition eines β -Ketoesters an ein Alkin genauer zu untersuchen, wurde Verbindung **136** als Modellsubstrat ausgewählt.



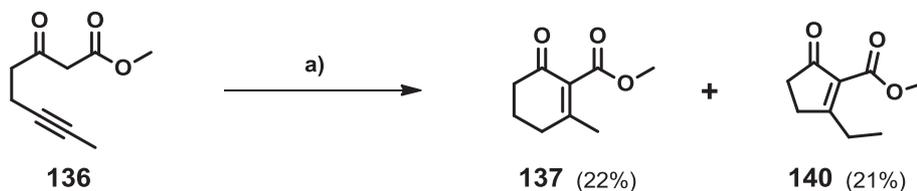
Schema 37: Modellreaktion zur Optimierung der Cycloisomerisierung.

Die Synthese von **136** erfolgte aus Methylacetoacetat (**138**) und 1-Brombut-2-in (**139**).^[112]



Schema 38: Synthese des Modellsubstrates **136**; a) 1. NaH + **138**, 0°C, THF, 30 min, 2. *n*-BuLi, 0°C, 15 min, 3. **139**, 0°C 15 min, 81%.

Die Cyclisierung von Substraten dieses Typs durch nucleophile Addition des β -Ketoesters an das Alkin, die einen Spezialfall der Conia-En-Reaktion darstellt, war zu Beginn dieser Arbeiten nur einmal in der Literatur beschrieben worden;^[110] verwendet wurde in diesem Fall ein Kupfer-Silber-Cokatalysator. Die erreichte Ausbeute des *endo*-Cyclisierungsproduktes lag trotz harscher Reaktionsbedingungen (95 °C, 24 h) bei nur 22%. Als wesentliches Nebenprodukt wurde die durch *exo*-Cyclisierung erhaltene Verbindung **140** angegeben (Schema 39). Während der Arbeiten an diesem Projekt folgte 2010 eine weitere Publikation der Arbeitsgruppe Li, in der mit ZnCl₂ als Katalysator und Ytterbium(III)-triflat als Promoter verbesserte Ausbeuten in vergleichbaren *endo*-Cyclisierungen erzielt wurden.^[111]

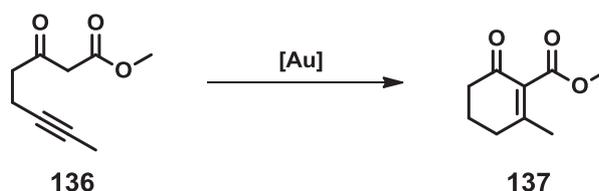


Schema 39: Conia-En-Cyclisierung von **136** mittels Kupfer-Silber-Cokatalysator nach *Li et al.*; a) (CuOTf)₂·C₆H₆, AgSbF₆, 1,2-Dichlorethan, 95 °C, 24 h.^[110]

Basierend auf den positiven Erfahrungen innerhalb des Arbeitskreises Fürstner mit der Aktivierung von Dreifachbindungen durch Gold(I)-Komplexe, sollten diese als Katalysatoren für die in Tab. 18 gezeigte Reaktion getestet werden. Aufgrund der einfachen Handhabbarkeit wurde [AuPPh₃]⁺[NTf₂]⁻ (**141**) als Katalysator ausgewählt. Dieser kann entweder *in situ* durch Reaktion von AuClPPh₃ und AgNTf₂ in Dichlormethan generiert, oder als isolierter Komplex^[113] eingesetzt werden.

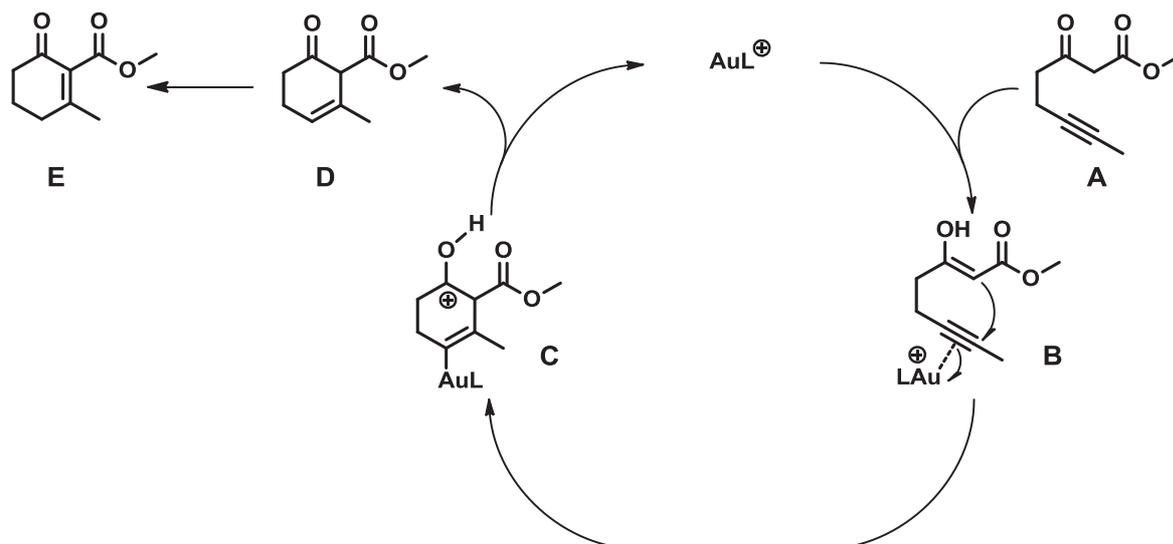
Bereits in den ersten Versuchen konnte so mit einer Katalysatorbeladung von 5 mol% Cyclohexenon **137** in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden. Tab. 18 zeigt die Ergebnisse der Umsetzung von Substrat **136** zu Produkt **137** bei Variation der Katalysatorbeladung, des Katalysatorsystems (isoliert oder *in situ* generiert), der Reaktionszeit und der Ansatzgröße.

Tab. 18: Optimierung der Gold(I)-katalysierten Cycloisomerisierung.



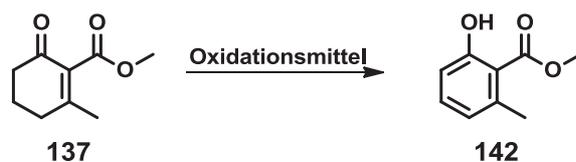
Katalysator	Kat.-Beladung [mol%]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute	
			[%]	[g]
AuClPPh ₃ + AgNTf ₂	5	15	> 99	0.05
AuClPPh ₃ + AgNTf ₂	1	6	91	0.76
AuClPPh ₃ + AgNTf ₂	2	15	97	2.45
AuClPPh ₃ + AgNTf ₂	2	5	89	2.25
[AuPPh ₃] ⁺ [NTf ₂] ⁻	2	15	97	0.61

In allen Versuchen wurde lediglich das *endo*-Produkt der Cyclisierung (**137**) isoliert. Schema 40 zeigt den vermuteten Mechanismus der Reaktion. Der Katalysezyklus beginnt mit der Koordination der kationischen Goldspezies an das Alkin des Substrates **A**, das hierdurch für einen nucleophilen Angriff des Enol-Kohlenstoffes aktiviert wird. Dieser verläuft parallel zu einer Verschiebung des kationischen Gold-Komplexes zu einem Ende des Alkins. Es bildet sich ein Komplex, der formal als Vinyl-Metall-Spezies aufgefasst werden kann (**C**). Der Zyklus wird durch eine Protodeaurierung vervollständigt, durch die der kationische Goldkomplex und das Cyclohexenon **D** freigesetzt werden. Während die Gold-Spezies in einen neuen katalytischen Kreislauf eintreten kann, isomerisiert Cyclohexenon **D** unter den gegebenen Bedingungen zu Cyclohexenon **E**.



Schema 40: Möglicher Mechanismus der Gold(I)-katalysierten Cycloisomerisierung.

Das so erhaltene Cyclohexenon **137** wurde im Folgenden als Modells substrat für die oxidative Aromatisierung zum 2-Hydroxybenzoat **142** genutzt (Tab. 19). Eine erste Literaturrecherche ergab, dass DDQ in siedendem Toluol das gängigste Oxidationsmittel für die Aromatisierung von Cyclohexenonen zu Phenolen ist. In einer entsprechenden Reaktion mit Cyclohexenon **137** wurde zwar vollständiger Umsatz erreicht, die isolierte Ausbeute lag jedoch bei nur 51%. Trotz umfangreicher Versuche konnten keine weiteren Nebenprodukte isoliert oder analytisch nachgewiesen werden. Wahrscheinlichste Erklärung ist eine Oligo- bzw. Polymerisierung des Substrates, was jedoch aufgrund des ebenfalls während der Reaktion ausfallenden Hydrochinons nicht bewiesen werden konnte. Auch eine Variation der Aufarbeitung brachte keine Verbesserung der Ausbeute. Daraufhin wurde ein umfangreiches Screening verschiedener Oxidationsmethoden bzw. -mittel durchgeführt. Neben verschiedenen Lösungsmitteln und Temperaturen wurde der Effekt einer vorherigen Enolisierung des Ketons mittels Silylchlorid untersucht. Tab. 19 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse.

Tab. 19: Optimierung der oxidativen Aromatisierung von **137**.

Oxidationsmittel	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
DDQ	Toluol, Rückfluss	51%
	Toluol, Mikrowelle, 140 °C	46%
	CH ₃ CN, TMSCl, -20 °C → Rückfluss ^a	≤ 75%
CrO ₃ /H ₂ SO ₄	Aceton, 0 °C → RT	-
HIO ₃	DMSO, Cyclohexen, 80 °C	Spuren
IBX	DMSO, 85 °C	-
Chloranil	Toluol, TMSCl, RT → Rückfluss	Spuren
	CH ₃ CN, TMSCl, RT → Rückfluss	-
MnO ₂	Toluol, RT → Rückfluss	Spuren
	CH ₂ Cl ₂ , RT	-
	Toluol, TMSCl, RT → Rückfluss	Spuren
	CH ₂ Cl ₂ , TMSCl, RT	-
	Toluol, TMSCl, NEt ₃ , RT → Rückfluss	-
	CH ₂ Cl ₂ , TMSCl, NEt ₃ , RT → Rückfluss	-
Pd(OAc) ₂	CH ₂ Cl ₂ , Mikrowelle, 105 °C	Spuren
	CH ₃ CN, TMSCl, Rückfluss	Spuren
O ₂	DMSO, Pd(TFA) ₂ , 2-DMAP, <i>p</i> -TsOH	80%

^a Diverse Stöchiometrien und Bedingungen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass zwei Varianten der oxidativen Aromatisierung des Modellsubstrates **137** mit zufriedenstellenden Ausbeuten entwickelt werden konnten. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von DDQ bei vorheriger Enolisierung des Ketons und strikter Temperaturkontrolle. Das Cyclohexenon **137** wird hierzu in Acetonitril

zunächst bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit TMSCl versetzt, bevor DDQ zugegeben wird. Das Gemisch wird dann sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt und insgesamt 15 h gerührt, bevor es für 6 h auf $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt wird. Diese Reaktionsbedingungen sind das Ergebnis einer ausgiebigen Optimierung, abweichende Reaktionszeiten oder -temperaturen führten in den meisten Fällen zu signifikant schlechteren Ausbeuten. Die zweite Möglichkeit zur oxidativen Aromatisierung von **137** ist die Oxidation mittels elementarem Sauerstoff in Gegenwart eines Palladium-Katalysators. Die Reaktion wird bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in DMSO unter einer Sauerstoffatmosphäre in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{Pd}(\text{TFA})_2$, 2-(Dimethylamino)pyridin sowie *p*-Toluolsulfonsäure durchgeführt. Die Entwicklung dieser Methode wurde erst kurz vor Abschluss der experimentellen Arbeiten dieses Projektes durch Stahl *et al.* veröffentlicht.^[114] Daher wurden im Wesentlichen die publizierten Reaktionsparameter verwendet. Lediglich die Konzentration der Lösung wurde entsprechend der Löslichkeit der eingesetzten Substrate angepasst und die Katalysatorbeladung deutlich erhöht, da bei Einsatz der beschriebenen Katalysatorbeladung selbst nach 24 h kein vollständiger Umsatz beobachtet wurde. Bei Verwendung einer höheren Katalysatorbeladung (25 mol% Pd) konnten jedoch vollständiger Umsatz und eine gute Ausbeute bei der Aromatisierung von **137** erzielt werden, wodurch die grundsätzliche Anwendbarkeit der Methode illustriert werden konnte. Durch weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen ließe sich sicherlich eine Verringerung der notwendigen Katalysatorbeladung bei gleichbleibend guter Ausbeute erreichen.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, inwieweit eine Variation des Esters oder der Substitution des Alkins Einfluss auf den Verlauf und die Ausbeute der Reaktion haben. Hierzu wurden die in Abb. 26 gezeigten Substrate verwendet.

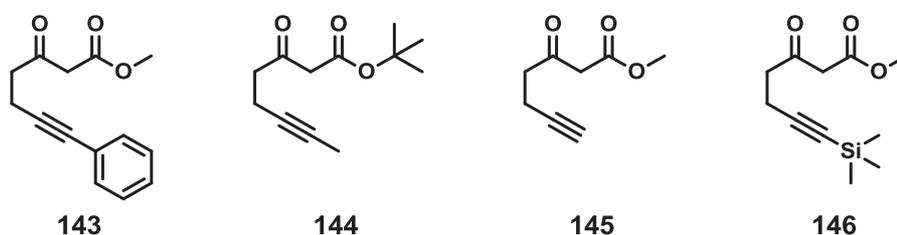
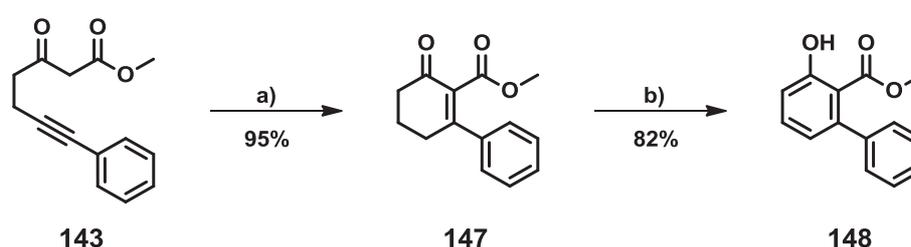


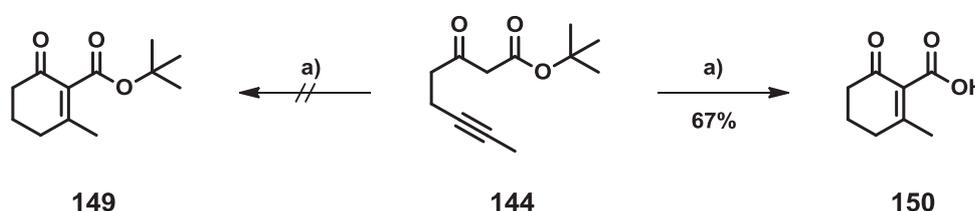
Abb. 26: Weitere Substrate für die goldkatalysierte Cycloisomerisierung.

Substrat **143**, bei dem im Vergleich zu **136** formal die Methylgruppe am Alkin durch eine Phenylgruppe substituiert wurde, zeigte den gleichen Reaktionsverlauf wie das Methylalkin. In einer 6-*endo*-Cyclisierung wurde, wie zu erwarten, Cyclohexenon **147** gebildet (Schema 41). Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich dabei als deutlich niedriger als bei der Cyclisierung von **136**, so dass 5 mol% Katalysator (AuClPPh₃ + AgNTf₂) notwendig waren, um innerhalb von 15 h vollständigen Umsatz und eine isolierte Ausbeute von 95% zu erhalten. Die anschließende Oxidation des Produktes mittels DDQ/TMSCl unter den oben beschriebenen optimierten Bedingungen lieferte 2-Hydroxy-6-phenylbenzoesäuremethylester (**148**) in guter Ausbeute.



Schema 41: Cycloisomerisierung mit anschließender oxidativer Aromatisierung; a) AuClPPh₃ (5 mol%), AgNTf₂ (5 mol%), CH₂Cl₂, RT; b) DDQ, TMSCl, CH₃CN, -20 °C → Rückfluss.

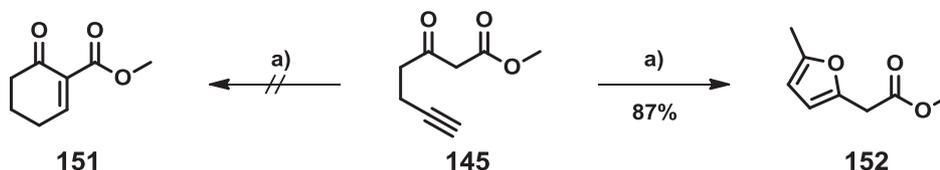
Substrat **144**, bei dem im Vergleich zu **136** der Methyl-ester durch einen *tert*-Butylester ersetzt wurde, zeigte neben der erwarteten 6-*endo*-Cyclisierung außerdem eine Hydrolyse des Esters. So wurde statt der erwarteten Bildung von Ester **149** das analoge Säurederivat **150** erhalten (Schema 42). Diese Tendenz sterisch anspruchsvoller Ester, in Gegenwart von Lewisäuren zur Hydrolyse zu neigen, ist bekannt^[115] und kann als substrat-spezifisches Verhalten betrachtet werden.



Schema 42: Cycloisomerisierung von **144** unter Abspaltung der *tert*-Butyl-Gruppe; a) AuClPPh₃ (2 mol%), AgNTf₂ (2 mol%), CH₂Cl₂, RT.

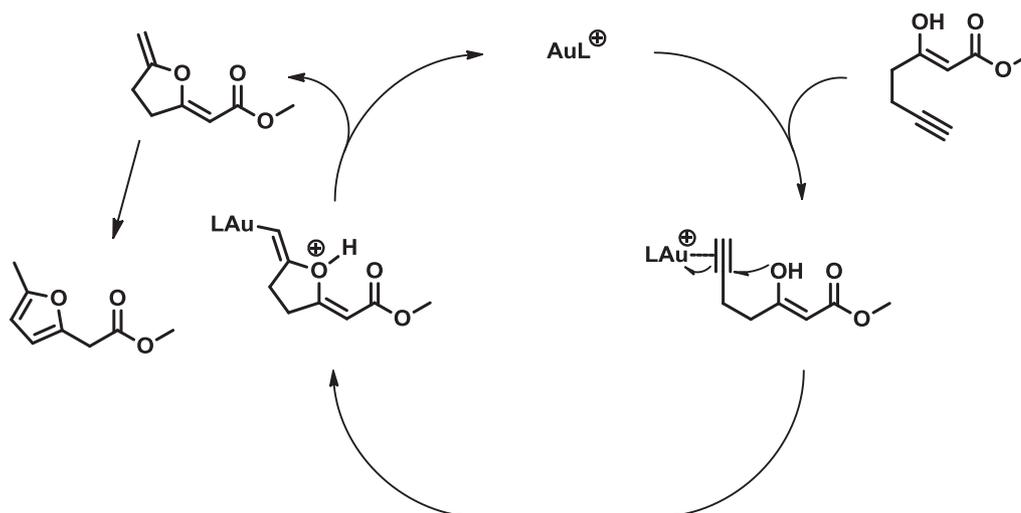
Die Substrate **145** und **146**, bei denen im Vergleich zu **136** formal die Methylgruppe am Alkin durch ein Proton (**145**) bzw. durch eine TMS-Gruppe (**146**) substituiert wurde, zeigten hingegen einen völlig anderen Reaktionsverlauf (Schemata 43 und 45).

Beim Einsatz von 5 mol% Katalysator ($\text{AuClPPh}_3 + \text{AgNTf}_2$) wurde mit Substrat **145** innerhalb von 16 h vollständiger Umsatz erreicht. Das isolierte Produkt erwies sich jedoch, entgegen den ursprünglichen Erwartungen, nicht als Cyclohexenon **151**, sondern als Furan **152**.



Schema 43: Cycloisomerisierung von **145**; a) AuClPPh_3 (5 mol%), AgNTf_2 (5 mol%), CH_2Cl_2 , RT.

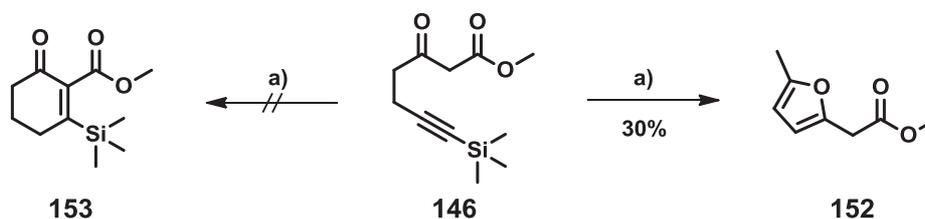
Statt einer 6-*endo*-Cyclisierung des α -Kohlenstoffs des β -Ketoesters mit dem Alkin hatte also eine 5-*exo*-Cyclisierung des Carbonylsauerstoffes mit dem Alkin, gefolgt von einem Protonenshift, stattgefunden (Schema 44).



Schema 44: Postulierter Mechanismus der Furanbildung.

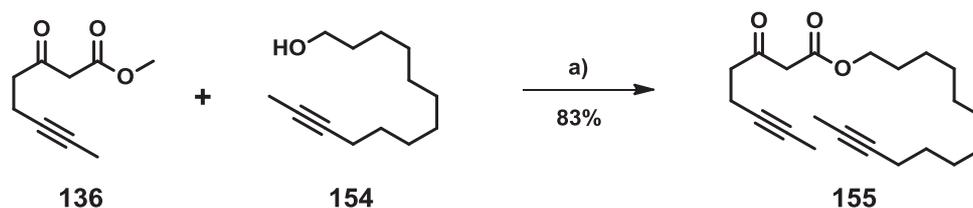
Ein ähnliches Resultat wurde beim Einsatz des TMS-geschützten Substrates **146** erhalten. Hier wurde ebenfalls das Furan **152** als einziges Reaktionsprodukt isoliert. Es ist zu vermuten, dass die hiermit zwangsläufig einhergehende Abspaltung der TMS-Gruppe bereits vor der Cyclisierung stattfindet, so dass zunächst das terminale Alkin **145** gebildet wird, welches dann zum Furan cyclisiert. Die Reaktion von **146** verläuft sehr langsam. Bei einer Katalysatorbeladung von 5 mol% ($\text{AuClPPh}_3 + \text{AgNTf}_2$) war selbst nach 6 Tagen kein vollständiger Umsatz zu beobachten, dieser konnte erst durch Zugabe weiterer

5 mol% Katalysator nach weiteren 24 h Rühren erreicht werden. Die isolierte Ausbeute lag dennoch lediglich bei 30%.



Schema 45: Cycloisomerisierung von **146**; a) AuClPPh₃ (10 mol%), AgNTf₂ (10 mol%), CH₂Cl₂, RT.

Abschließend wurde, anhand eines Modellsystems, die Eignung der entwickelten Reaktionsfolge von Cyclisierung und Oxidation zur Darstellung der für die Naturstoffsynthese interessanten makrocyclischen 2-Hydroxybenzoesäureester untersucht. Hierzu wurde zunächst das lineare Dialkin **155** durch Umesterung von 3-Oxo-6-Octinsäuremethylester (**136**) mit Tridec-11-in-1-ol (**154**) in Gegenwart von Cäsiumfluorid^[116] synthetisiert.

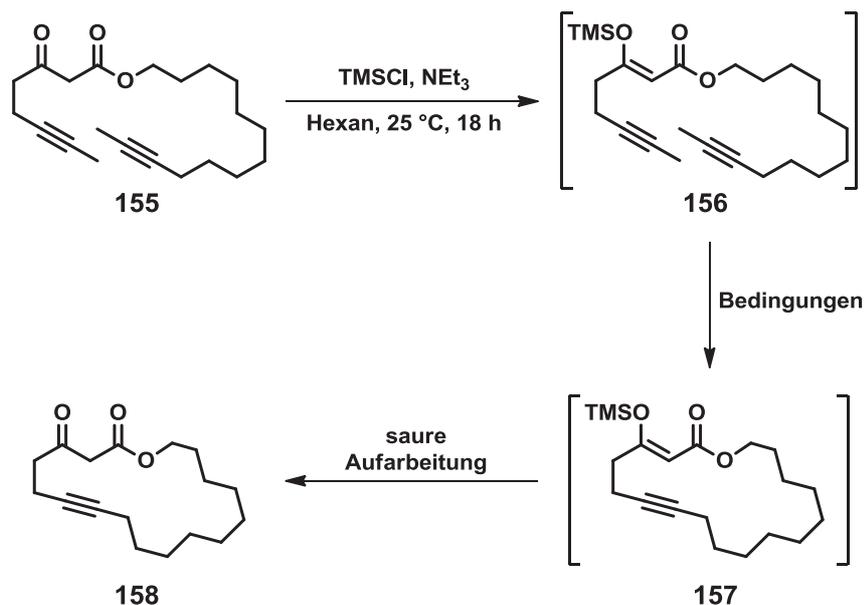


Schema 46: Synthese von Dialkin **155**; a) CsF (10 mol%), Toluol, Rückfluss, 18 h.

Die folgende ringschließende Alkinmetathese zur Darstellung des Cycloalkins **158** erfolgte in drei Teilschritten und bedurfte einiger Optimierungen. Als problematisch erwies sich, dass Dialkin **155** eine starke Tendenz zur Enolisierung aufweist, die zur Auswahl stehenden Alkinmetathesekatalysatoren jedoch alle empfindlich auf freie Alkohole reagieren und durch diese zersetzt werden (vgl. Abschnitt 1.3.1). Deshalb war es notwendig, die Ketofunktion des β -Ketoesters für die Alkinmetathese als Silylenolether zu schützen. Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen in der Alkinmetathese und der anschließenden leichten Entfernbareit wurde die TMS-Gruppe als Schutzgruppe gewählt.^[117] Um den experimentellen Aufwand möglichst gering zu halten, sollte die gesamte Sequenz aus Schützung, ringschließender Alkinmetathese und Entschützung ohne Isolierung und Reinigung der Intermediate erfolgen. Hierzu wurde das Dialkin **155** in Hexan in Gegenwart von Triethylamin mit TMSCl behandelt und die Lösung über Nacht

gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und unter den in Tab. 20 dargestellten Bedingungen die ringschließende Alkinmetathese durchgeführt. Saure Aufarbeitung lieferte Cycloalkin **158** unter optimierten Bedingungen in 90% Ausbeute über drei Stufen. Als optimale Bedingungen für die Alkinmetathese erwiesen sich eine Substratkonzentration von 0.002 mol/l in Gegenwart von 5 Å Molsieb bei 80 °C.

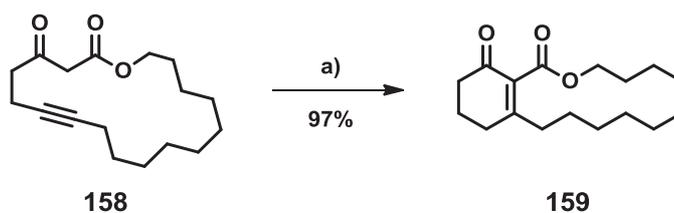
Tab. 20: Optimierung der dreistufigen ringschließenden Alkinmetathese.



Katalysator [mol%]	Zusatz	Bedingungen	Ausbeute ^a
 30	20 Ph ₃ SiOH	Toluol (0.02 mol/l), 80 °C, 18 h	37%
 108	5 5 Å Molsieb	Toluol (0.02 mol/l), RT→80 °C, 28 h	39% ^b
 108	10 5 Å Molsieb	Toluol (0.002 mol/l), 80 °C, 18 h	90%

^a Isolierte Ausbeute über drei Stufen. ^b Verunreinigt mit Ph₃SiOH, Ausbeute NMR-korrigiert.

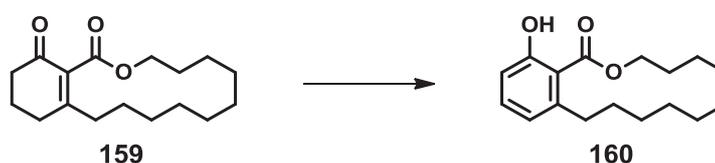
Die sich anschließende transannulare goldkatalysierte 6-*endo*-Cyclisierung des Cycloalkins **158** verlief in Gegenwart von 5 mol% Katalysator (AuClPPh₃ + AgNTf₂) problemlos in hervorragender Ausbeute von 97% in 16 h.



Schema 47: Cycloisomerisierung von Cycloalkin **158**; a) AuClPPh₃ (5 mol%), AgNTf₂ (5 mol%), CH₂Cl₂, RT.

Die folgende Oxidation erwies sich dagegen als problematisch. Unter optimierten Bedingungen (Tab. 21) konnte jedoch eine Ausbeute von 48% isoliert werden.

Tab. 21: Optimierung der oxidativen Aromatisierung von **159**.



Oxidationsmittel	Reaktionsbedingungen	Ausbeute ^a
DDQ	Toluol, Rückfluss	32%
DDQ	CH ₃ CN, TMSCl, -20 °C → Rückfluss (diverse Stöchiometrien und Bedingungen)	48% (67% brsm) ^b
O ₂	DMSO, Pd(TFA) ₂ , 2-DMAP, <i>p</i> -TsOH	43%

^a Isolierte Ausbeuten. ^b Es wurden 28% Startmaterial **159** zurückgewonnen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass eine Methodik zur Darstellung substituierter Cyclohexanone durch Gold(I)-Katalyse entwickelt werden konnte, durch die unter einfachen und sehr milden Reaktionsbedingungen bei nur geringer Katalysatorbeladung hervorragende Ausbeuten der jeweiligen Zielprodukte erzielt werden konnten. Hervorzuheben ist besonders die Möglichkeit transannularer Cyclisierungsreaktionen von makrocyclischen Alkinen, die in hervorragender Ausbeute zu einem Bicyclus führt. Die anschließende oxidative Aromatisierung zu 2-Hydroxybenzoaten konnte ebenfalls optimiert werden und kann nun nach zwei verschiedenen Methoden mit im Allgemeinen zufriedenstellenden Ausbeuten durchgeführt werden. Die entwickelte Methodik weist damit interessante Ansätze für den Einsatz in der Totalsynthese von Naturstoffen mit 2-Hydroxybenzoat-Einheit auf.

2.3.2 Synthese makrocyclischer Furane

Furane sind Bestandteil vieler biologisch aktiver Naturstoffe. Eine Reihe strukturell und biologisch interessanter Naturstoffe enthält eine, in einen 12- oder 14-gliedrigen Makrocyclus eingebettete, 3-Carboxy-2,5-überbrückte Furan-Einheit. Zu diesen Stoffen, die als Furanocembrane und Pseudopterolide klassifiziert werden, gehören u.a. die in Abb. 27 dargestellten, für die jeweilige Verbindungsklasse repräsentativen, Naturstoffe.^[118]

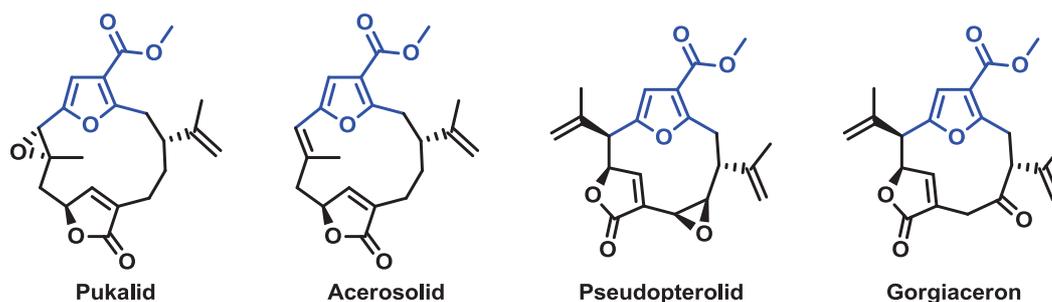
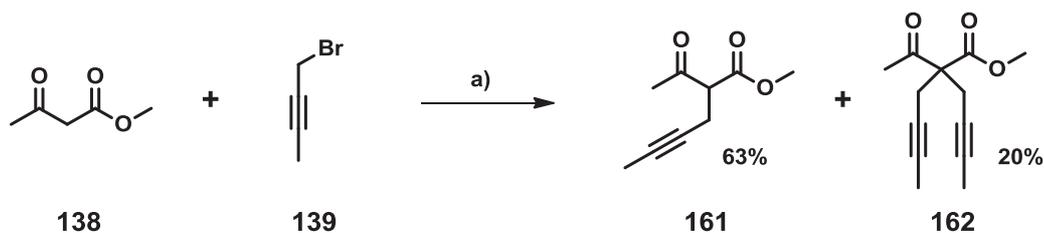


Abb. 27: Repräsentative Beispiele für Furanocembrane und Pseudopterolide.

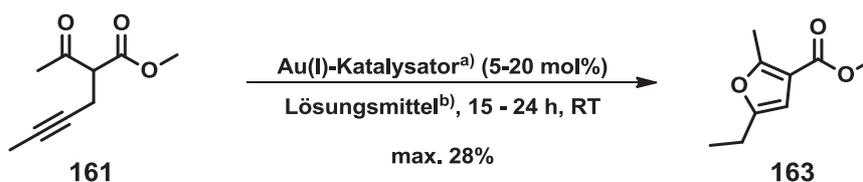
Die Synthese einer Furaneinheit,^{[119],[30]} insbesondere auch einer 3-Carboxy-2,5-alkyl Furan-Einheit,^[120] durch Reaktion eines Ketons mit einem Alkin wurden bereits mehrfach beschrieben. Auch zur Synthese 3-Carboxy-2,5-überbrückter makrocyclischer Furane durch transannulare Reaktion eines Alkins mit einer Keto-Funktion gab es bereits erste Untersuchungen.^[118] Dennoch birgt die Reaktion als Folgereaktion einer ringschließenden Alkinmetathese ein nicht zu unterschätzendes synthetisches Potential und sollte daher im Rahmen der Suche nach synthetisch interessanten goldkatalysierten Reaktionen von Alkinen näher untersucht werden.

Um zunächst die Reaktionsbedingungen für die geplante Cycloisomerisierung zu optimieren, wurde 2-Acetyl-4-hexinsäuremethylester (**161**) als Modellsubstrat herangezogen. Die Synthese von **161** erfolgte gemäß Schema 48 durch Alkylierung von Methylacetoacetat (**138**) mit 1-Brom-2-butin (**139**). Neben 2-Acetyl-4-hexinsäuremethylester (**161**) wurde als Nebenprodukt auch die doppelt alkylierte Verbindung **162** isoliert.



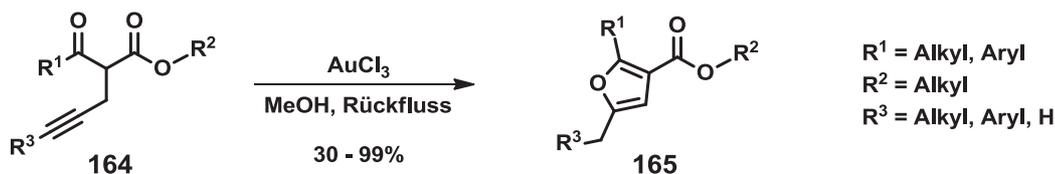
Schema 48: Synthese des Modellsubstrates **161** mit **162** als Nebenprodukt; a) 1. NaH + **138**, 0 °C, THF, 30 min, 2. **139**, RT 16 h, 63%.

Versuche, die Cycloisomerisierung von **161** durch verschiedene kationische Gold(I)-Komplexe zu katalysieren, lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse (Schema 49). Als kationische Goldkomplexe wurden hierbei Ph_3PAu^+ sowie $(\text{ArO})_3\text{PAu}^+$ (Ar = 2,4-Bis(*tert*-butyl)phenyl) eingesetzt, als Anionen wurden NTf_2^- und BF_4^- getestet. Untersuchte Lösungsmittel waren Dichlormethan, Toluol, Diethylether, Pentan und THF. In allen untersuchten Fällen wurden Produktgemische erhalten, die beste isolierte Ausbeute von Furan **163** lag bei nur 28%.



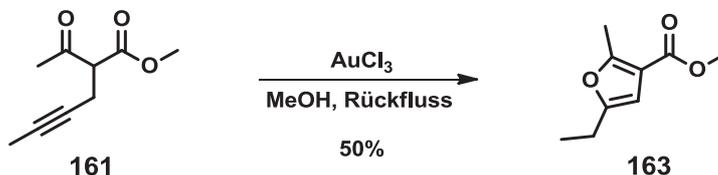
Schema 49: Versuche zur Cycloisomerisierung von **161** mit Au(I)-Katalysatoren; a) Untersuchte Katalysatorsysteme: $\text{Ph}_3\text{PAuCl}/\text{AgNTf}_2$, $\text{Ph}_3\text{PAuCl}/\text{AgBF}_4$, $\text{Ar}_3\text{PAuCl}/\text{AgNTf}_2$ (Ar = 2,4-Bis(*tert*-butyl)phenyl), $\text{Ph}_3\text{PAuNTf}_2$; b) Untersuchte Lösungsmittel: Toluol, Et_2O , Pentan, CH_2Cl_2 , THF.

Während der Studien mit Gold(I)-Verbindungen erschien eine von Moran *et al.* veröffentlichte Studie, in der die Verwendung von AuCl_3 in siedendem Methanol zur Cycloisomerisierung von β -Alkynyl- β -Ketoestern des Typs **164** zu Furanen des Typs **165** beschrieben wird.^[121] Die beschriebenen isolierten Ausbeuten liegen im Bereich von 30 - 99%.

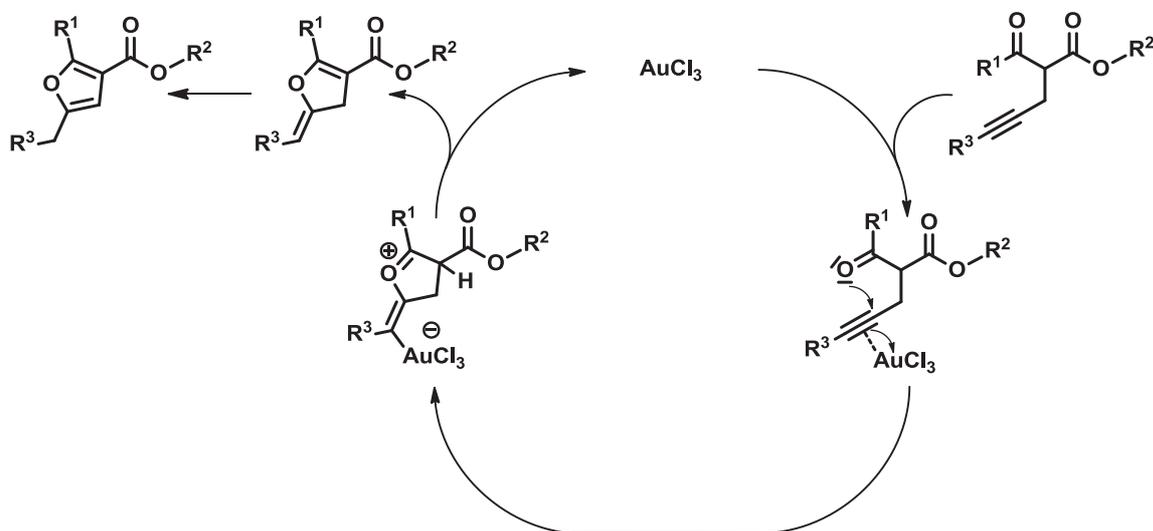


Schema 50: Studien zur Au(III)-Katalysierten Cycloisomerisierung von β -Alkynyl- β -Ketoestern des Typs **164** nach Moran *et al.*^[121]

Die Anwendung der beschriebenen Bedingungen auf Substrat **161** führten bereits im ersten Versuch zu einer Ausbeute von 50% des Furans **163** (Schema 51). Der von Moran *et al.* postulierte Mechanismus der Cycloisomerisierung ist in Schema 52 wiedergegeben.



Schema 51: Cycloisomerisierung des β -Alkynyl- β -Ketoesters **161** mit AuCl_3 .



Schema 52: Durch Moran *et al.* postulierter Mechanismus der Cycloisomerisierung von **161**.^[121]

Da die Synthese von Furan **163** nur dem prinzipiellen Nachweis der Durchführbarkeit der Reaktion diene, das eigentliche Ziel jedoch die Anwendung der Reaktion auf ein makrocyclisches Alkin war, wurde keine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen an Substrat **161** vorgenommen.

Als Modellverbindung für die Erprobung der Reaktion in der transannularen Cycloisomerisierung eines makrocyclischen Alkins wurde Furan **166** ausgewählt, da dessen Ringgröße der einiger interessanter Naturstoffe wie Pukalid oder Acerosolid (Abb. 28) gleicht.

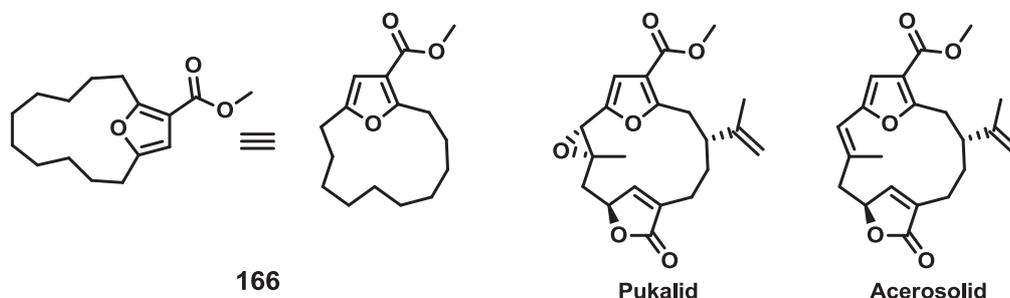
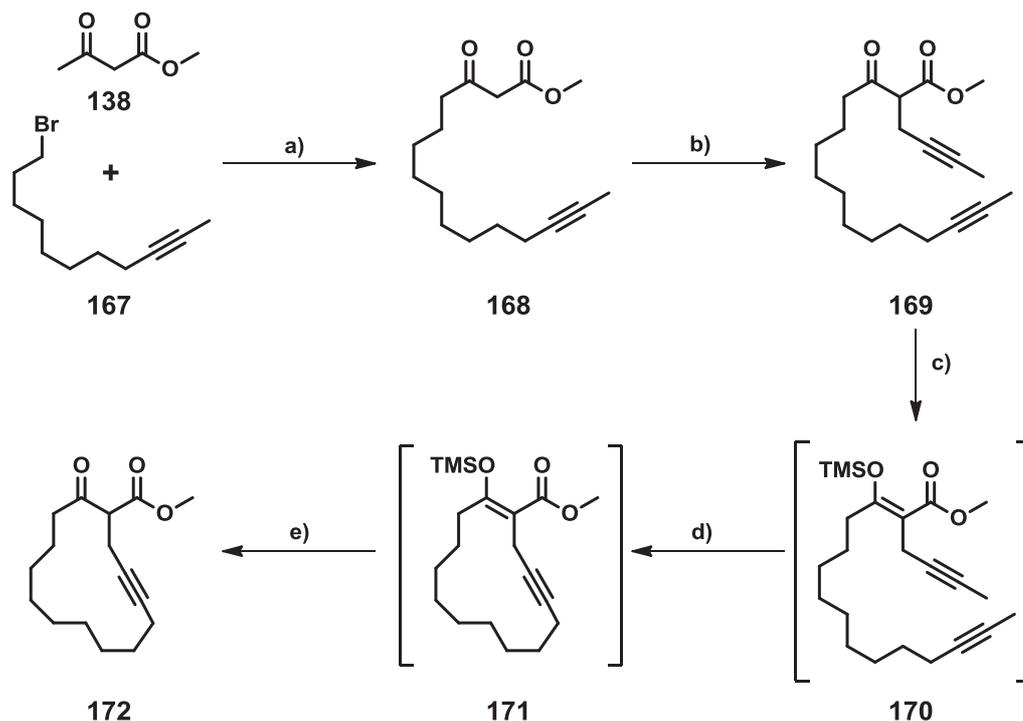


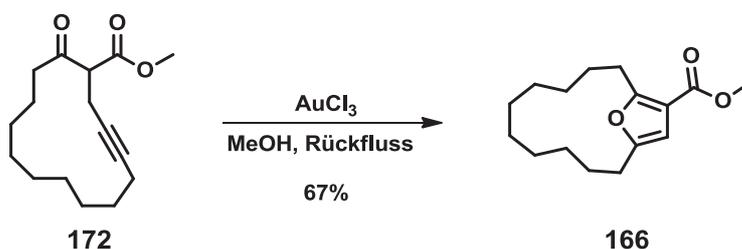
Abb. 28: Furan **166**, sowie die strukturell ähnlichen Naturstoffe Pukalid und Acerosolid.

Die Synthese des als Startmaterial der Cycloisomerisierung dienenden Cycloalkins **172** erfolgte gemäß Schema 53 in drei Stufen. Nach der zweifachen Alkylierung von Methylacetoacetat wurde die ringschließende Alkinmetathese durchgeführt. Aufgrund der in Abschnitt 2.3.1 (S. 81) beschriebenen Erfahrungen mit der Zersetzung des Alkinmetathesekatalysators durch Enolisierung des β -Ketoesters wurde auch in diesem Fall das Enol vor der Alkinmetathese TMS-geschützt. Die Reaktionsfolge aus Schützung, ringschließender Alkinmetathese und Entschützung wurde ohne Isolierung der Zwischenprodukte, wie in Abschnitt 2.3.1 (S. 81) beschrieben, durchgeführt. Die isolierte Ausbeute über die drei Stufen betrug 66%. Dialkin **169** und Cycloalkin **172** waren säulenchromatographisch schwer trennbar, daher musste besonders auf vollständigen Umsatz der Reaktion geachtet werden.



Schema 53: Synthese des Cycloalkins **172**; a) 1. NaH + **138**, 0°C , THF, 30 min, 2. $n\text{-BuLi}$, 0°C , 15 min, 3. **167**, RT 16 h, 53%; b) 1. NaH + **167**, 0°C , THF, 1 h, 2. 1-Brom-2-butan (**139**), RT, 16 h, 64%; c) NEt_3 , TMSCl , Hexan, RT, 16 h; d) **108** (2 x 5 mol%), Toluol, Molsieb 5 \AA , 80°C , 16 h; e) HCl (1 mol/l), 66% über 3 Stufen.

Die Cycloisomerisierung des Cycloalkins **172** zum Furan **166** erfolgte in Gegenwart von 7 mol% AuCl_3 in siedendem Methanol innerhalb von 16 h mit einer isolierten Ausbeute von 67%.



Schema 54: Cycloisomerisierung des Cycloalkins **172** zu Furan **166** in Gegenwart von AuCl_3 .

Abschließend lässt sich festhalten, dass die grundsätzliche Anwendbarkeit der transannularen goldkatalysierten Cycloisomerisierung von entsprechenden Cycloalkinen demonstriert werden konnte. Auch wenn hierfür sicherlich weitere Optimierungen nötig sein werden, bietet die Reaktion dennoch großes Potential für den Einsatz in der Totalsynthese biologisch aktiver Naturstoffe.

3. Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Anwendung neuer Katalysatoren für die Alkinmetathese. Während die Olefinmetathese in den letzten Jahren einen gewaltigen Einfluss auf die synthetische organische Chemie und die Polymerchemie hatte, ist die Alkinmetathese eine weit weniger entwickelte und genutzte Methode.^[9] Dies erscheint zunächst erstaunlich, da die Methode grundsätzlich ein enormes synthetisches Potential für die organischen Synthese und die Polymerchemie aufweist. Haupthindernis für die breite Anwendung der Alkinmetathese ist die mangelnde Verfügbarkeit geeigneter Katalysatoren, die nicht nur eine hohe Aktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen, sondern auch einfach darstellbar und handhabbar sein sollten.

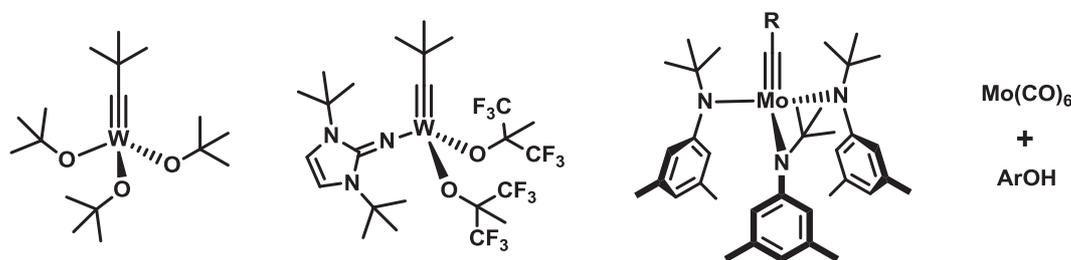
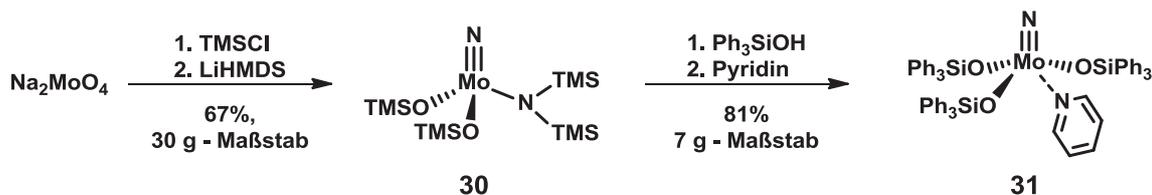


Abb. 29: Auswahl bekannter Katalysatoren für die Alkinmetathese.

Obwohl zu Beginn der Arbeiten an diesem Projekt eine Reihe von Alkinmetathesekatalysatoren bekannt war (Abb. 29), erfüllte keiner davon alle oben genannten Bedingungen in ausreichendem Maß, um eine breite Anwendung der Alkinmetathese zu ermöglichen.

Inspiziert durch Arbeiten von Johnson *et al.* über Nitril-Alkin-Metathesen mit Hilfe von Nitrido-Metall-Komplexen,^[52] wurden diese im Arbeitskreis Fürstner auf ihre Eignung als Alkinmetathese-Katalysatoren untersucht. Die leicht zugängliche Verbindung **30** (Schema 55) wurde als idealer Einstiegspunkt zur Synthese von Nitrido-Molybdän-Komplexen identifiziert. Durch ein Ligandenscreening wurde die *in situ*-Kombination von **30** mit Ph₃SiOH als aktives Katalysatorsystem erkannt und in einer Reihe anspruchsvoller Alkinmetathesen eingesetzt.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde zunächst die Synthese der Komplexe **30** und **31**, insbesondere im Hinblick auf ihre Skalierbarkeit, optimiert. So gelang es, ausgehend von billigen Natriummolybdat, Verbindung **30** in einer sicheren und leicht handhabbaren Eintopf-Reaktion im 30 g - Maßstab in guter Ausbeute darzustellen. In nur einer zusätzlichen Stufe konnte Komplex **31**, ebenfalls im Multi-Gramm-Maßstab, mit guter Ausbeute synthetisiert werden.



Schema 55: Optimierte Synthese der Komplexe **30** und **31**.

In weiteren Untersuchungen konnte die Eignung von Komplex **31** als Katalysator für die Alkinmetathese gezeigt werden. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Silanol- und des zusätzlichen Pyridin-Liganden, weist der Komplex zudem eine deutlich höhere Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit auf als **30**. Hierdurch ist es nicht nur möglich, den Komplex unter Luft auszuwiegen, sondern auch, bei leicht erhöhter Katalysatorbeladung, die Reaktion unter Luft, statt wie üblich unter einer Schutzgasatmosphäre, durchzuführen. Weiterhin weist der neu entwickelte Komplex eine hervorragende Toleranz gegenüber einer Vielzahl funktioneller Gruppen auf, mit denen andere Katalysatorsysteme oftmals nicht kompatibel sind. In Abhängigkeit vom Substrat konnte die Katalysatorbeladung in einigen Fällen auf 2 mol% abgesenkt werden. Die Mehrzahl der Reaktionen wurde jedoch mit einer Katalysatorbeladung von 20 mol% durchgeführt. Komplex **31** ist inzwischen auch kommerziell erhältlich.^[96]

Um die Möglichkeiten einer weiteren Optimierung des Katalysators zu untersuchen, wurden verschiedene substituierte Triphenylsilanole synthetisiert und auf ihre Eignung als Liganden in der Alkinmetathese mit Nitrido-Molybdän-Katalysatoren untersucht.^[122] Hierbei wurde insbesondere der Einfluss elektronenziehender bzw. -schiebender sowie sterisch anspruchsvoller Substituenten näher betrachtet (Abb. 30).

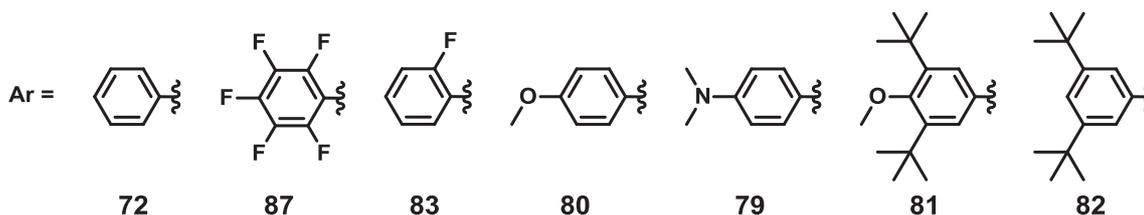
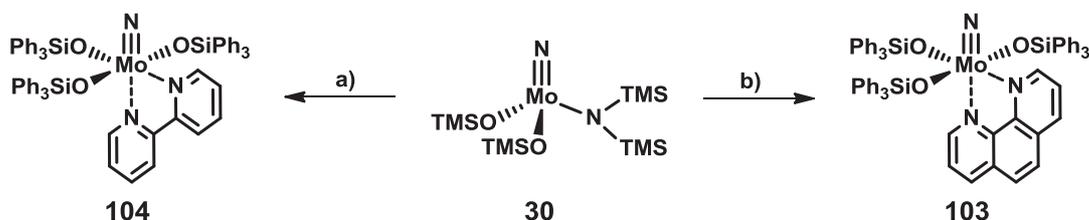


Abb. 30: Substituierte Triphenylsilanole des Typs Ar_3SiOH .

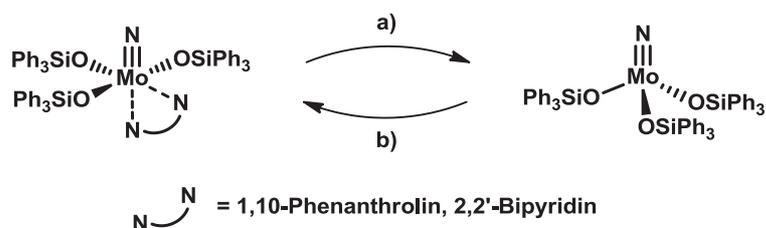
Die zu beobachtenden Effekte waren insgesamt eher gering, dennoch lässt sich sagen, dass elektronenziehende Substituenten tendenziell zu einer Erhöhung der Aktivität bei gleichzeitig abnehmender Stabilität des Katalysators führen. Insgesamt erwies sich unsubstituiertes Triphenylsilanol als hervorragender Kompromiss zwischen Aktivität und Stabilität des entsprechenden Komplexes.

Um eine noch höhere Stabilität der Nitrido-Molybdän-Komplexe gegenüber Luft und insbesondere Feuchtigkeit zu erreichen, wurde ein Screening verschiedener stabilisierender Liganden durchgeführt. Es zeigte sich, dass 1,10-Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridin die gestellten Anforderungen optimal erfüllen. Analog der Synthese von Komplex **31** wurden die Komplexe **103** bzw. **104** synthetisiert.



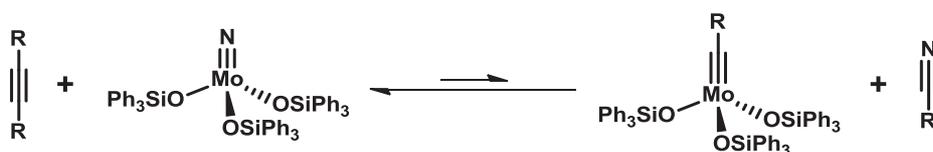
Scheme 56: Synthese der Komplexe **104** und **103**; a) Ph_3SiOH , Toluol, RT, 30 min, dann 2,2'-Bipyridin, RT, 30 min; b) Ph_3SiOH , Toluol, RT, 30 min, dann 1,10-Phenanthrolin, RT, 30 min.

Beide Komplexe konnten in guten Ausbeuten isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert werden. In weiteren Versuchen erwiesen sich **103** und **104** auch über längere Zeiträume als vollkommen luftstabil. So konnte bei Komplex **103** selbst nach mehr als einem Jahr an der Luft weder eine optische Veränderung noch eine Verringerung der Aktivität in der Metathese von 1-Phenyl-1-propin festgestellt werden. Die Entfernung des jeweiligen stabilisierenden Liganden und die damit einhergehende Wiederherstellung der katalytischen Aktivität gelang durch Erhitzen der Komplexe mit verschiedenen lewisaciden Metallsalzen (u.a. MnCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , CoCl_2 und CuCl_2). Aufgrund seines niedrigen Preises, seiner geringen Toxizität, der leichten Handhabbarkeit und insbesondere der vernachlässigbaren Hygroskopie wurde die Mehrzahl der Reaktionen in Gegenwart von MnCl_2 durchgeführt. Dieses kann ohne Reinigung in kommerzieller Qualität verwendet werden. Die Aktivierung des Präkatalysators erfolgt bei mindestens $80\text{ }^\circ\text{C}$ und kann sowohl im Vorfeld der Reaktion als auch in Gegenwart des Substrates durchgeführt werden.



Scheme 57: Aktivierung der Komplexe **103** und **104**; a) MnCl_2 , $80\text{ }^\circ\text{C}$; b) 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin.

Damit Nitrido-Komplexe als Katalysatoren für die Alkinmetathese fungieren können, ist zunächst ein Austausch der Nitrido-Einheit gegen eine Alkylidin-Einheit erforderlich. Es muss also ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen einer Molybdän-Nitrido- und einer Molybdän-Alkylidin-Spezies vorliegen. Experimente im NMR-Rohr zeigten, dass dieses Gleichgewicht unter den Bedingungen, bei denen die Alkinmetathesen üblicherweise durchgeführt wurden, weit auf der Seite der Nitrido-Spezies liegt. Nur sehr geringe Mengen der Alkylidin-Molybdän-Spezies müssen also für die gesamte katalytische Aktivität verantwortlich sein. Demnach müsste es sich bei der Molybdän-Alkylidin-Spezies um einen äußerst aktiven Katalysator für die Alkinmetathese handeln.



Schema 58: Gleichgewicht zwischen Nitrido- und Alkylidin-Spezies.

Die Synthese eines entsprechenden Molybdän-Alkylidin-Komplexes (**108**) erfolgte in einer parallelen Doktorarbeit durch Herrn M.Sc. Johannes Heppekausen, der auch die Übertragbarkeit der oben beschriebenen Stabilisierung durch bidentate Donorliganden auf Alkylidinkomplexe zeigen konnte (**110** und **111**).^{[58],[90]} Die weiteren Untersuchungen und Entwicklungen der Alkylidinkomplexe erfolgten in Zusammenarbeit mit Herrn Heppekausen.

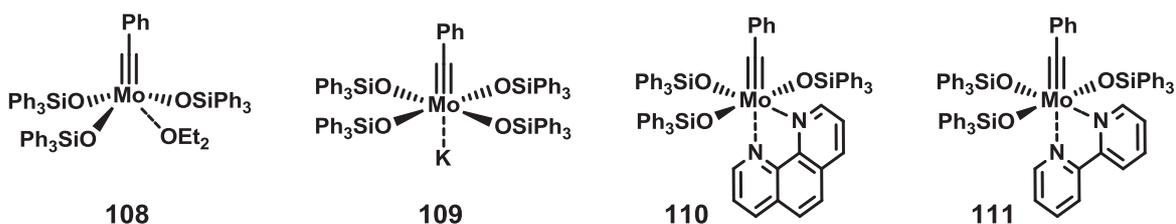


Abb. 31: In einer parallelen Doktorarbeit durch Herrn M.Sc. J. Heppekausen synthetisierte Alkylidinkomplexe.^{[58],[90]} Komplex **109** stellt die revidierte Struktur des ursprünglich als Komplex **108** identifizierten Alkylidinkomplexes dar.^[58]

Die Untersuchung der Selbstmetathese von 1-Phenyl-1-propin bei Raumtemperatur in Gegenwart von nur 1 mol% des Katalysators **108** demonstriert eindrucksvoll die enorme katalytische Aktivität dieses neu entwickelten Komplexes (Abb. 32, \blacklozenge). Bereits nach weniger als 30 min ist das Gleichgewicht der Reaktion bei ca. 50% Ausbeute erreicht. Bei Raumtemperatur kann jedoch das in der Reaktion entwickelte But-2-in nicht mehr aus der Lösung entweichen, so dass sich bereits frühzeitig bei ca. 50% Ausbeute ein Gleichgewicht einstellt. Durch den Zusatz von 5 Å Molsieb zum Reaktionsgemisch wurde dennoch - unter ansonsten identischen Bedingungen - bereits nach weniger als 5 min vollständiger Umsatz erreicht. Das Molsieb ist in der Lage, das But-2-in zu binden und so aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Der eindrucksvolle Effekt dieser praktikablen und breit anwendbaren Methode lässt sich Abb. 32 (\blacktriangle) erkennen. Zum Vergleich ist auch das Ergebnis bei Verwendung von 1 mol% des Schrock-Katalysators **1** unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen dargestellt (Abb. 32, \blacktriangle).

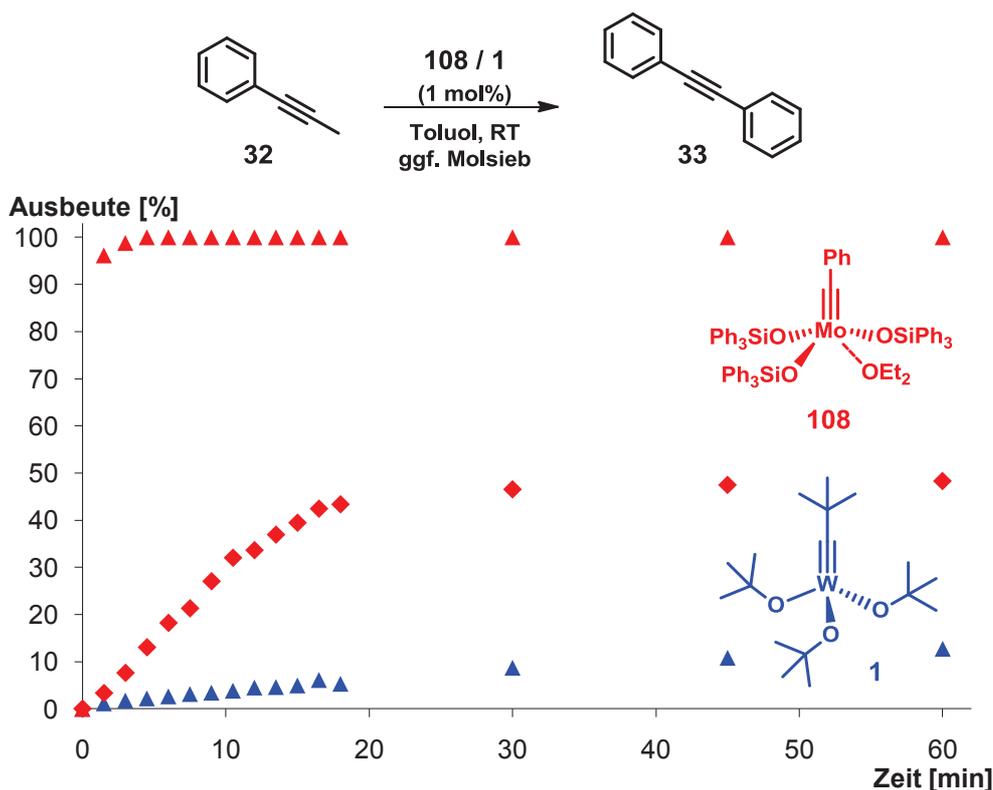
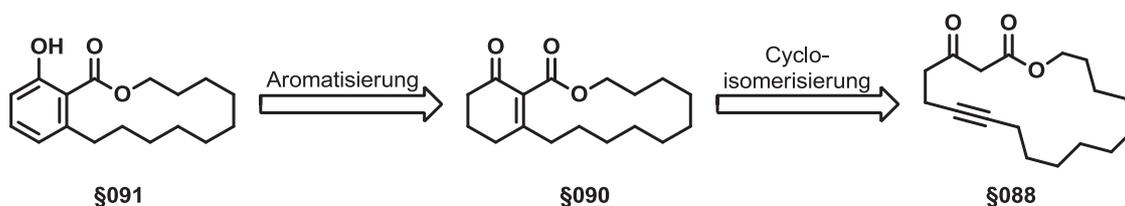


Abb. 32: Vergleich der Katalysatoren **108** und **1**. (\blacktriangle) Katalysator **108** mit Zusatz von 5 Å Molsieb; (\blacklozenge) Katalysator **108** ohne Molsieb; (\blacktriangle) Katalysator **1** mit Zusatz von 5 Å Molsieb.

Abschließend wurde die Toleranz der neu entwickelten Katalysatoren gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen getestet.^[122] Die Komplexe erwiesen sich hierbei als kompatibel mit einer Vielzahl verschiedenster Substrate, insbesondere auch mit solchen, die für die etablierten Katalysatorsysteme problematisch sind.

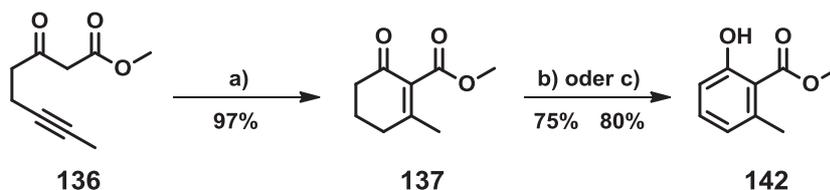
Insgesamt stellen die neuen Katalysatoren mit Triphenylsilanolat-Liganden ein überlegenes System zur Durchführung von Alkinmetathesen dar. Dies zeigt sich sowohl in ihrer Aktivität (vgl. Abb. 32) als auch in ihrer Kompatibilität mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen.

Die entwickelten Methoden ermöglichen einen eleganten Zugang zu makrocyclischen Alkinen mittels ringschließender Alkinmetathese. Auf dieser Basis sollten im zweiten Teil dieser Arbeit Untersuchungen zu goldkatalysierten Reaktionen von Alkinen durchgeführt werden. Als potentiell für die Naturstoffsynthese interessante Zielstrukturen wurden makrocyclische 2-Hydroxybenzoesäureester ausgewählt, die sich gemäß der in Schema 59 dargestellten Retrosynthese auf makrocyclische Alkine zurückführen lassen sollten. Der Aufbau der aromatischen Untereinheit erfolgt hierbei durch eine oxidative Aromatisierung eines Cyclohexenons, welches seinerseits durch eine goldkatalysierte Cycloisomerisierung eines Cycloalkins generiert wird.



Schema 59: Synthesestrategie zur Darstellung des mykrocyclischen Benzoesäureesters.

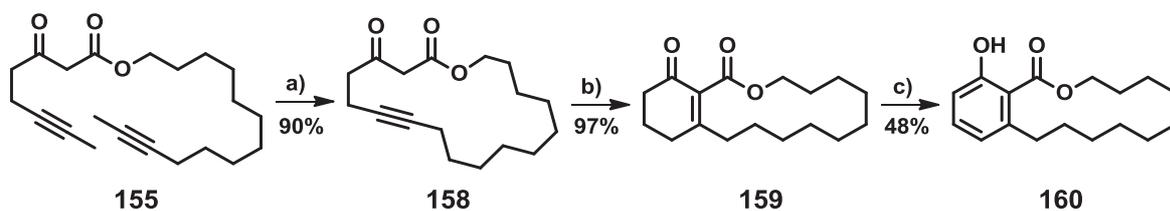
Die Bedingungen der Cycloisomerisierung und der oxidativen Aromatisierung wurden zunächst anhand von 3-Oxo-6-octinsäuremethylester (**136**) als Modellsubstrat optimiert. Der Einsatz von nur 2 mol% $[\text{AuPPh}_3]^+[\text{NTf}_2]^-$ als Katalysator erlaubte es, Cyclohexenon **137** in nahezu quantitativer Ausbeute nach 15 h bei Raumtemperatur zu isolieren.



Schema 60: Cycloisomerisierung und oxidative Aromatisierung des Modellsubstrates; a) CH_2Cl_2 , $[\text{AuPPh}_3]^+[\text{NTf}_2]^-$ (2 mol%), RT, 15 h; b) CH_3CN , TMSCl, DDQ, $-20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ Rückfluss, 24 h, 75%; c) DMSO, $\text{Pd}(\text{TFA})_2$, 2-DMAP, *p*-TsOH, O_2 , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 80%.

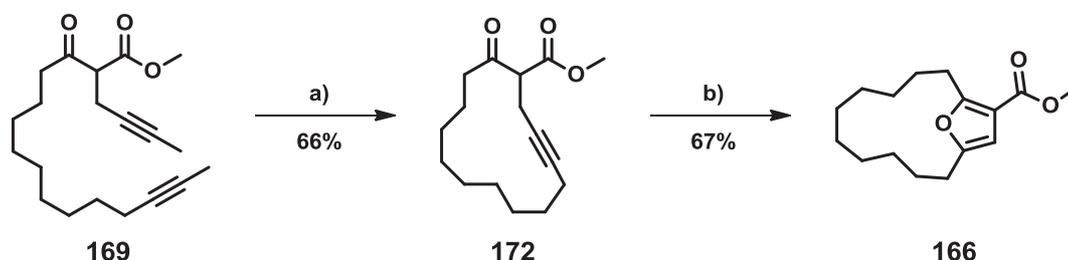
Nach umfangreichen Optimierungen konnte ein Verfahren entwickelt werden, mit dem die Aromatisierung des Modellsubstrates in einer Ausbeute von 75% durchgeführt werden konnte. Hierbei wird das Cyclohexenon zunächst in Gegenwart von TMSCl enolisiert, bevor es durch den Zusatz von DDQ, unter Einhaltung strikter Temperaturkontrolle, oxidativ aromatisiert wird. Eine während des Verlaufs dieser Optimierungsarbeiten erschienene Studie^[114] eröffnete zudem eine weitere Möglichkeit, die oxidative Aromatisierung durchzuführen. Dabei dient elementarer Sauerstoff in Gegenwart eines Palladiumkatalysators als Oxidationsmittel. Mit Hilfe dieser Methodik konnte die Ausbeute der Reaktion auf 80% gesteigert werden.

Die Anwendung der entwickelten und optimierten Methodik zur Synthese makrocyclischer 2-Hydroxybenzoesäureester erfolgte ausgehend von Cycloalkin **158**, welches durch eine vorangegangene ringschließende Alkinmetathese dargestellt worden war. Insbesondere in der ringschließenden Alkinmetathese und bei der transannularen goldkatalysierten Cycloisomerisierung konnten sehr gute Ausbeuten isoliert werden (Schema 61).



Schema 61: Ringschließende Alkinmetathese, Cycloisomerisierung und oxidative Aromatisierung; a) 1. Hexan, TMSCl, NEt_3 , RT, 18 h; 2. Toluol, **108** (10 mol%), 5 Å Molsieb, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 18 h; b) CH_2Cl_2 , $\text{Ph}_3\text{PAuCl}/\text{AgNTf}_2$ (5 mol%), RT, 15 h; c) CH_3CN , TMSCl, DDQ, $-20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow$ Rückfluss, 24 h.

Weiterhin wurden einige grundlegende Studien zur Synthese von makrocyclischen 3-Carboxyfuranen aus Cycloalkinen durchgeführt. Die Cycloisomerisierung des durch ringschließende Alkinmetathese dargestellten Cycloalkins **172** konnte hierbei mit AuCl_3 als Katalysator^[121] in 67% Ausbeute durchgeführt werden.



Schema 62: Ringschließende Alkinmetathese und Cycloisomerisierung; a) 1. Hexan, TMSCl , NEt_3 , RT, 18 h; 2. Toluol, **108** (10 mol%), 5 Å Molsieb, 80 °C, 18 h; b) MeOH, AuCl_3 (10 mol%), Rückfluss, 24 h.

Das auf diesem Weg erhaltene Furan **166** ist ein Modellsubstrat für eine Reihe biologisch aktiver Naturstoffe. Der beschriebene Syntheseweg ist demnach grundsätzlich für die Synthese makrocyclischer Furane geeignet und eröffnet somit einen interessanten Ansatz zur Totalsynthese solcher Naturstoffe.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Hinweise

4.1.1 Arbeitstechniken

Alle feuchtigkeits- und oxidationsempfindlichen Reaktionen wurden in sorgfältig ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurden Standard Schlenk-Techniken eingesetzt.

Die gesättigten wässrigen Lösungen von Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat und Ammoniumchlorid waren über Bodensatz gesättigt.

Lösungsmittel und organische Basen

Die verwendeten Lösungsmittel und organischen Basen wurden durch Destillation über folgenden Reagenzien getrocknet und unter Argonatmosphäre gelagert: N,N'-Dimethylformamid (Desmodur[®], Dibutylzinndilaurat); Methanol und Ethanol (Mg); Dichlormethan, Chloroform, Aceton, Acetonitril, Triethylamin, Diethylamin, Pyridin und Diisopropylamin (CaH₂); Diethylether, Tetrahydrofuran, Hexan, Pentan, Toluol und Benzol (Na/K).

Analytische und präparative Chromatographie

Die Reaktionskontrolle erfolgte auf Fertigfolien für Dünnschichtchromatographie (40 x 80 mm, Polygram[®] SIL G/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel). Die Detektion erfolgte unter UV-Licht (254 oder 366 nm) oder mittels Anfärbereagenzien. Säulenchromatographische Trennungen wurden bei leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie) mit Kieselgel (Merck, Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Porendurchmesser) als stationäre Phase durchgeführt. Die jeweils angegebenen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische wurden als mobile Phase verwendet.

4.1.2 Charakterisierungsmethoden

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an FT-NMR-Geräten der Firma Bruker im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen: DPX 300 bzw. AMX 300 (^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz), AMX 400 bzw. AV 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz). Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C sowie ^{29}Si) bzw. zu CFCl_3 (^{19}F , externer Standard) angegeben. Kopplungskonstanten (J) sind in Hertz (Hz) angegeben. Als Referenz wurden die entsprechenden Lösungsmittelsignale verwendet und auf die Tetramethylsilan-Skala umgerechnet: CDCl_3 : δ_{C} 77.0 ppm, δ_{H} 7.26 ppm; CD_2Cl_2 : δ_{C} 53.8 ppm, δ_{H} 5.32 ppm; $[\text{D}_8]$ -Toluol: δ_{C} 20.7 ppm, δ_{H} 2.09 ppm; $[\text{D}_6]$ -DMSO: δ_{C} 39.5 ppm, δ_{H} 2.50 ppm; C_6D_6 : δ_{C} 128.0 ppm, δ_{H} 7.16 ppm. Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, quint: Quintett, hex: hexett, sept: Septett, m: Multipllett, br: breit.

Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden mittels ATR (attenuated total reflection) auf einem Spectrum One (Perkin-Elmer) Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen. Die charakteristischen Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$) [cm^{-1}] angegeben.

Massenspektrometrie

Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte an einem Finnigan MAT 8200 (70 eV) oder an einem Finnigan MAT 8400 (70 eV) Spektrometer. ESI-Messungen wurden an einem Bruker ESQ 3000 Spektrometer durchgeführt. Alle Angaben beziehen sich auf atomare Masseneinheiten pro Elementarladung (m/z). Die Intensitäten sind relativ zum Basispeak in Prozent angegeben. Hochauflösende Massenspektren (HRMS) wurden an einem Finnigan MAT 95 Spektrometer (EI) oder einem Bruker APEX III FT-ICR-MS (7 Tesla Magnet, ESI) gemessen.

Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden in einer offenen Kapillare mit einer Büchi Schmelzpunktapparatur B-540 bestimmt und sind korrigiert.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium H. Kolbe in Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

Kristallstrukturanalysen

Die Kristallstrukturen wurden in der Kristallstrukturabteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter der Leitung von Prof. Dr. C. W. Lehmann angefertigt. Die Messungen erfolgten mittels eines Bruker-AXS KappaCCD-Diffraktometers.

Analytische Gaschromatographie

Zur Analyse der Reaktionsmischungen wurde die analytische Gaschromatographie an einem Hewlett Packard HP 6890-Gerät mit Detektor HP 5973 (GC/MS) eingesetzt.

4.1.3 Kommerzielle Ausgangsmaterialien

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden, soweit nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

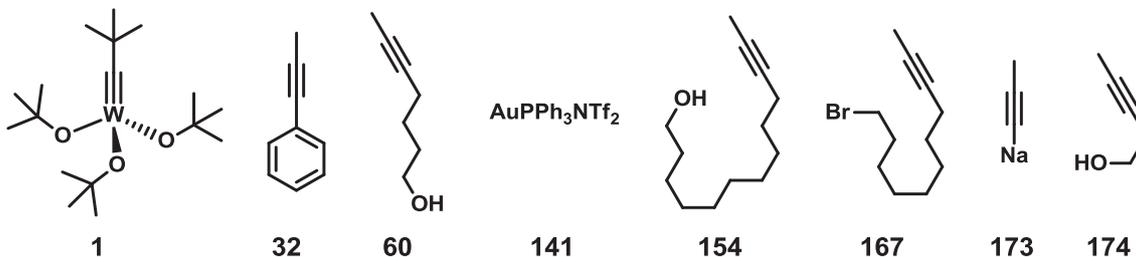
1,10-Phenanthrolin (Aldrich, $\geq 99\%$) und 2,2'-Bipyridin (Aldrich, $\geq 99\%$) wurden durch zweifache Sublimation unter Vakuum (10^{-3} mbar) gereinigt und getrocknet. Falls notwendig, erfolgte eine weitere Trocknung durch Lösen in Toluol, mehrstündiges Rühren über 3 Å Molsieb, Filtration und anschließendes Entfernen des Toluols vom Filtrat unter Vakuum (10^{-3} mbar).

Die eingesetzten Molsiebe wurden vor der Verwendung bei 280 °C (Sandbad) für 24 h unter Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet und unter einer Argon-Atmosphäre gelagert und gehandhabt.

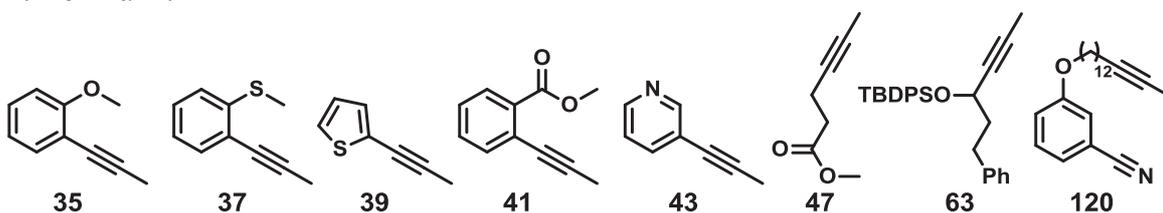
4.1.3 Arbeitskreisintern hergestellte Ausgangsmaterialien

Die folgenden Verbindungen wurden innerhalb des Arbeitskreises von den jeweils angegebenen Personen hergestellt:

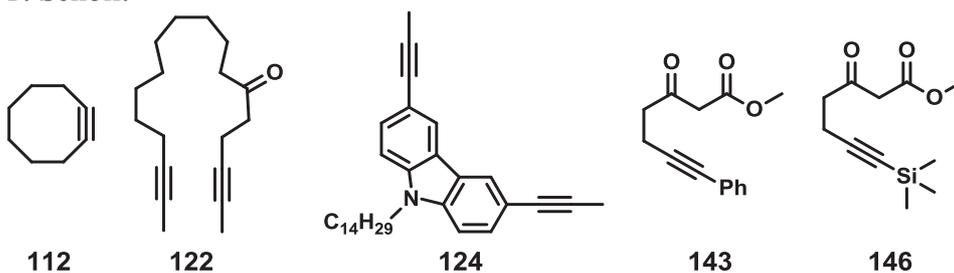
G. Seidel:



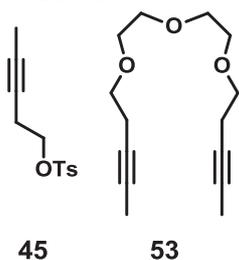
E. Heilmann:



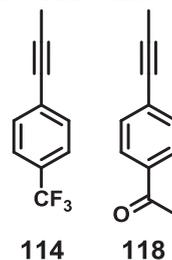
T. Scholl:



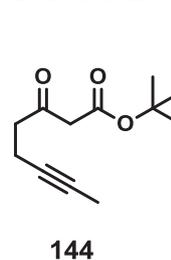
C. Mathes:



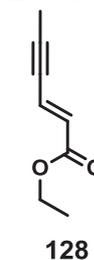
N. Kirschner:



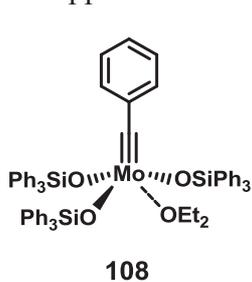
P. Persich:



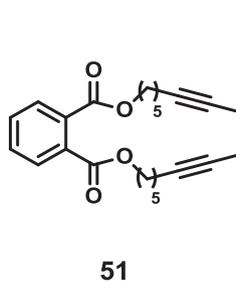
D. Clark:



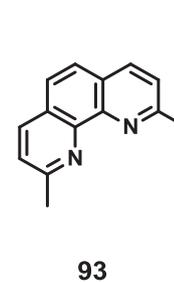
J. Heppekausen:



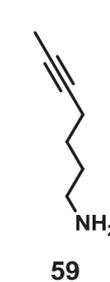
M. Bindl:



M. Alcarazo:



O. Guth:



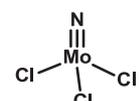
4.2 Neue Katalysatoren für die Alkinmetathese

4.2.1 Synthese der Molybdän-Komplexe

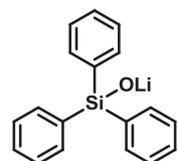
MoCl₄(CH₃CN)₂ (**23**)^[123]

Acetonitril (80 ml) wurde portionsweise über 20 min mit MoCl₅ (3.01 g, 11.0 mmol) versetzt, wobei sich das Gemisch leicht erwärmte. Es wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt, der Feststoff abfiltriert, intensiv mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. MoCl₄(CH₃CN)₂ (**23**) wurde als rot-brauner Feststoff isoliert (2.67 g, 76%) und ohne weitere Reinigung oder Analytik im nächsten Schritt eingesetzt.

Molybdän(VI)trichloronitrid (**24**)^[53]

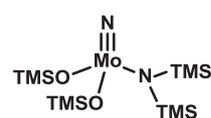
 Eine Suspension von MoCl₄(CH₃CN)₂ (**23**, 2.49 g, 7.70 mmol) in Acetonitril (125 ml) wurde mit NaN₃ (601 mg, 9.24 mmol) versetzt und 16 h bei 30 °C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und der Sublimation des verbliebenen braunen Feststoffs im dynamischen Vakuum (80-165 °C, 10⁻³ mbar) wurde Molybdän(VI)trichloronitrid (**24**) als rot-brauner Feststoff isoliert (1.0 g, 60%).

Lithiumtriphenylsilanolat (**29**)^[53]



Zu einer Lösung von Triphenylsilanol (5.53 g, 20.0 mmol) in Et₂O (100 ml) wurde bei -78 °C langsam *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 12.5 ml, 20.0 mmol) getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde weitere 30 min bei -78 °C gerührt und das Gemisch dann auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde Lithiumtriphenylsilanolat (**29**) als farbloser Feststoff erhalten (99%, 5.59 g).

Nitrido-Komplex **30**



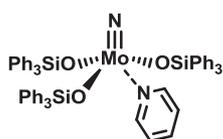
Zu einer Suspension von Na₂MoO₄ (20.6 g, 100 mmol) in DME (723 ml) wurde unter heftigem Rühren TMSCl (50.8 ml, 400 mmol) gegeben und die erhaltene Mischung für 14 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der bläuliche Rückstand in Hexan (588 ml) suspendiert. LiHMDS (33.5 g, 200 mmol) wurde hinzugefügt und die erhaltene Suspension für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde unter

Argon durch ein kurzes Celite[®]-Pad filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum vom Filtrat entfernt und der Rückstand durch eine zügige Kurzwegdestillation gereinigt (1.8×10^{-2} mbar, 57-58 °C). Der Nitrido-Komplex **30** wurde als gelbe luftempfindliche Flüssigkeit erhalten, die bei Lagerung bei -20 °C zu einem gelben Feststoff erstarrte (29.9 g, 67%).

Siedepunkt: 57-58 °C (bei 1.8×10^{-2} mbar); ¹H NMR (300 MHz, [D₈]-Toluol, -20 °C): δ = 0.54 (s, 9H), 0.34 (s, 18H), 0.25 (s, 9H); ¹³C NMR (75 MHz, [D₈]-Toluol, -20 °C): δ = 4.4 (3C), 2.5 (3C), 1.2 (6C).

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[56b].

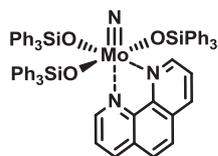
Pyridin-Nitrido-Komplex **31**



Zu einer Lösung von [Mo(≡N)(OTMS)₂(N(TMS)₂)] (**30**, 3.39 g, 7.56 mmol) in Toluol (110 ml) wurde Ph₃SiOH (6.27 g, 22.7 mmol) gegeben und die erhaltene gelbliche Lösung 30 min bei 80 °C gerührt.

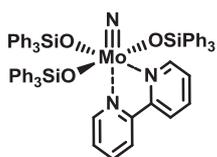
Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Pyridin (3.05 ml, 37.8 mmol) zugegeben und die erhaltene Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, wobei sich ein gelber Schaum bildete. Umkristallisation durch Lösen in heißem (80 °C) Toluol und anschließendes langsames Abkühlen auf -20 °C lieferte Pyridin-Nitrido-Komplex **31** als gelben Feststoff (6.76 g, 81%). Die Röntgenstrukturdaten und weitere analytische Daten der Verbindung zeigen, dass der erhaltene Feststoff ein Äquivalent Toluol im Kristallgitter enthält.

Schmelzpunkt: 190-192 °C; ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.04 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.56 - 7.36 (m, 18H), 7.29 - 7.24 (m, 10H), 7.08 (t, *J* = 7.6 Hz, 18H), 6.60 (s br, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 150.1 (2C), 136.6 (9C), 135.8 (18C), 135.5, 129.7 (9C), 127.9 (18C), 124.9 (2C); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065, 3047, 2997, 1961, 1895, 1825, 1664, 1609, 1588, 1483, 1449, 1427, 1379, 1305, 1261, 1223, 1185, 1155, 1113, 1104, 1061, 1046, 1028, 999, 989, 888, 738, 707, 696 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 937 [M - Pyridin]⁺; Es wird Zersetzung unter Abspaltung von Toluol, Pyridin und Triphenylsilan beobachtet; HRMS (EI): *m/z*: ber. Für C₅₄H₄₅MoNO₃Si₃ [M - Pyridin]⁺: 937.1762; gef.: 937.1782. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen^[55].

Phenanthrolin-Nitrido-Komplex 103

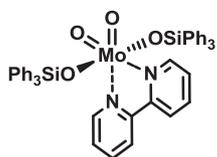
[Mo(≡N)(OTMS)₂(N(TMS)₂)] (**30**, 8.97 g, 20.0 mmol) wurde in trockenem Toluol (200 ml) gelöst, Ph₃SiOH (16.58 g, 60.0 mmol) im Argongegenstrom zugegeben und die erhaltene gelbliche Lösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde in einen 1 l Schlenk-Kolben, der bereits 1,10-Phenanthrolin (3.60 g, 20.0 mmol) enthielt, transferiert. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde nach wenigen Minuten zu einer klaren gelblichen Lösung. Einige Minuten später bildete sich langsam ein hellgelber Niederschlag. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Rückstand 1 h bei Raumtemperatur und 1 h bei 60 °C im Hochvakuum (10⁻³ mbar) getrocknet. Der so erhaltene gelbe Feststoff wurde dreimal aus heißem Toluol umkristallisiert. Hierzu wurde er zunächst in 500 mL heißem Toluol (105 °C) gelöst, ein verbleibender unlöslicher Rest wurde durch Filtration der heißen Lösung entfernt. Die Lösung wurde dann langsam auf Raumtemperatur gekühlt und 2 Tage stehen gelassen. Im Anschluss wurde die grüne Lösung von den gelben Kristallen (14.44 g) abdekantiert und die Kristalle im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge wurde bei Raumtemperatur zur Trockene eingeeengt und der zuvor beschriebene Vorgang mit 200 ml heißem Toluol wiederholt. Es wurden 2.95 g Produkt erhalten. Ein dritter Kristallisationsdurchgang mit 100 ml Toluol führte zu weiteren 1.59 g Produkt. Insgesamt wurden 18.98 g (82%, enthalten 0.5 Äquivalente Toluol) [Mo(≡N)(OsiPh₃)₃(phen)] (**103**) in Form gelber Kristalle erhalten.

Schmelzpunkt: 266-267 °C; ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.20 (dd, *J* = 5.0, 1.6 Hz, 1H), 8.98 (dd, *J* = 4.5, 1.6 Hz, 1H), 8.24 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.89-7.85 (m, 6H), 7.83 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.59 (dd, *J* = 8.2, 4.5 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.31 - 7.25 (m, 3H), 7.14 - 7.10 (m, 6H), 7.10 - 7.05 (m, 18H), 6.98 (dd, *J* = 8.1, 5.0 Hz, 1H), 6.91 - 6.85 (m, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 156.2, 147.7, 142.2, 141.5, 139.0, 138.0, 137.7, 137.2, 136.1, 135.2, 134.9, 129.6, 129.5, 129.4, 129.0, 128.5, 128.3, 127.9, 127.6, 127.4, 127.1, 127.1, 125.6, 124.3, 124.2, 21.5; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3044, 3021, 1588, 1518, 1495, 1483, 1426, 1341, 1298, 1262, 1222, 1188, 1113, 1104, 1056, 1028, 1011, 998, 942, 893, 865, 840, 768, 740, 727, 708, 697 cm⁻¹; MS (ESI⁺): *m/z* (%): 1118 (100) [M+H]⁺, 1043 (10); HRMS (ESI⁺): *m/z*: ber. für C₆₆H₅₃MoN₃O₃Si₃ + H: 1118.2513; gef.: 1118.2523; Elementaranalyse (%): ber. für [2(C₆₆H₅₃MoN₃O₃Si₃)·(C₇H₈)]: C 71.81, H 4.94, N 3.61; gef.: C 72.28, H 4.98, N 3.83. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

Bipyridin-Nitrido-Komplex 104

Zu einer Lösung von $[\text{Mo}(\equiv\text{N})(\text{OTMS})_2(\text{N}(\text{TMS})_2)]$ (**30**, 1.15 g, 2.57 mmol) in Toluol (26 ml) wurde Ph_3SiOH (2.13 g, 7.71 mmol) gegeben und die erhaltene gelbliche Lösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mittels Kanüle in einen Kolben überführt, der bereits 2,2'-Bipyridin (401 mg, 2.57 mmol) enthielt und das Gemisch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Rückstand 1 h bei Raumtemperatur und 1 h bei 60 °C im Hochvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Umkristallisation durch Lösen in heißem (105 °C) Toluol und anschließendes langsames Abkühlen auf Raumtemperatur lieferte den Bipyridin-Nitrido-Komplex **104** als gelben Feststoff (2.10 g, 75%).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.93 (dd, J = 5.4, 1.1 Hz, 1H), 8.73 (dq, J = 4.9, 0.8 Hz, 1H), 7.82 (dd, J = 7.9, 1.2 Hz, 6H), 7.79 - 7.61 (m, 2H), 7.49 - 7.36 (m, 3H), 7.32 - 7.12 (m, 21H), 7.08 (t, J = 7.6 Hz, 6H), 6.98 (t, J = 7.6 Hz, 12H), 6.72 (ddd, J = 7.4, 5.5, 1.1 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 155.3, 149.6, 149.5, 148.7, 146.6, 138.3, 138.2, 137.1, 136.8, 136.7, 136.5, 134.9, 134.3, 134.1, 134.0, 129.3, 128.4, 128.3, 127.9, 127.1, 126.7, 126.6, 126.4, 124.9, 124.4, 124.2, 121.0, 120.8; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065, 3047, 2998, 1737, 1606, 1594, 1566, 1492, 1483, 1472, 1441, 1426, 1377, 1331, 1317, 1260, 1187, 1171, 1158, 1113, 1056, 1022, 1006, 998, 922, 757, 735, 707, 694 cm^{-1} ; MS (ESI+): m/z (%): 1094 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 938 $[\text{M}+\text{H}-\text{Bipyridin}]^+$; HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{53}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{Si}_3 + \text{H}$: 1094.2548; gef.: 1094.2567. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

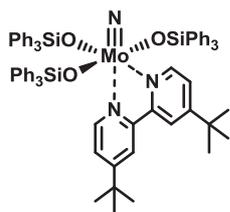
Bipyridin-Dioxo-Komplex 105

Der Bipyridin-Dioxo-Komplex **105** wurde als Produkt bei Versuchen zur Synthese von Bipyridin-Nitrido-Komplex **104** isoliert, wenn das verwendete 2,2'-Bipyridin nicht mittels Sublimation und Rühren über Molsieb gereinigt und getrocknet worden war (vgl. Abschnitt 4.1.3).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 9.07 - 9.03 (m, 2H), 7.72 (td, J = 7.8, 1.6 Hz, 2H), 7.65 - 7.61 (m, 1H), 7.48 - 7.37 (m, 3H), 7.29 - 7.10 (m, 30H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 150.8, 139.4, 137.6, 135.2, 129.4, 128.3, 127.8, 126.0, 121.9; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068, 3050, 3002, 1891, 1822, 1666, 1602, 1594, 1572, 1485, 1474, 1439, 1428, 1335, 1313, 1262,

1246, 1225, 1188, 1168, 1152, 1114, 1022, 999, 974, 898, 771, 738, 708, 695 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 680 (8) $[\text{M} - \text{Bipyridin}]^+$, 603 (7), 524 (6), 448 (16), 276 (15), 199 (28), 156 (100) $[\text{Bipyridin}]^+$, 155 (43), 128 (20), 78 (17), 40 (22); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{MoN}_2\text{O}_4\text{Si}_2 + \text{Na}$: 859.1337; gef.: 859.1322. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

Bipyridin-Nitrido-Komplex 106



Zu einer Lösung von $[\text{Mo}(\equiv\text{N})(\text{OTMS})_2(\text{N}(\text{TMS})_2)]$ (**30**, 67.3 mg, 0.15 mmol) in Toluol (1.5 ml) wurde Ph_3SiOH (124 mg, 0.45 mmol) gegeben und die erhaltene gelbliche Lösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mittels Kanüle in einen Kolben überführt, der bereits 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (40.3 mg, 0.15 mmol) enthielt und das Gemisch 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Rückstand 1 h bei Raumtemperatur und 1 h bei 60 °C im Hochvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Umkristallisation durch Lösen in heißem (105 °C) Toluol (2 ml) und anschließendes langsames Abkühlen auf Raumtemperatur lieferte Bipyridin-Nitrido-Komplex **106** als gelben Feststoff, leicht verunreinigt mit 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin und Toluol. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.77 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.59 (dd, J = 5.4, 0.4 Hz, 1H), 7.79 - 7.75 (m, 6H), 7.65 - 7.61 (m, 1H), 7.52 - 7.37 (m, 2H), 7.32 - 7.11 (m, 21H), 7.06 - 7.01 (m, 6H), 6.95 (t, J = 7.7 Hz, 12H), 6.68 (dd, J = 5.9, 2.0 Hz, 1H), 1.37 (s, 9H), 1.24 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 162.7, 162.5, 161.5, 155.2, 149.9, 149.4, 149.0, 148.9, 146.5, 137.0, 136.9, 136.7, 134.9, 134.4, 134.1, 134.0, 129.3, 128.3, 128.2, 127.9, 127.4, 127.2, 126.7, 126.6, 126.3, 34.4, 34.3, 34.2, 29.5, 29.4, 29.3; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063, 3044, 2973, 1957, 1887, 1822, 1615, 1587, 1551, 1494, 1483, 1461, 1427, 1407, 1363, 1304, 1249, 1186, 1152, 1111, 1026, 1009, 999, 935, 888, 850, 840, 739, 696 cm^{-1} ; MS (ESI-): m/z (%): 1206 (100) $[\text{M}+\text{H}]$; HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{69}\text{MoN}_3\text{O}_3\text{Si}_3 + \text{H}$: 1206.3803; gef.: 1206.3782. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

4.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Hinweis: Die bei den allgemeinen Arbeitsvorschriften angegebenen Temperaturen, Reaktionszeiten und Katalysatorbeladungen gelten jeweils nur, sofern an entsprechender Stelle im Text und im Experimentellen Teil keine gesonderten abweichenden Angaben gemacht werden. Reaktionszeit, Katalysatorbeladung und Temperatur wurden nicht individuell für jede Reaktion optimiert, sondern nur bei substratbedingten Problemen entsprechend angepasst.

AAV-1: Selbstmetathesen mit Nitrido-Pyridin-Komplex 31

Nitrido-Pyridin-Komplex **31** (20 mol%) wird bei 80 °C in Toluol (0.2 M mit Bezug zum Alkin) gelöst. Sobald der Komplex vollständig gelöst ist, wird das jeweilige Alkin (1.0 Äquiv.) zugesetzt und die erhaltene Lösung 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein kurzes Kieselgel-Pad filtriert, dieses mit EtOAc gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

AAV-2: Selbstmetathesen mit Nitrido-Phenanthrolin-Komplex 103

Nitrido-Phenanthrolin-Komplex **103** (10 mol%), MnCl_2 (10 mol%) und Molsieb (1.0 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) werden in Toluol (0.2 M mit Bezug zum Alkin) suspendiert und das Gemisch 30 min bei 80 °C gerührt. Danach wird das jeweilige Alkin (1.0 Äquiv.) zugesetzt und die erhaltene Suspension 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein kurzes Kieselgel-Pad filtriert, dieses mit EtOAc gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

AAV-3: Selbstmetathesen mit Nitrido-Bipyridin-Komplex 104

Nitrido-Bipyridin-Komplex **104** (10 mol%), MnCl_2 (10 mol%) und Molsieb (1.0 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) werden in Toluol (0.2 M mit Bezug zum Alkin) suspendiert und das Gemisch 30 min bei 80 °C gerührt. Danach wird das jeweilige Alkin (1.0 Äquiv.) zugesetzt und die erhaltene Suspension 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein kurzes Kieselgel-Pad filtriert, dieses mit EtOAc gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

AAV-4: ACM mit Nitrido-Pyridin-Komplex 31

Nitrido-Pyridin-Komplex **31** (20 mol%) wird bei 80 °C in Toluol (0.2 M mit Bezug zu den jeweiligen Alkinen) gelöst. Sobald der Komplex vollständig gelöst ist, wird erst ein Alkin (1.0 Äquiv.), dann sofort das zweite Alkin (1.0 oder 2.5 Äquiv.) zugesetzt und die erhaltene Lösung 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein kurzes Kieselgel-Pad filtriert, dieses mit EtOAc gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

AAV-5: ACM mit Nitrido-Phenanthrolin-Komplex 103

Nitrido-Phenanthrolin-Komplex **103** (10 mol%), MnCl₂ (10 mol%) und Molsieb (1.0 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) werden in Toluol (0.2 M mit Bezug zu den jeweiligen Alkinen) suspendiert und das Gemisch 30 min bei 80 °C gerührt. Danach wird erst ein Alkin (1.0 Äquiv.), dann sofort das zweite Alkin (2.5 Äquiv.) zugesetzt und die erhaltene Suspension für 24 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein kurzes Kieselgel-Pad filtriert, dieses mit EtOAc gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

AAV-6: RCAM mit Nitrido-Pyridin-Komplex 31

Nitrido-Pyridin-Komplex **31** (20 mol%) wird bei 80 °C in Toluol (0.02 M mit Bezug zum Dialkin) gelöst. Sobald der Komplex vollständig gelöst ist, wird das jeweilige Dialkin (1.0 Äquiv.) zugesetzt und die erhaltene Lösung 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein kurzes Kieselgel-Pad filtriert, dieses mit EtOAc gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

AAV-7: RCAM mit Nitrido-Phenanthrolin-Komplex 103

Nitrido-Phenanthrolin-Komplex **103** (10 mol%) und MnCl₂ (10 mol%) werden in Toluol (0.06 M mit Bezug zum Dialkin) suspendiert und das Gemisch 30 min bei 80 °C gerührt. Danach werden erneut Toluol (doppelte Menge wie zuvor, Gesamtkonzentration 0.02 M mit Bezug zum Dialkin) und das jeweilige Dialkin (1.0 Äquiv.) zugesetzt und die erhaltene

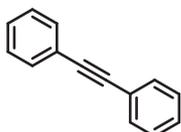
Suspension 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein kurzes Kieselgel-Pad filtriert, dieses mit EtOAc gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

AAV-8: RCAM mit Nitrido-Bipyridin-Komplex 104

Nitrido-Bipyridin-Komplex **104** (10 mol%) und MnCl₂ (10 mol%) werden in Toluol (0.06 M mit Bezug zum Dialkin) suspendiert und das Gemisch 30 min bei 80 °C gerührt. Danach wird erneut Toluol (doppelte Menge wie zuvor, Gesamtkonzentration 0.02 M mit Bezug zum Dialkin) und das jeweilige Dialkin (1.0 Äquiv.) zugesetzt und die erhaltene Suspension 24 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird durch ein kurzes Kieselgel-Pad filtriert, dieses mit EtOAc gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der erhaltene Rückstand wird mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

4.2.3 Selbstmetathese- und ACM-Produkte

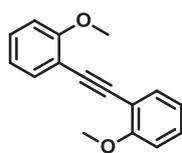
Tolan (33)



1-Phenyl-1-propin (**32**) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-1** (63.1 mg, 0.54 mmol), **AAV-2** (116 mg, 1.00 mmol) und **AAV-3** (116 mg, 1.00 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan) lieferte Tolan (**33**) als farblosen Feststoff: **AAV-1** (40.5 mg, 84%), **AAV-2** (88.0 mg, 99%), **AAV-3** (88.2 mg, 99%).

Schmelzpunkt: 58-59 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.57 - 7.52 (m, 4H), 7.39 - 7.33 (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 131.6, 128.3, 128.2, 123.3, 89.4; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079, 3064, 3032, 3019, 2921, 1973, 1952, 1883, 1807, 1758, 1675, 1599, 1572, 1533, 1492, 1442, 1387, 1331, 1312, 1281, 1179, 1157, 1102, 1070, 1026, 997, 985, 917, 856, 753, 687, 667 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 179 (14), 178 (100) [M]⁺, 177 (8), 176 (14), 152 (8), 151 (7), 126 (5), 89 (7), 76 (8).

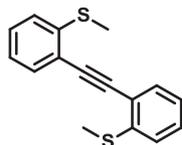
Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit denen einer kommerziellen Probe.

2,2'-Dimethoxytolan (36)

1-Methoxy-2-(prop-1-in-1-yl)benzol (**35**) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-1** (134 mg, 0.92 mmol), **AAV-2** (146 mg, 1.00 mmol) und **AAV-3** (146 mg, 1.00 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 20:1) lieferte 2,2'-Dimethoxytolan (**36**) als farblosen Feststoff: **AAV-1** (64.0 mg, 59%), **AAV-2** (114 mg, 96%), **AAV-3** (112 mg, 94%).

Schmelzpunkt: 126-127 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.53 (dd, J = 7.6, 1.7, 2H), 7.29 (ddd, J = 8.3, 7.5, 1.7 Hz, 2H), 6.93 (ddd, J = 7.5, 7.5, 1.0 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 8.4, 1.0 Hz, 2H), 3.93 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 159.9, 133.6, 129.6, 120.4, 112.8, 110.7, 89.8, 55.9; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2998, 2963, 2938, 2833, 2035, 1945, 1903, 1863, 1598, 1574, 1498, 1464, 1456, 1432, 1300, 1292, 1274, 1241, 1185, 1162, 1115, 1047, 1020, 972, 937, 859, 766, 749 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 238 [M^+] (100), 237 (32), 223 (23), 221 (15), 207 (10), 195 (5), 178 (8), 165 (14), 152 (9), 131(19), 111 (6), 97 (3), 89 (3); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{Na}$: 261.0886; gef.: 261.0886.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[124].

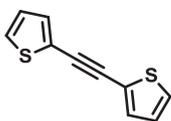
2,2'-Bis(methylthio)tolan (38)

Thioanisol **37** wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-1** (128 mg, 0.79 mmol), **AAV-2** (162 mg, 1.00 mmol) und **AAV-3** (162 mg, 1.00 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 20:1) lieferte 2,2'-Bis(methylthio)tolan (**38**) als farblosen Feststoff: **AAV-1** (72.0 mg, 67%), **AAV-2** (118 mg, 87%), **AAV-3** (133 mg, 98%).

Schmelzpunkt: 123-124 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.55 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 2H), 7.31 (ddd, J = 8.0, 7.4, 1.5 Hz, 2H), 7.19 (dd, J = 8.0, 0.8 Hz, 2H), 7.12 (dt, J = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 2.52 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 141.6, 132.6, 128.8, 124.2 (2C), 121.3, 93.1, 15.2; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3085, 3055, 2960, 2915, 2853, 2201, 2181, 2159, 2037, 2009, 1953, 1910, 1868, 1826, 1781, 1729, 1686, 1604, 1583, 1554, 1470, 1431, 1313, 1278, 1260, 1245, 1165, 1124, 1102, 1074, 1035, 972, 954, 938, 855, 846, 801, 749, 717, 680 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 270 [M^+] (16), 255 (53), 241 (17), 240 (100), 221 (19), 208 (6), 195 (5), 163 (5), 120 (15); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}_2 + \text{Na}$: 293.0429; gef.: 293.0429.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[125].

1,2-Di(thiophen-2-yl)ethin (**40**)

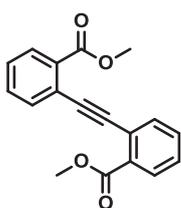


2-(Prop-1-in-1-yl)thiophen (**39**) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-1** (112 mg, 0.91 mmol), **AAV-2** (122 mg, 1.00 mmol) und **AAV-3** (97.8 mg, 0.80 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan) lieferte 1,2-Di(thiophen-2-yl)ethin (**40**) als farblosen Feststoff: **AAV-1** (53.0 mg, 61%), **AAV-2** (82.1 mg, 86%), **AAV-3** (70.8 mg, 93%).

Schmelzpunkt: 98-99 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.31 (dd, *J* = 5.2, 1.2 Hz, 2H), 7.28 (dd, *J* = 3.7, 1.2 Hz, 2H), 7.01 (dd, *J* = 5.2, 3.7 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 132.1, 127.6, 127.1, 122.9, 86.2; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3100, 3083, 2164, 1791, 1651, 1596, 1527, 1432, 1406, 1362, 1259, 1224, 1198, 1098, 1073, 1040, 1028, 895, 849, 824, 748, 723, 692 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 192 (9), 191 (13), 190 (100), 158 (7), 146 (9), 145 (13), 114 (8), 95 (6), 69 (6), 45 (6); HRMS (EI): *m/z*: ber. für C₁₀H₆S₂: 189.9911; gef.: 189.9911.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[46].

2,2'-Bis(dicarbonsäuremethylester)tolan (**42**)



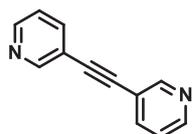
2-(Prop-1-in-1-yl)benzoesäuremethylester (**41**) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-1** (74.8 mg, 0.43 mmol, 111 °C) und **AAV-2** (174 mg, 1.00 mmol, 100 °C) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 10:1) lieferte 2,2'-Bis(dicarbonsäuremethylester)tolan (**42**) als farblosen Feststoff: **AAV-1** (44.0 mg, 70%), **AAV-2** (106 mg, 72%).

Schmelzpunkt: 92-93 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.99 (ddd, *J* = 7.9, 1.4, 0.5 Hz, 2H), 7.73 (ddd, *J* = 7.7, 1.3, 0.5 Hz, 2H), 7.52 (dt, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 2H), 7.40 (dt, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 2H), 3.96 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.6, 134.3, 131.8, 131.7, 130.4, 128.1, 123.8, 93.1, 52.2; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3434, 3067, 2998, 2952, 2847, 2531, 1722, 1594, 1566, 1491, 1436, 1292, 1248, 1195, 1159, 1129, 1077, 1042, 998, 986, 961, 889,

859, 827, 814, 800, 753, 704, 695, 665 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 294 (12) $[\text{M}]^+$, 280 (19), 279 (100), 264 (23), 263 (8), 248 (20), 220 (18), 176 (9), 163 (13), 132 (8), 102 (6), 88 (8); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{Na}$: 317.0784; gef.: 317.0781.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[85].

1,2-Di(pyridin-3-yl)ethin (**44**)

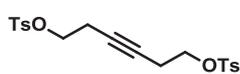


3-(Prop-1-in-1-yl)pyridin (**43**) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-1** (77.7 mg, 0.66 mmol, 111 °C) und **AAV-2** (117 mg, 1.00 mmol, 100 °C) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 1:2) lieferte 1,2-Di(pyridin-3-yl)ethin (**44**) als leicht gelblichen Feststoff: **AAV-1** (40.5 mg, 68%), **AAV-2** (68.9 mg, 76%).

Schmelzpunkt: 58-60 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.78 - 8.75 (m, 2H); 8.57 (dd, J = 4.9, 1.6 Hz, 2H), 7.82 (ddd, J = 7.9, 2.1, 1.7 Hz, 2H), 7.30 (ddd, J = 7.9, 4.9, 0.9 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.1, 148.9, 138.6, 123.1, 119.7, 89.1; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3029, 2924, 1987, 1952, 1916 1881, 1771, 1727, 1558, 1480, 1410, 1328, 1295, 1254, 1187, 1127, 1097, 1040, 1018, 959, 926, 882, 850, 809, 701 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 180 (100) $[\text{M}]^+$, 153 (7), 152 (6), 127 (11), 126 (5), 100 (6), 99(5), 76 (5), 74 (12), 63 (5); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ $[\text{M}]^+$: 180.0687, gef: 180.0686.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[126].

Hex-3-in-1,6-diyl bistosylat (**46**)



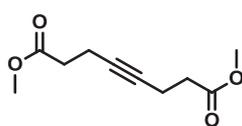
Tosylat **45** wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-1** (150 mg, 0.63 mmol) und **AAV-2** (238 mg, 1.00 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 4:1) lieferte Hex-3-in-1,6-diyl bistosylat (**46**) als farblosen Feststoff: **AAV-1** (108 mg, 81%), **AAV-2** (201 mg, 95%).

Schmelzpunkt: 86-87 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.80 - 7.77 (m, 4H), 7.37 - 7.34 (m, 4H), 4.01 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 2.48 - 2.43 (m, 10H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.0, 132.8, 129.9, 127.9, 76.7, 67.7, 21.6, 19.6; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053, 2969, 2920, 1737, 1665, 1596, 1495, 1453, 1417, 1399, 1373, 1347, 1308, 1293, 1217, 1190, 1171,

1094, 1075, 1041, 1019, 973, 897, 840, 812, 803, 760, 704, 662 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 423 (6), 422 (26) $[\text{M}]^+$, 251 (16), 250 (13), 186 (9), 157 (5), 156 (8), 155 (97), 139 (26), 97 (9), 92 (9), 91 (97), 90 (8), 89 (5), 79 (13), 78 (100), 77 (11), 66 (8), 65 (55), 39 (6); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}_2 + \text{Na}$: 445.0750; gef.: 445.0753.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[127].

Oct-4-indisäuredimethylester (48)

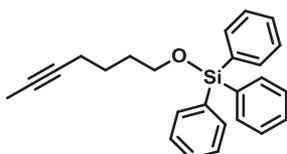


Hex-4-insäuremethylester (47) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-1** (112 mg, 0.89 mmol), **AAV-2** (126 mg, 1.00 mmol) und **AAV-3** (126 mg, 1.00 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 9:1) lieferte Oct-4-indisäuredimethylester (48) als farbloses Öl: **AAV-1** (62.3 mg, 71%), **AAV-2** (84.0 mg, 85%), **AAV-3** (82.3 mg, 83%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.69 (s, 6H), 2.41 - 2.52 (m, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 172.5, 79.0, 51.7, 33.7, 14.7; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954, 2849, 1733, 1436, 1364, 1293, 1251, 1196, 1161, 1039, 1018, 981, 948, 891, 835, 780, 710, 680 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 198 (31) $[\text{M}]^+$, 170 (40), 168 (10), 167 (100), 166 (17), 156 (10), 151 (7), 139 (23), 138 (17), 137 (6), 134 (12), 125 (33), 124 (12), 123 (13), 111 (24), 110 (31), 109 (11), 107 (20), 97 (97), 96 (35), 95 (22), 83 (9), 82 (7), 81 (7), 80 (11), 79 (80), 78 (17), 77 (35), 74 (7), 68 (6), 67 (23), 66 (11), 65 (29), 63 (6), 59 (47), 55 (36), 54 (9), 53 (19), 52 (16), 51 (15), 50 (5), 45 (10), 43 (21), 42 (8), 41 (19), 39 (35), 27 (13); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + \text{Na}$: 221.0784; gef.: 221.0783.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[53].

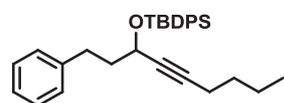
(Hept-5-in-1-yloxy)triphenylsilan (61)



(Hept-5-in-1-yloxy)triphenylsilan (61) wurde als einziges Produkt bei der Reaktion von Alkinol **60** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-1** als farbloses Öl isoliert (78.4 mg, 90% mit Bezug auf die durch den Katalysator freisetzbare Menge an Triphenylsilanol), vgl. Abschnitt 1.3.1.

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.66 - 7.62 (m, 6H), 7.49 - 7.38 (m, 9H), 3.83 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 2.11 (tq, J = 7.0, 2.5 Hz, 2H), 1.75 (t, J = 2.5 Hz, 3H), 1.74 - 1.66 (m, 2H), 1.61 - 1.53 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 135.7 (6C), 134.8 (3C), 130.4 (3C), 128.2 (6C), 79.2, 75.8, 63.8, 32.0, 25.8, 18.7, 3.5; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3069, 3048, 3023, 2918, 2867, 2219, 1970, 1716, 1673, 1589, 1568, 1485, 1428, 1386, 1332, 1306, 1261, 1186, 1114, 1087, 1028, 997, 970, 809, 738, 708, 697 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 370 (8) $[\text{M}]^+$, 315 (16), 307 (14), 292 (12), 277 (8), 260 (25), 259 (100), 221 (12), 200 (14), 199 (73), 181 (23), 105 (8), 77 (9); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{OSi} + \text{Na}$: 393.1645; gef.: 393.1648.

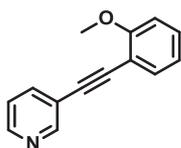
***tert*-Butyldiphenyl(1-phenylnon-4-in-3-yloxy)silan (67)**



Propargylether **63** (261 mg, 0.63 mmol) und Dec-5-in (**66**, 88 mg, 0.63 mmol) wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-4** umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/Toluol 10:1) lieferte *tert*-Butyldiphenyl(1-phenylnon-4-in-3-yloxy)silan (**67**) als farbloses Öl (219 mg, 76%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.81 - 7.77 (m, 2H), 7.74 - 7.70 (m, 2H), 7.47 - 7.35 (m, 6H), 7.29 - 7.23 (m, 2H), 7.20 - 7.12 (m, 3H), 4.42 (tt, J = 6.1, 1.9 Hz, 1H), 2.84 - 2.71 (m, 2H), 2.09 (td, J = 6.8, 1.9 Hz, 2H), 2.01 - 1.94 (m, 2H), 1.42 - 1.29 (m, 4H), 1.11 (s, 9H), 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 142.0, 136.0 (2C), 135.8 (2C), 134.0, 133.8, 129.6, 129.4, 128.4 (2C), 128.3 (2C), 127.5 (2C), 127.2 (2C), 125.6, 85.8, 81.1, 63.6, 40.4, 31.3, 30.5, 26.9 (3C), 21.9, 19.3, 18.3, 13.6; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3070, 3027, 2956, 2931, 2858, 1603, 1589, 1496, 1472, 1455, 1427, 1390, 1361, 1341, 1253, 1187, 1105, 1084, 1071, 1006, 998, 965, 941, 904, 843, 822, 738, 697 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 398 (17), 397 (48), 369 (9), 319 (8), 264 (24), 263 (100), 207 (5), 203 (17), 201 (5), 200 (17), 199 (95), 197 (6), 183 (6), 181 (6), 135 (7), 105 (5), 91 (13), 77 (5); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{OSi} + \text{Na}$: 477.2584; gef.: 477.2589.

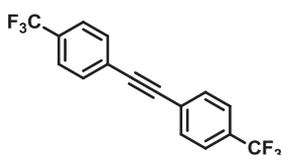
Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[53].

3-((2-Methoxyphenyl)ethynyl)pyridin (68)

3-(Prop-1-in-1-yl)pyridin (**43**, 26.9 mg, 0.23 mmol) und 1-Methoxy-2-(prop-1-in-1-yl)benzol (**35**, 33.6 mg, 0.23 mmol) wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-4** für 5 d bei 80 °C umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 25:1→2:1) lieferte 2-((2-Methoxyphenyl)ethynyl)pyridin (**68**) als bräunliches Öl (25.0 mg, 52%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.79 (s, 1H), 8.53 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 7.83 (dt, J = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 7.50 (dd, J = 7.6, 1.8 Hz, 1H), 7.34 (ddd, J = 8.4, 7.5, 1.8 Hz, 1H), 7.27 (dd, J = 7.8, 5.0 Hz, 1H), 6.95 (td, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 6.92 (dd, J = 8.4, 0.9 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 160.0, 152.1, 148.2, 138.5, 133.6, 130.3, 123.0, 120.8, 120.5, 111.6, 110.7, 89.8, 89.2, 55.8; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3028, 2936, 2836, 2218, 1714, 1596, 1574, 1561, 1493, 1473, 1462, 1433, 1405, 1275, 1246, 1182, 1162, 1107, 1046, 1021, 936, 854, 803, 784, 749, 702 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 210 (15), 209 (100) $[\text{M}]^+$, 208 (46), 194 (2), 181 (5), 180 (17), 166 (17), 152 (7), 140 (9), 139 (16), 131 (28), 113 (6), 87 (5), 76 (6), 63 (8), 39 (5); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$: 209.0841; gef.: 209.0839.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[128].

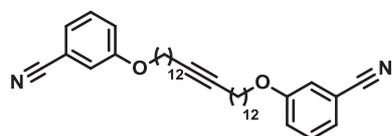
4,4'-Bis(trifluormethyl)tolan (115)

1-(Prop-1-in-1-yl)-4-(trifluoromethyl)benzol (**114**) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-2** (184 mg, 1.00 mmol) und **AAV-3** (184 mg, 1.00 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 30:1) lieferte 4,4'-Bis(trifluormethyl)tolan (**115**) als farblosen Feststoff: **AAV-2** (148 mg, 94%), **AAV-3** (147 mg, 93%).

Schmelzpunkt: 107-108 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.67 - 7.61 (m, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 132.0, 130.5 (q, J = 32.8 Hz), 126.4 (q, J = 1.4 Hz), 125.4 (q, J = 3.8 Hz), 123.8 (q, J = 272.1 Hz), 90.1; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3056, 2921, 2850, 2207, 1934, 1860, 1738, 1715, 1628, 1612, 1568, 1488, 1466, 1406, 1383, 1350, 1307, 1284, 1253, 1214, 1172, 1147, 1130, 1104, 1060, 1016, 968, 929, 879, 837, 801, 754, 738, 654 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 315 (17), 314 (100) $[\text{M}]^+$, 295 (17), 264 (9), 225 (5), 157 (3), 132 (3), 107 (4); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_6$: 314.0530; gef.: 314.0533.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[129].

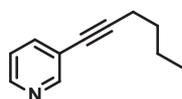
Dibenzonitril **121**



Benzonitril **120** wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-2** (326 mg, 1.00 mmol) und **AAV-3** (114 mg, 0.35 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 20:1) lieferte Dibenzonitril **121** als farblosen Feststoff: **AAV-2** (242 mg, 81%), **AAV-3** (84.4 mg, 81%).

Schmelzpunkt: 66-67 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 - 7.32 (m, 2H), 7.23 - 7.19 (m, 2H), 7.13 - 7.09 (m, 4H), 3.95 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 2.16 - 2.10 (m, 4H), 1.80 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.76 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.51 - 1.40 (m, 8H), 1.39 - 1.23 (m, 28H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.2, 130.2, 124.2, 119.8, 118.8, 117.3, 113.1, 80.2, 68.4, 29.6, 29.5 (3C), 29.3, 29.2 (2C), 29.0, 28.9, 25.9, 18.7; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3088, 2918, 2850, 2230, 1740, 1606, 1576, 1522, 1473, 1443, 1405, 1318, 1290, 1256, 1184, 1163, 1144, 1105, 1048, 1026, 999, 988, 904, 870, 799, 782, 761, 718, 680 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 598 (10), 597 (45), 596 (100) [M]⁺, 595 (11), 380 (17), 367 (14), 366 (25), 353 (12), 352 (23), 340 (17), 339 (62), 338 (28), 326 (26), 325 (95), 324 (27), 311 (14), 310 (23), 297 (15), 296 (19), 283 (12), 282 (11), 137 (15), 132 (13), 123 (23), 121 (11), 120 (15), 119 (19), 110 (17), 109 (44), 107 (10), 97 (25), 96 (32), 95 (81), 93 (15), 83 (34), 82 (36), 81 (77), 80 (10), 79 (17), 69 (46), 68 (22), 67 (52), 57 (10), 55 (54), 43 (14), 41 (16); HRMS (ESI⁺): *m/z*: ber. für C₄₀H₅₆N₂O₂ + Na: 619.4234; gef.: 619.4239.

3-(Hex-1-in-1-yl)pyridin (**126**)



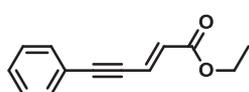
3-(Prop-1-in-1-yl)pyridin (**43**, 117 mg, 1.00 mmol) und Dec-5-in (**66**, 346 mg, 2.50 mmol) wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-5** für 4 h bei 80 °C und für 15 h bei 100 °C umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 10:1) lieferte 3-(Hex-1-in-1-yl)pyridin (**126**) als gelbliches Öl (121 mg, 76%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.61 (dd, *J* = 2.0, 0.7 Hz, 1H), 8.46 (dd, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 1H), 7.69 (dt, *J* = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 7.23 (ddd, *J* = 7.9, 4.9, 0.8 Hz, 1H), 2.42 (t, *J* = 7.0 Hz,

2H), 1.64 - 1.55 (m, 2H), 1.52 - 1.43 (m, 2H), 0.95 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.8, 147.3, 138.9, 127.8, 123.0, 121.4, 94.5, 30.6, 22.0, 19.1, 13.6$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3030, 2957, 2932, 2872, 2230, 1585, 1559, 1475, 1428, 1406, 1379, 1328, 1301, 1264, 1185, 1117, 1023, 949, 922, 888, 803, 741, 703$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 159 (52) $[\text{M}]^+$, 144 (100), 130 (46), 116 (45), 103 (25), 89 (32), 77 (13), 63 (39), 51 (14), 41 (15), 39 (15), 27 (17); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$: 159.1048; gef.: 159.1049.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[130].

E-5-Phenylpent-2-en-4-inothylester (**129**)

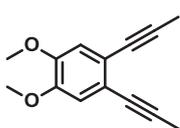


E-Hex-2-en-4-inothylester (**128**, 138 mg, 1.00 mmol) und Tolan (**33**, 446 mg, 2.50 mmol) wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-5** umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 30:1) lieferte *E*-5-Phenylpent-2-en-4-inothylester (**129**) als farbloses Öl (101 mg, 50%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50 - 7.46$ (m, 2H), 7.38 - 7.32 (m, 3H), 6.98 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.31 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 4.24 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.31 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.9, 131.9$ (2C), 130.0, 129.2, 128.4 (2C), 125.1, 122.2, 98.2, 86.3, 60.8, 14.2, IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2920, 2850, 2198, 1712, 1617, 1598, 1570, 1489, 1466, 1443, 1383, 1369, 1350, 1311, 1283, 1252, 1213, 1175, 1150, 1130, 1094, 1069, 1035, 957, 879, 859, 801, 754, 718, 688, 654$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 200 (100) $[\text{M}]^+$, 185 (2), 172 (78), 155 (74), 144 (27), 127 (77), 115 (49), 101 (15), 87 (7), 77 (52), 63 (19), 51 (19), 39 (5), 29 (18); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$: 200.0837; gef.: 200.0836.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[131].

1,2-Dimethoxy-4,5-di(prop-1-in-1-yl)benzol (**131**)



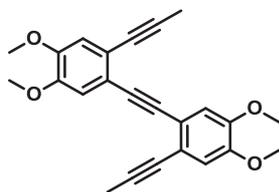
Trimethylborat (4.57 g, 44.0 mmol) wurde langsam zu einer Suspension von 1-Propinylnatrium (2.73 g, 44.0 mmol) in THF (100 ml) getropft und das Gemisch im Anschluss 15 min bei Raumtemperatur gerührt, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Dann wurden $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (462 mg, 0.40 mmol) und 1,2-Dibromo-4,5-dimethoxybenzol (5.92 g, 20.0 mmol) zugegeben und das Gemisch 4 h

unter Rückfluss erhitzt. Da mittels GC/MS kein Umsatz erkennbar war, wurde das Gemisch portionsweise (je 10 ml) in Mikrowellengefäße überführt und im geschlossenen Gefäß für 10 min auf 150 °C erhitzt. Das erhaltene Gemisch wurde direkt auf Kieselgel adsorbiert und mittels Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 15:1→10:1) gereinigt. Dimethoxybenzol **131** wurde als gelber Feststoff isoliert (1.30 g, 30%).

Schmelzpunkt: 167-168 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.82 (s, 2H), 3.82 (s, 6H), 2.08 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 148.2, 118.9, 114.2, 87.7, 78.4, 55.7, 4.5; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3005, 2935, 2914, 2851, 2621, 2229, 1713, 1599, 1556, 1541, 1508, 1464, 1447, 1397, 1352, 1265, 1237, 1221, 1205, 1152, 1034, 1012, 888, 865, 849, 809, 785, 672 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 215 (15), 214 (100) [M]⁺, 213 (7), 199 (9), 171 (12), 156 (4), 152 (6), 141 (5), 139 (6), 128 (27), 127 (9), 115 (6), 107 (4), 102 (4), 77 (4), 64 (7), 63 (9), 51 (4); HRMS (EI): *m/z*: ber. für C₁₄H₁₄O₂: 214.0994; gef.: 214.0992.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[88].

Trialkin 132

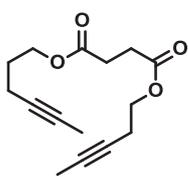


Alkylidin-Komplex **108** (21.7 mg, 0.02 mmol) und Molsieb (2.0 g, 5 Å, Pulver) wurden in Toluol (5 ml) suspendiert. 1,2-Dipropinyl-4,5-dimethoxybenzol (**131**, 214 mg, 1.00 mmol) wurde hinzugefügt und das Gemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch ein kurzes Kieselgel-Pad filtriert, dieses mit EtOAc gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 4:1) lieferte das Produkt als gelben Feststoff (114 mg, 61%).

Schmelzpunkt: 254-255 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.98 (s, 2H), 6.91 (s, 2H), 3.89 (s, 6H), 3.88 (s, 6H), 2.12 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 148.9, 148.4, 119.5, 118.7, 114.2 (2C), 90.6, 88.4, 78.5, 55.9 (2C), 4.6; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3002, 2965, 2943, 2911, 2844, 1697, 1602, 1536, 1512, 1463, 1445, 1412, 1364, 1279, 1264, 1241, 1232, 1220, 1206, 1186, 1156, 1034, 1010, 957, 856, 811, 741, 711, 698, 673 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 376 (4), 375 (25), 374 (100) [M]⁺, 360 (6), 359 (26), 315 (4), 301 (4), 285 (4), 187 (9); HRMS (ESI⁺): *m/z*: ber. für C₂₄H₂₂O₄ + Na: 397.1410; gef.: 397.1413.

4.2.4 RCAM-Produkte

Bernsteinsäuredi-(3-pentynyl)ester (**27**)

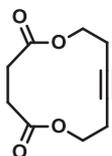


Eine Lösung von Pent-3-in-1-ol (3.20 ml, 35.0 mmol) in CH_2Cl_2 (55 ml) wurde bei 0 °C nacheinander mit Bernsteinsäuredichlorid (1.97 ml, 17.5 mmol), Pyridin (2.83 ml, 35.0 mmol) und DMAP (42.8 mg, 0.35 mmol) versetzt. Die rote Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Es wurde mit Wasser gequench, mit 1 M HCl_{aq} -Lösung und ges. $\text{NaHCO}_{3\text{aq}}$ -Lösung gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 9:1) des Rückstands lieferte Bernsteinsäurediester **27** als farblosen Feststoff (4.01 g, 92%).

Schmelzpunkt: 41-42 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.13 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 2.63 (s, 4H), 2.44 (tq, J = 7.0, 2.5 Hz, 4H), 1.76 (t, J = 2.5 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 171.9, 77.3, 74.5, 63.0, 29.0, 19.1, 3.4; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964, 2942, 2918, 2855, 1729, 1454, 1432, 1414, 1388, 1314, 1285, 1139, 1070, 1042, 1005, 917, 890, 806, 659 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 185 (6), 167 (8), 132 (19), 131 (5), 117 (23), 101 (12), 97 (5), 68 (5), 67 (100), 66 (48), 65 (16), 55 (5), 41 (27), 39 (10), 28 (6), 27 (7); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4 + \text{Na}$: 273.1097; gef.: 273.1097.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[53].

1,6-Dioxacyclododec-9-in-2,5-dion (**28**)



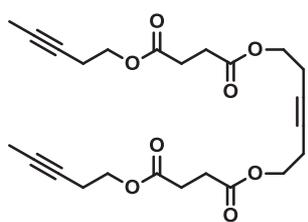
Bernsteinsäuredi-(3-pentynyl)ester (**27**) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-6** (62.6 mg, 0.25 mmol, 2 h bei 80 °C), **AAV-7** (250 mg, 1.00 mmol) und **AAV-8** (250 mg, 1.00 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 5:1) lieferte 1,6-Dioxacyclododec-9-in-2,5-dion (**28**) als farbloses viskoses Öl: **AAV-6** (38.7 mg, 79%), **AAV-7** (179 mg, 91%), **AAV-8** (159 mg, 81%).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 4.24 - 4.19 (m, 4H), 2.66 (s, 4H), 2.47 - 2.42 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 172.0, 79.1, 61.7, 30.3, 19.9; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964,

2916, 1729, 1458, 1421, 1383, 1353, 1336, 1268, 1252, 1158, 1054, 1030, 1000, 952, 939, 918, 890, 864, 837, 809 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 166 (1), 101 (13), 79 (8), 78 (100), 67 (5), 66 (57), 65 (14), 55 (7), 39 (8), 28 (7), 27 (6); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{Na}$: 219.0628; gef.: 219.0626.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[6b].

Trialkin 28a

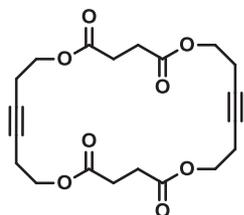


Trialkin **28a** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von 1,6-Dioxacyclododec-9-in-2,5-dion (**28**) als farbloser Feststoff isoliert.

Schmelzpunkt: 145-146 °C; ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.15 - 4.09$ (m, 8H), 2.62 (s, 8H), 2.51 - 2.42 (m, 8H), 1.76 (t, $J = 2.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 172.3, 172.3, 77.7, 77.4, 74.9, 63.4, 63.1, 29.3, 29.3, 19.5, 19.5, 3.5$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2967, 2933, 2918, 2855, 1729, 1450, 1432, 1415, 1388, 1314, 1285, 1235, 1142, 1071, 1036, 1005, 889, 871, 806$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 446 (1) $[\text{M}]^+$, 363 (2), 263 (12), 197 (6), 167 (16), 145 (5), 144 (17), 143 (6), 132 (16), 129 (22), 117 (14), 101 (9), 97 (13), 79 (19), 78 (37), 77 (15), 68 (6), 67 (100), 66 (23), 65 (14), 55 (6), 41 (13); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_8 + \text{Na}$: 469.1833; gef.: 469.1837.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[55].

Cyclodialkin 28b



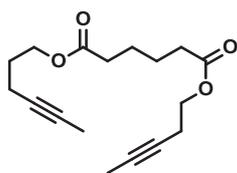
Cyclodialkin **28b** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von 1,6-Dioxacyclododec-9-in-2,5-dion (**28**) als farbloser Feststoff isoliert.

Schmelzpunkt: 83-84 °C; ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.17 - 4.11$ (m, 8H), 2.63 (s, 8H), 2.51 - 2.46 (m, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 172.1, 77.8, 63.0, 29.6, 19.6$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2965, 2932, 2910, 2853, 1730, 1456, 1432, 1408, 1387, 1355, 1333, 1249, 1267, 1219, 1210, 1193, 1154, 1086, 1007, 990, 973, 837, 830$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 392 (2) $[\text{M}]^+$, 197 (2), 174 (8), 173 (6), 159 (5), 156 (21), 155

(12), 141 (11), 129 (7), 128 (6), 115 (5), 109 (8), 101 (12), 97 (7), 96 (16), 91 (5), 79 (30), 78 (100), 77 (36), 67 (7), 66 (24), 65 (12), 55 (11), 41 (5), 39 (5); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $C_{20}H_{24}O_8 + Na$: 415.1363; gef.: 415.1365.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[55].

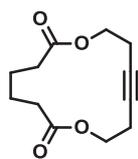
Adipinsäuredi-(3-pentynyl)ester (**49**)



Eine Lösung von Pent-3-in-1-ol (5.04 g, 59.9 mmol) in CH_2Cl_2 (100 ml) wurde bei 0 °C nacheinander mit Adipinsäuredichlorid (5.48 g, 29.9 mmol), Pyridin (4.83 ml, 59.9 mmol) und DMAP (73.2 mg, 0.60 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Es wurde mit Wasser gequench und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit 1 M HCl_{aq} -Lösung und ges. $NaHCO_{3aq}$ -Lösung gewaschen und die vereinigten wässrigen Phasen mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 9:1) des Rückstands lieferte Adipinsäurediester **49** als farblosen Feststoff (7.49 g, 90%).

Schmelzpunkt: 63-64 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.11 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 2.44 (tq, J = 7.0, 2.5 Hz, 4H), 2.36 - 2.31 (m, 4H), 1.76 (t, J = 2.5 Hz, 6H), 1.69 - 1.63 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 173.0, 77.2, 74.7, 62.7, 33.8, 24.3, 19.2, 3.4; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2918, 2856, 1735, 1698, 1468, 1453, 1427, 1412, 1394, 1371, 1302, 1250, 1136, 1070, 1051, 981, 924, 913, 750, 734, 707 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 278 (2) $[M]^+$, 213 (22), 196 (11), 195 (92), 177 (12), 153 (12), 150 (16), 149 (26), 135 (27), 133 (10), 132 (76), 131 (22), 129 (35), 126 (13), 125 (12), 117 (78), 111 (64), 107 (20), 101 (17), 97 (13), 83 (19), 67 (100), 66 (76), 65 (21), 55 (24), 41 (19); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $C_{16}H_{22}O_4 + Na$: 301.1410; gef.: 301.1409.

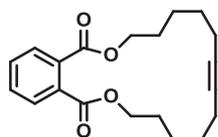
Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[53].

1,8-Dioxacyclotetradec-11-in-2,7-dion (50)

Adipinsäuredi-(3-pentynyl)ester (**49**) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-6** (109 mg, 0.39 mmol), **AAV-7** (278 mg, 1.00 mmol) und **AAV-8** (2.78 g, 10.0 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 5:1) lieferte 1,8-Dioxacyclotetradec-11-in-2,7-dion (**50**) als farblosen Feststoff: **AAV-6** (76.0 mg, 87%), **AAV-7** (184 mg, 82%), **AAV-8** (1.90 g, 85%).

Schmelzpunkt: 110-111 °C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.16 - 4.11$ (m, 4H), 2.55 - 2.50 (m, 4H), 2.42 - 2.35 (m, 4H), 1.80 - 1.71 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.1, 77.9, 62.5, 34.9, 25.0, 19.1$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2995, 2954, 2937, 2918, 2901, 2872, 1721, 1458, 1425, 1384, 1341, 1272, 1236, 1167, 1140, 1080, 1065, 1021, 981, 931, 843, 824, 699 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 224 (<1) $[\text{M}]^+$, 129 (3), 111 (7), 101 (5), 83 (6), 79 (9), 78 (100), 66 (21), 55 (18), 41 (9), 39 (9), 28 (5), 27 (5); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{Na}$: 247.0941; gef.: 247.0939.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[6b].

Cycloalkin 52

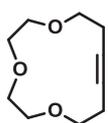
Phthalsäuredi(oct-6-in-1-yl)ester (**51**) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-6** (136 mg, 0.36 mmol), **AAV-7** (383 mg, 1.00 mmol) und **AAV-8** (383 mg, 1.00 mmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 5:1) lieferte Cycloalkin **52** als farbloses viskoses Öl: **AAV-6** (62.2 mg, 53%), **AAV-7** (231 mg, 70%), **AAV-8** (227 mg, 69%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.73$ (dd, $J = 5.7, 3.3$ Hz, 2H), 7.53 (dd, $J = 5.7, 3.3$ Hz, 2H), 4.35 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H), 2.22 - 2.16 (m, 4H), 1.83 - 1.75 (m, 4H), 1.63 - 1.46 (m, 8H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.8, 132.3, 130.9, 128.8, 80.6, 66.4, 28.3, 28.0, 25.8, 18.6$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2946, 2862, 2209, 1716, 1667, 1599, 1579, 1488, 1448, 1386, 1271, 1164, 1123, 1070, 1039, 956, 741, 704 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 328 (10) $[\text{M}]^+$, 180 (8), 162 (22), 150 (10), 149 (100), 147 (6), 134 (9), 133 (13), 122 (22), 121 (18), 120 (7), 119 (14), 109 (10), 108 (48), 107 (20), 106 (8), 105 (19), 104 (15), 95 (16), 94 (26), 93 (50), 92 (15), 91 (39), 81 (29), 80 (37), 79 (56), 78 (16), 77 (32), 76 (19), 67 (40), 65 (22), 55 (39), 53

(13), 52 (11), 41 (38), 39 (13), 29 (14); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $C_{20}H_{24}O_4 + Na$: 351.1567; gef.: 351.1566.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[55].

1,4,7-Trioxacyclotridec-10-in (54)

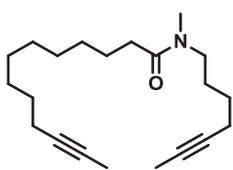


6,9,12-Trioxaheptadeca-2,15-diin (**53**, 74.4 mg, 312 μmol) wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-6** 24 h bei 111 °C umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 3:2→1:2) lieferte 1,4,7-Trioxacyclotridec-10-in (**54**) als farbloses viskoses Öl (21.0 mg, 37%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.73 - 3.66 (m, 8H), 3.63 - 3.59 (m, 4H), 2.42 - 2.37 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 79.1, 70.1, 69.9, 69.0, 20.5; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2911, 2860, 1454, 1359, 1302, 1250, 1122, 1046, 913, 831 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 184 (<1) $[\text{M}]^+$, 169 (1), 153 (2), 139 (14), 125 (7), 109 (76), 96 (46), 79 (69), 66 (100), 52 (18), 45 (75), 40 (44), 28 (25); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $C_{20}H_{24}O_4 + Na$: 207.0992; gef.: 207.0990.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^{[39b],[124]}.

N-(Hept-5-in-1-yl)-*N*-methyltridec-11-insäureamid (**55**)



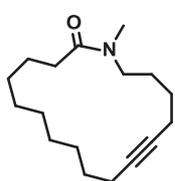
Eine Suspension von NaH (66.1 mg, 2.75 mmol) in DMF (11 ml) wurde bei 0 °C nacheinander mit *N*-(Hept-5-in-1-yl)tridec-11-insäureamid (**175**, 418 mg, 1.38 mmol) und MeI (0.43 ml, 6.89 mmol) versetzt. Nach 5 min wurde das Eisbad entfernt und das Gemisch über Nacht gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf eine ges. NaCl_{aq} -Lösung (70 ml) gegeben und mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und auf Kieselgel adsorbiert. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 3:1) lieferte Amid **55** als farbloses Öl (393 mg, 90%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Rotamere): δ = 3.37 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 3.27 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 2.98 - 2.90 (m, 3H), 2.33 - 2.25 (m, 2H), 2.20 - 2.07 (m, 4H), 1.77 (t, J = 2.5 Hz, 6H), 1.70–1.56 (m, 4H), 1.50 - 1.24 (m, 14H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , Rotamere):

$\delta = 173.0, 79.4, 75.3, 49.5, 47.1, 35.3, 33.6, 33.3, 33.0, 29.5, 29.5, 29.5, 29.4, 29.4, 29.1, 29.1, 28.9, 27.6, 26.5, 26.2, 25.9, 25.5, 25.1, 18.7, 18.5, 18.5, 18.4, 3.5$; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2922, 2855, 1644, 1457, 1402, 1168, 1091, 723 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 317 (10) $[M]^+$, 302 (7), 264 (12), 180 (14), 167 (26), 152 (29), 126 (12), 125 (34), 124 (25), 111 (11), 110 (24), 97 (12), 95 (25), 94 (12), 81 (11), 79 (10), 70 (40), 67 (21), 58 (12), 57 (13), 55 (27), 53 (14), 44 (100), 41 (22). HRMS (ESI+): m/z : ber. für $C_{21}H_{35}NO + Na$: 340.2611; gef.: 340.2607.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[124].

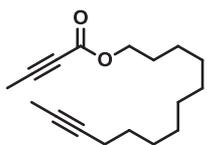
1-(*N*-Methyl)-azacycloheptadec-12-in-2-on (**56**)



N-(Hept-5-in-1-yl)-*N*-methyltridec-11-insäureamid (**55**) wurde gemäß den allgemeinen Arbeitsvorschriften **AAV-6** (132 mg, 416 μmol) und **AAV-7** (88.9 mg, 280 μmol) umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 2:1) lieferte 1-(*N*-Methyl)-azacycloheptadec-12-in-2-on (**56**) als farbloses viskoses Öl: **AAV-6** (60.6 mg, 55%), **AAV-7** (49.4 mg, 67%).

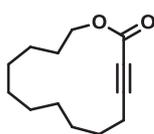
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , Rotamere): $\delta = 3.41$ (t, $J = 6.6$ Hz, 0.8H), 3.25 (t, $J = 7.6$ Hz, 1.2H), 2.98 (s, 1.2H), 2.90 (s, 1.8H), 2.38 - 2.30 (m, 2H), 2.23 - 2.10 (m, 4H), 1.74 - 1.53 (m, 4H), 1.51–1.21 (m, 14H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , Rotamere): $\delta = 173.2, 172.7, 80.8, 80.7, 79.9, 79.5, 49.8, 46.7, 35.3, 33.3, 32.9, 31.1, 29.3, 28.5, 28.4, 27.9$ (2C), 27.8, 27.6, 27.5, 27.3, 27.1, 26.7, 26.5, 26.2, 25.0, 23.9, 18.8, 18.7, 18.6, 18.4, 18.3; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2925, 2855, 2209, 1726, 1638, 1457, 1436, 1401, 1371, 1333, 1251, 1169, 1117, 1090, 803, 728 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 264 (17), 263 (68) $[M]^+$, 262 (75), 248 (93), 234 (25), 222 (27), 220 (41), 206 (22), 192 (17), 180 (29), 178 (22), 166 (32), 164 (29), 152 (34), 138 (16), 124 (46), 111 (55), 110 (34), 93 (21), 91 (20), 86 (28), 79 (33), 70 (100), 67 (22), 55 (26), 44 (57), 41 (22); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $C_{17}H_{29}N_1O_1 + Na$: 286.2141; gef.: 286.2147.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^{[39b],[124]}.

But-2-insäure(tridec-11-in-1-yl)ester (70)

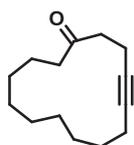
Zu einer Lösung von Tridec-11-in-1-ol (**154**, 981 mg, 5.00 mmol), DCC (1.13 g, 5.50 mmol) und DMAP (61.1 mg, 0.50 mmol) in CH₂Cl₂ (10 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung von But-2-insäure (420 mg, 5.00 mmol) in CH₂Cl₂ (5 ml) gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch 16 h gerührt, die erhaltene Suspension durch ein Celite[®]-Pad filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 50:1→20:1) des Rückstands lieferte Ester **70** als farbloses Öl (1.22 g, 93%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.13 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.10 (tq, *J* = 7.2, 2.5 Hz, 2H), 1.98 (s, 3H), 1.77 (t, *J* = 2.5 Hz, 3H), 1.69 - 1.60 (m, 2H), 1.50 - 1.41 (m, 2H), 1.39 - 1.23 (m, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 153.8, 85.3, 79.4, 75.3, 72.5, 65.9, 29.4 (2C), 29.1 (2C), 29.0, 28.8, 28.4, 25.8, 18.7, 3.8, 3.4; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925, 2855, 2242, 1708, 1464, 1384, 1249, 1072, 952, 834, 751, 722 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 262 (<1) [M]⁺, 149 (7), 137 (12), 135 (10), 121 (15), 111 (13), 109 (11), 107 (21), 95 (35), 94 (15), 93 (34), 85 (34), 83 (10), 82 (15), 81 (40), 80 (14), 79 (38), 69 (34), 68 (54), 67 (100), 66 (12), 55 (50), 54 (16), 53 (15), 43 (18), 41 (41), 40 (18), 39 (20), 29 (12); HRMS (ESI⁺): *m/z*: ber. für C₁₇H₂₆O₂ + Na: 285.1825; gef.: 285.1827.

1-Oxacyclotetradec-3-in-2-on (71)

But-2-insäure(tridec-11-in-1-yl)ester (**70**, 41.5 mg, 158 μmol) wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-6** in 79 ml Toluol (0.002 M mit Bezug zum Dialkin) bei 111 °C umgesetzt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 30:1) lieferte 1-Oxacyclotetradec-3-in-2-on (**71**) als farbloses viskoses Öl (17.1 mg, 52%).

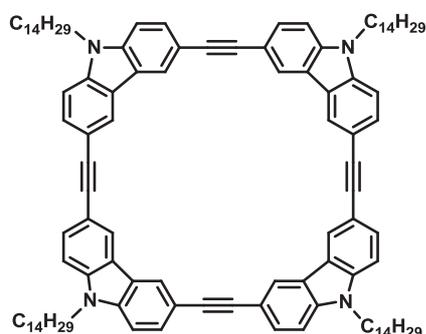
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.25 (t, *J* = 5.6 Hz, 2H), 2.35 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 1.75 - 1.67 (m, 2H), 1.66 - 1.32 (m, 14H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 153.9, 91.9, 74.8, 67.3, 27.4 (2C), 26.7, 26.5, 26.4, 26.2, 26.1, 25.7, 18.3; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2928, 2855, 2230, 1713, 1457, 1378, 1351, 1231, 1072, 958, 842, 804, 748, 710 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 208 (1) [M]⁺, 190 (9), 179 (5), 165 (11), 149 (15), 136 (23), 135 (35), 122 (37), 121 (38), 108 (39), 107 (36), 95 (24), 94 (36), 93 (51), 91 (29), 81 (58), 80 (40), 79 (79), 68 (60), 67 (61), 66 (54), 55 (68), 53 (27), 43 (26), 41 (100), 39 (41), 29 (37), 27 (25); HRMS (ESI⁺): *m/z*: ber. für C₁₃H₂₀O₂ + Na: 231.1356; gef.: 231.1356.

Cyclotetradec-4-in-1-on (123)

Alkyldin-Komplex **108** (10.9 mg, 10.0 μmol) und Molsieb (1.0 g, 5 \AA , Pulver) wurden in Toluol (25 ml) suspendiert. Octadeca-2,16-diin-6-on (**122**, 130 mg, 500 μmol) wurde hinzugefügt und das Gemisch erst 20 h bei Raumtemperatur, dann weitere 6 h bei 80 $^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde durch ein kurzes Kieselgel-Pad filtriert, dieses mit EtOAc gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 20:1) lieferte das Produkt als farbloses viskoses Öl (42.0 mg, 41%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.59 - 2.53 (m, 2H), 2.50 - 2.43 (m, 4H), 2.18 - 2.12 (m, 2H), 1.73 - 1.65 (m, 2H), 1.41 - 1.22 (m, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 209.4, 80.0, 79.6, 41.5, 41.1, 27.0, 26.4, 25.9, 25.6, 25.1, 24.7, 23.4, 17.6, 13.3; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2924, 2849, 1703, 1467, 1455, 1433, 1421, 1406, 1362, 1331, 1318, 1287, 1274, 1259, 1235, 1214, 1172, 1137, 1122, 1087, 1066, 1037, 1013, 1001, 985, 942, 913, 898, 878, 845, 822, 811, 746, 731, 708 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 206 (8) $[\text{M}]^+$, 177 (9), 163 (14), 149 (30), 138 (11), 135 (16), 123 (18), 121 (24), 110 (44), 109 (38), 107 (64), 95 (48), 94 (25), 93 (37), 91 (29), 81 (39), 80 (24), 79 (67), 77 (32), 67 (59), 65 (26), 55 (86), 53 (29), 52 (21), 43 (33), 41 (100), 39 (46), 29 (35), 27 (30); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O} + \text{Na}$: 206.1671; gef.: 206.1669.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[132].

Tetraalkin 125

3,6-Di(prop-1-in-1-yl)-9-tetradecyl-carbazol (**124**, 440 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **AAV-2** umgesetzt. Flash-Chromatographie ($\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ 1:1) und anschließende Umkristallisation ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1:1) lieferte Tetraalkin **125** als gelblichen Feststoff (314 mg, 81%).

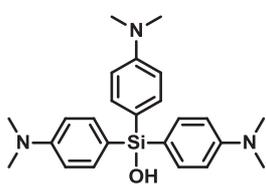
Schmelzpunkt: 222-225 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.35 (s, 8H), 7.70 (d, J = 8.2 Hz, 8H), 7.34 (d, J = 8.2 Hz, 8H), 4.25 (t, J = 6.8 Hz, 8H), 1.94 - 1.81 (m, 8H), 1.44 - 1.20 (m, 88H), 0.88 (t, J = 6.5 Hz, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 140.1 (8C), 129.3

(8C), 123.9 (8C), 122.6 (8C), 114.4 (8C), 108.9 (8C), 89.1 (8C), 43.3 (4C), 31.9 (4C), 29.6 (24C), 29.5 (4C), 29.4 (8C), 27.3 (4C), 22.7 (4C), 14.1 (4C); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921, 2850, 1860, 1628, 1598, 1568, 1489, 1466, 1383, 1350, 1305, 1284, 1253, 1213, 1148, 1130, 1060, 1021, 929, 880, 801, 721, 654 cm^{-1} .

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[86].

4.2.5 Silanole

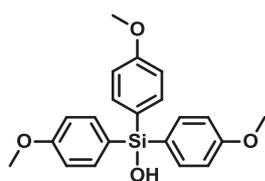
Tris(4-(dimethylamino)phenyl)silanol (79)



Zu einer Lösung von 4-Bromo-*N,N*-dimethylanilin (4.65 g, 23.2 mmol) in THF (75 ml) wurde langsam bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 14.5 ml, 23.2 mmol) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde SiCl_4 (890 μl , 7.75 mmol) zügig zugegeben. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde tropfenweise in eine auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte, kräftig gerührte Mischung aus Et_2O (75 ml), Wasser (75 ml) und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (745 mg, 7.75 mmol) gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Versuche einer Reinigung mittels Säulenchromatographie schlugen fehl (Zersetzung), daher erfolgte die Reinigung durch Umkristallisation aus heißem Et_2O . Tris(4-(dimethylamino)phenyl)silanol (**79**) wurde in mehreren Fraktionen als farbloser Feststoff isoliert (2.04 g, 65%).

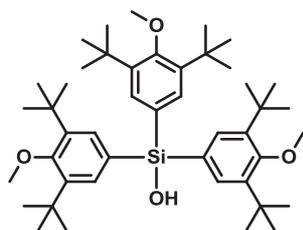
Schmelzpunkt: $187\text{--}188\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.50 - 7.44 (m, 6H), 6.78 - 6.72 (m, 6H), 2.98 (s, 18H), 2.57 (br s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 151.9 (3C), 136.4 (6C), 122.6 (3C), 112.1 (6C), 40.3 (6C); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3395, 3080, 2880, 2849, 2795, 1979, 1892, 1736, 1594, 1541, 1511, 1479, 1442, 1350, 1277, 1223, 1202, 1108, 1060, 1004, 944, 802, 767, 722 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 407 (8), 406 (32), 405 (100) $[\text{M}]^+$, 404 (6), 286 (11), 285 (47), 283 (5), 269 (12), 241 (7), 240 (33), 194 (4), 134 (9), 121 (6), 120 (12); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{OSi} + \text{Na}$: 428.2129; gef.: 428.2133.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[133].

Tris(4-methoxyphenyl)silanol (80)

Zu einer Lösung von 1-Bromo-4-methoxybenzol (1.87 ml, 15.0 mmol) in THF (50 ml) wurde langsam bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 9.4 ml, 15.0 mmol) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde SiCl_4 (574 μl , 5.00 mmol) zügig zugegeben. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde tropfenweise in eine auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte, kräftig gerührte Mischung aus Et_2O (50 ml), Wasser (50 ml) und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (480 mg, 5.00 mmol) gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 4:1) des Rückstands lieferte Silanol **80** als farbloses viskoses Öl (1.50 g, 82%).

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.54 - 7.50$ (m, 6H), $6.95 - 6.91$ (m, 6H), 3.81 (s, 9H), 2.68 (br s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 161.6$ (3C), 136.8 (6C), 127.3 (3C), 113.9 (6C), 55.4 (3C); IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3372, 3016, 2959, 2836, 2523, 2045, 1902, 1735, 1591, 1563, 1501, 1460, 1440, 1397, 1310, 1275, 1243, 1178, 1113, 1026, 811, 796, 735, 702\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 368 (7), 367 (24), 366 (85) $[\text{M}]^+$, 261 (6), 260 (20), 259 (100), 216 (7), 214 (24), 183 (5), 145 (12); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Si} + \text{Na}$: 389.1180; gef.: 389.1179.

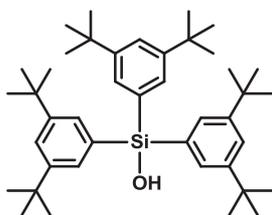
Silanol 81

Zu einer Lösung von Verbindung **177** (4.49 g, 15.0 mmol) in THF (50 ml) wurde langsam bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 9.4 ml, 15.0 mmol) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde SiCl_4 (574 μl , 5.00 mmol) zügig zugegeben. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde tropfenweise in eine auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte, kräftig gerührte Mischung aus Et_2O (50 ml), Wasser (50 ml) und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (480 mg, 5.00 mmol) gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 15:1) des

Rückstands und anschließende Umkristallisation aus heißem Toluol (80 °C) lieferte Silanol **81** als farblosen Feststoff (2.69 g, 77 %).

Schmelzpunkt: 188-189 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.55 (s, 6H), 3.70 (s, 9H), 2.37 (s, 1H), 1.41 (s, 54H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 161.2 (3C), 142.7 (6C), 133.5 (6C), 129.3 (3C), 64.2 (3C), 35.8 (6C), 31.9 (18C); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3484, 2954, 1738, 1577, 1455, 1411, 1386, 1360, 1268, 1221, 1206, 1147, 1116, 1005, 881, 839, 809, 791, 728, 696, 675 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 705 (5), 704 (18), 703 (54), 702 (100) $[\text{M}]^+$, 689 (9), 688 (27), 687 (50), 485 (5), 484 (16), 483 (43), 453 (7), 438 (5), 437 (7), 336 (5), 295 (5), 186 (7), 57 (17); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Si} + \text{Na}$: 725.4936; gef.: 725.4944.

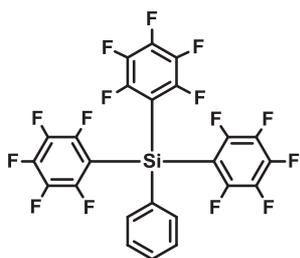
Tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)silanol (**82**)



Zu einer Lösung von 1-Bromo-3,5-di-*tert*-butylbenzol (1.31 g, 4.85 mmol) in THF (16 ml) wurde langsam bei -78 °C *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 3.03 ml, 4.85 mmol) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei -78 °C wurde SiCl_4 (186 μl , 1.62 mmol) zügig zugegeben. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht

gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde tropfenweise in eine auf 0 °C gekühlte, kräftig gerührte Mischung aus Et_2O (16 ml), Wasser (16 ml) und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (156 mg, 1.62 mmol) gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Versuche einer Reinigung mittels Säulenchromatographie schlugen fehl. Umkristallisation aus heißem Toluol (80 °C) lieferte Tris(3,5-di-*tert*-butylphenyl)silanol (**82**) als farblosen Feststoff (705 mg, 71%).

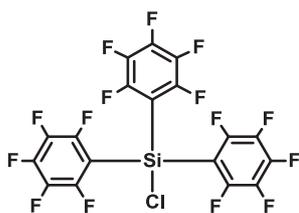
Schmelzpunkt: 187-188 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.58 (d, J = 1.9 Hz, 6H), 7.50 (t, J = 1.9 Hz, 3H), 2.43 (s, 1H), 1.31 (s, 54H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 149.6 (6C), 134.6 (3C), 129.1 (6C), 123.9 (3C), 34.9 (6C), 31.5 (18C); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3669, 2952, 2902, 2867, 1738, 1585, 1475, 1409, 1390, 1361, 1248, 1203, 1152, 1023, 865, 788, 753, 710 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 614 (12), 613 (37) $[\text{M}]^+$, 612 (73), 600 (4), 599 (16), 598 (50), 597 (100), 556 (5), 555 (4), 424 (6), 423 (18), 408 (5), 407 (12), 292 (8), 291 (12), 57 (11); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{OSi} + \text{Na}$: 635.4619; gef.: 635.4614.

Tris(perfluorophenyl)(phenyl)silan (85)^[61]

Zu einer Suspension von aktivierten Magnesiumspänen (1.95 g, 80.0 mmol) in Et₂O (43 ml) wurde langsam Bromopentafluorbenzol (**84**, 19.8 g, 80.0 mmol) gegeben, so dass das Gemisch beständig siedete. Nach vollständiger Zugabe wurde noch für eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Danach wurde zunächst Trichlorphenylsilan (5.50 g, 26.0 mmol), dann THF (43 ml) zugegeben. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Hexan verdünnt (43 ml), filtriert, der Filterkuchen mit Hexan (2 x 60 ml) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (2 x 60 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde ein braunes amorphes Rohprodukt erhalten. Versuche einer Reinigung mittels Säulenchromatographie schlugen fehl (Zersetzung), daher erfolgte die Reinigung durch mehrfache Sublimation (10⁻⁴ mbar, 110 °C). Der Sublimationsrückstand wurde jeweils mittels NMR auf Produktrückstände untersucht und ggf. pulverisiert und einem weiteren Sublimationsdurchgang unterzogen. Tris(perfluorophenyl)(phenyl)silan (**85**) wurde als farbloses Pulver isoliert (11.3 g, 72%).

Schmelzpunkt: 133-134 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 - 7.57 (m, 2H), 7.56 - 7.50 (m, 1H), 7.46 - 7.40 (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 149.3 (dm, *J* = 246.5 Hz, 6C), 143.7 (dm, *J* = 259.0 Hz, 3C), 137.6 (dm, *J* = 254.5 Hz, 6C), 134.5 (2C), 131.6, 128.5 (2C), 127.7, 104.6 (t, *J* = 27.9 Hz, 3C); ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -125.0 (d, *J* = 18.4 Hz, 6F), -(147.0 - 147.3) (m, 3F), -(159.6 - 159.9) (m, 6F); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3079, 1643, 1590, 1519, 1460, 1430, 1380, 1338, 1290, 1195, 1141, 1086, 1026, 999, 968, 915, 845, 758, 736, 727, 700, 692 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 608 (8), 607 (31), 606 (100) [M]⁺, 586 (6), 439 (4), 425 (4), 406 (4), 375 (4), 373 (12), 372 (7), 354 (12), 335 (6), 334 (13), 331 (4), 323 (9), 316 (9), 315 (4), 296 (5), 285 (4), 277 (8), 258 (6), 227 (6), 206 (16), 187 (6), 186 (4), 77 (4); HRMS (EI): *m/z*: ber. für C₂₄H₅F₁₅Si: 605.9921; gef.: 605.9920.

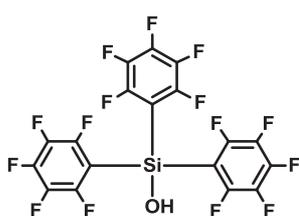
Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[61b].

Chlorotris(perfluorophenyl)silan (86)^[61]

Zu einer Suspension von AlCl_3 (2.57 g, 19.3 mmol) in CH_2Cl_2 (11 ml) wurde eine Lösung von Tris(perfluorophenyl)(phenyl)silan (**85**, 10.61 g, 17.5 mmol) in CH_2Cl_2 (69 ml) hinzugefügt. Nach 90 min Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt (10 mbar). Der Rückstand wurde durch mehrfache Sublimation im Hochvakuum (10^{-4} mbar, 80-100 °C) gereinigt. Chlorotris(perfluorophenyl)silan (**86**) wurde als farbloser Feststoff erhalten (8.40 g, 85%).

Schmelzpunkt: 82-83 °C; ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 149.2 (dm, J = 248.8 Hz, 6C), 144.6 (dm, J = 261.2 Hz, 3C), 137.7 (dm, J = 256.2 Hz, 6C), 104.0 (t, J = 25.6 Hz, 3C); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -126.5 (d, J = 19.9 Hz, 6F), -144.7 (tt, J = 19.6, 5.6 Hz, 3F), -(158.9 - 159.2) (m, 6F); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1646, 1590, 1518, 1463, 1384, 1294, 1262, 1144, 1092, 1029, 968, 863, 833, 758 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 567 (8), 566 (38), 565 (24), 564 (100) $[\text{M}]^+$, 363 (6), 362 (35), 347 (7), 312 (7), 296 (17), 293 (8), 277 (26), 258 (27), 227 (13), 199 (8), 148 (9), 145 (7), 129 (15), 117 (5), 79 (5); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{18}\text{F}_{15}\text{SiCl}$: 563.9218; gef.: 563.9216.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[61b].

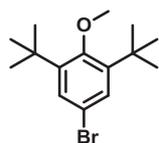
Tris(perfluorophenyl)silanol (87)

Zu einer Lösung von Chlorotris(perfluorophenyl)silan (**86**, 2.69 g, 4.76 mmol) in Chloroform (48 ml) wurde Wasser (214 μl , 11.9 mmol) gegeben und die erhaltene Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Chloroform und überschüssiges Wasser wurden bei Raumtemperatur (bei höheren Temperaturen ist beginnende Zersetzung zu beobachten) im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt. Tris(perfluorophenyl)silanol (**87**) wurde als farbloser Feststoff isoliert (2.55 g, 98%).

Schmelzpunkt: 90-91 °C (Zersetzung); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.61 (br s, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 149.2 (dm, J = 246.4 Hz, 6C), 144.1 (dm, J = 260.4 Hz, 3C), 137.6 (dm, J = 255.0 Hz, 6C), 105.2 (t, J = 27.9 Hz, 3C); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ = -128.5 (d, J = 18.7 Hz, 6F), -146.2 (tt, J = 21.0, 4.9 Hz, 3F), -(159.3 - 159.6) (m, 6F); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3454, 2934, 1645, 1588, 1519, 1457, 1379, 1295, 1261, 1141,

1091, 1026, 965, 868, 844, 806, 755, 729 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 548 (7), 547 (24), 546 (100) $[\text{M}]^+$, 398 (5), 359 (5), 332 (6), 331 (34), 329 (5), 296 (12), 277 (50), 258 (11), 247 (20), 227 (23), 211 (7), 183 (14), 168 (28), 148 (8), 129 (10), 117 (6), 99 (14), 93 (7), 83 (10); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{18}\text{HF}_{15}\text{OSi}$: 545.9557; gef.: 545.9560.

5-Bromo-1,3-di-*tert*-butyl-2-methoxybenzol (177)^[134]

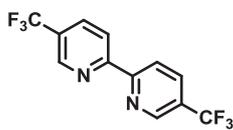


Zu einer Suspension von Natriumhydrid (987 mg, 41.1 mmol) in THF (100 ml) wurde bei 0 °C langsam eine Lösung von 4-Bromo-2,6-di-*tert*-butylphenol (7.86 g, 27.6 mmol) in THF (25 ml) gegeben und das Gemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 0 °C wurde Dimethylsulfat zugefügt und das Gemisch 17 h unter Rückfluss erhitzt. Zum Quenchen wurde bei 0 °C Wasser zugefügt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (ca. 42 ml). Nach der Zugabe von Hexan (80 ml) wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Hexan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan) lieferte Verbindung **177** als farblosen Feststoff (7.82 g, 95%).

Schmelzpunkt: 50-51 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.34 (s, 2H), 3.69 (s, 3H), 1.42 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 158.7, 146.0 (2C), 129.5 (2C), 116.4, 64.4, 35.9 (2C), 31.9 (6C); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3011, 2964, 2867, 1992, 1742, 1561, 1462, 1446, 1404, 1364, 1358, 1254, 1216, 1172, 1113, 1003, 926, 887, 868, 851, 806, 783, 762, 750, 673 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 301 (9), 300 (56), 299 (10), 298 (57) $[\text{M}]^+$, 286 (16), 285 (99), 284 (15), 283 (100), 270 (5), 268 (5), 255 (4), 243 (6), 241 (6), 227 (7), 225 (6), 213 (10), 211 (11), 171 (4), 169 (4), 129 (4), 128 (4), 115 (6), 91 (4), 57 (26), 55 (6), 43 (9), 41 (11), 29 (7); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{OBr}$: 298.0932; gef.: 298.0933.

4.2.6 Bidentate Liganden zur Stabilisierung

5,5'-Bis(trifluoromethyl)-2,2'-bipyridin (**94**)^[63]

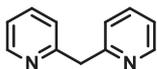


Ni(PPh₃)₂Cl₂ (1.08 g, 1.65 mmol), Zinkstaub (0.54 g, 8.25 mmol) und Tetraethylammoniumiodid (1.41 g, 2.50 mmol) wurden in THF (11 ml) suspendiert und das Gemisch 30 min gerührt, wobei es eine blutrote Farbe annahm. Eine Lösung von 2-Chloro-5-(trifluormethyl)pyridin (1.00 g, 5.50 mmol) in THF (2.75 ml) wurde zugegeben und das Gemisch 3 d bei 60 °C gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde in eine Ammoniaklösung gegossen und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels zweifacher Flash-Chromatographie gereinigt (1. Hexan/EtOAc/NEt₃ 100:5:2; 2. Hexan/CH₂Cl₂ 1:1). Bipyridin **94** wurde als leicht bräunlicher Feststoff erhalten (93.3 mg, 6%).

Schmelzpunkt: 130-131 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.97 - 8.95 (m, 2H), 8.64 - 8.60 (m, 2H), 8.11 - 8.06 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.7, 146.3 (q, *J* = 4.1 Hz), 134.3 (q, *J* = 3.5 Hz), 127.2 (q, *J* = 33.1 Hz), 123.5 (q, *J* = 272.4 Hz), 121.3; ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ = -62.8 (s, 6F); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3032, 2924, 1967, 1896, 1738, 1601, 1560, 1479, 1373, 1317, 1256, 1169, 1118, 1078, 1049, 1016, 982, 949, 842, 775, 744, 694, 679 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 293 (16), 292 (100) [M]⁺, 291 (6), 273 (25), 272 (15), 224 (5), 223 (34), 197 (6), 196 (45), 176 (4), 146 (13), 126 (8), 99 (4), 76 (4), 75 (11), 69 (14), 51 (6), 50 (6); HRMS (ESI⁺): *m/z*: ber. für C₁₂H₆N₂F₆ +Na: 315.0327; gef.: 315.0327.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[63].

Bis(2-pyridyl)methan (**95**)^[64]



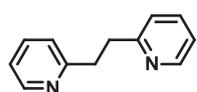
Zu einer Lösung von 2-Methylpyridin (1.98 ml, 20.0 mmol) in THF (20 ml) wurde bei -78 °C *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 12.5 ml, 20.0 mmol) über einen Zeitraum von 15 min zugetropft. Nach weiteren 45 min Rühren bei -78 °C wurde auf -20 °C erwärmt und 2-Fluoropyridin (0.86 ml, 10.0 mmol) über 5 min hinzugegetropft. Es wurde 25 min unter Rückfluss erhitzt, mit Eis hydrolysiert, die Phasen getrennt und die

wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Kugelrohrdestillation lieferte Bis(2-pyridyl)methan (**95**) als gelbliches Öl (1.45 g, 85%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.53 (ddd, J = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 2H), 7.58 (td, J = 7.7, 1.9 Hz, 2H), 7.24 (dt, J = 7.8, 1.0 Hz, 2H), 7.13 - 7.08 (m, 2H), 4.33 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 159.3, 149.3, 136.6, 123.5, 121.4, 47.2; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3390, 3064, 3008, 1588, 1567, 1471, 1431, 1309, 1213, 1149, 1097, 1050, 994, 918, 851, 748 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 171 (7), 170 (31) $[\text{M}]^+$, 169 (100), 168 (11), 142 (3), 141 (3), 78 (7), 65 (7), 63 (4), 52 (4), 51 (11), 50 (4), 39 (9), 27 (3); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2$: 170.0844; gef.: 170.0842.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^{[64],[135]}.

1,2-Bis(2-pyridyl)ethan (**96**)^[65]

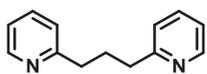


Zu einer Lösung von 2-Methylpyridin (2.97 ml, 30.0 mmol) in THF (30 ml) wurde bei 0 °C langsam *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 18.8 ml, 30.0 mmol) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt. Die Mischung wurde auf -60 °C gekühlt und eine Lösung von 1,2-Dibromethan (1.29 ml, 15.0 mmol) in THF (2 ml) wurde langsam zugetropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 3 h gerührt, bevor eine ges. KOH_{aq} -Lösung (4.0 g KOH in 3.6 ml Wasser) zugegeben wurde. Es wurde auf 0 °C gekühlt und vorsichtig geschüttelt, bevor die Lösung vom Niederschlag abdekantiert und dieser mit THF gewaschen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über festem KOH über Nacht getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Kugelrohrdestillation lieferte 1,2-Bis(2-pyridyl)ethan (**96**) als gelbliches Öl (2.44 g, 88%).

Schmelzpunkt: 47-48 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.52 (ddd, J = 4.9, 1.7, 0.9 Hz, 2H), 7.53 (td, J = 7.7, 1.9 Hz, 2H), 7.10 (dt, J = 7.8, 1.0 Hz, 2H), 7.08 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.1 Hz, 2H), 3.22 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 161.0, 149.1, 136.3, 123.0, 121.1, 38.0; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3062, 3005, 2963, 2928, 2857, 2007, 1964, 1856, 1663, 1588, 1567, 1471, 1450, 1436, 1306, 1215, 1156, 1080, 1049, 992, 891, 785, 750 cm^{-1} ; MS (ESI+): m/z (%): 185 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$; HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$: 184.1000; gef.: 184.0999.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[65].

1,3-Bis(2-pyridyl)propan (97)^[66]

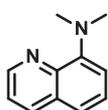


In einem 2-Halskolben mit Rückflusskühler wurde eine Mischung von 2-Methylpyridin (23.0 ml, 232 mmol) und Natrium (115 mg, 2.50 mmol) auf 90 °C erhitzt, bis das Natrium sich vollständig gelöst hatte und eine dunkelbraune Lösung entstanden war. Die Lösung wurde auf 120 °C erhitzt und 2-Vinylpyridin (5.04 ml, 46.5 mmol) tropfenweise hinzugefügt. Es wurde 4 h bei 120 °C gerührt, danach auf 0 °C gekühlt und dann Methanol (2.5 ml) hinzugefügt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt. Kugelrohrdestillation des zurückgebliebenen braunen Öls lieferte 1,3-Bis(2-pyridyl)propan (97) als gelbliches Öl (2.56 g, 28%).

^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 8.47 (ddd, J = 4.8, 1.7, 0.8 Hz, 2H), 7.68 (td, J = 7.7, 1.9 Hz, 2H), 7.24 (dt, J = 7.8, 1.0 Hz, 2H), 7.08 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.0 Hz, 2H), 2.74 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 2.06 (quint, J = 7.6 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 161.3, 148.9, 136., 122.7, 121.1, 37.0, 29.1; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3398, 3065, 3007, 2926, 2860, 1736, 1589, 1567, 1473, 1433, 1354, 1293, 1218, 1149, 1101, 1050, 992, 888, 747 cm^{-1} ; MS (ESI+): m/z (%): 199 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$; HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2 + \text{H}$: 199.1230; gef.: 199.1232.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[66].

8-(Dimethylamino)chinolin (98)^[67]



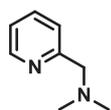
Eine Mischung von 8-Aminochinolin (1.84 g, 12.76 mmol) und Trimethylphosphat (1.19 g, 8.51 mmol) wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Es wurde auf 50 °C gekühlt, NaOH_{aq} -Lösung (1.05 g NaOH in 4.2 ml Wasser) hinzugefügt und die resultierende Lösung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die heiße Lösung wurde in ein Becherglas gefüllt, wo sich beim Abkühlen ein Öl über einem Feststoff abschied. Das Öl wurde abdekantiert und der Feststoff mit Et_2O gewaschen. Das Öl und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid versetzt und über Nacht stehen gelassen, bevor er mit HCl_{aq} -

Lösung (0.84 ml conc. HCl_{aq} in 1.26 ml Wasser) behandelt wurde bis die Base in Lösung ging. Die erhaltene wässrige Phase wurde mit Et_2O gewaschen und mit NaOH_{aq} -Lösung (25%ig) basisch gemacht. Es wurde mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen der basischen Extraktion wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es wurde ein Gemisch aus bis- und monomethyliertem Produkt erhalten, das durch Flash-Chromatographie (Hexan/ $\text{EtOAc}/\text{NEt}_3$ 120:40:1) getrennt wurde. 8-(Dimethylamino)chinolin (**98**) wurde als bräunliches Öl erhalten (890 mg, 41%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.89 (dd, J = 4.1, 1.8 Hz, 1H), 8.09 (dd, J = 8.3, 1.8 Hz, 1H), 7.45 - 7.33 (m, 3H), 7.14 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 3.09 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 150.3, 147.8, 142.7, 136.3, 129.5, 126.5, 120.9, 120.8, 115.7, 44.5 (2C); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3030, 2941, 2826, 2778, 1738, 1605, 1595, 1566, 1500, 1477, 1420, 1384, 1364, 1330, 1241, 1210, 1186, 1139, 1080, 1060, 1032, 976, 933, 841, 822, 804, 788, 748, 679 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 173 (5), 172 (34) $[\text{M}]^+$, 171 (4), 158 (12), 157 (100), 156 (10), 155 (10), 143 (25), 142 (6), 130 (14), 129 (28), 128 (11), 103 (4), 102 (9), 101 (4), 78 (5), 77 (4), 51 (4), 40 (4); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$: 172.1000; gef.: 172.0999.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[136].

2-(Dimethylaminomethyl)pyridin (**100**)



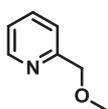
In einem 25 ml Rundkolben wurde Ameisensäure (3.77 ml, 100 mmol) vorgelegt und bei 0 °C erst 2-(Aminomethyl)pyridin (2.16 g, 20.0 mmol), dann Formaldehyd (35%ig in Wasser, 3.46 ml, 44.0 mmol) zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde HCl_{conc} . (4 ml) zugegeben und alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt (10 mbar). Der erhaltene braune Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit 25%iger NaOH_{aq} -Lösung basisch gemacht und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Reinigung des erhaltenen Rohproduktes durch Kugelrohrdestillation lieferte 2-(Dimethylaminomethyl)pyridin (**100**) als farbloses Öl (1.76 g, 65%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.54 (ddd, J = 4.9, 1.7, 0.9 Hz, 1H), 7.63 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.16 - 7.12 (m, 1H), 3.58 (s, 2H), 2.28 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 158.8, 149.2, 136.4, 123.1, 122.0, 65.7, 45.5 (2C);

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3413, 3052, 2973, 2943, 2857, 2819, 2772, 1736, 1589, 1570, 1473, 1455, 1435, 1360, 1301, 1257, 1172, 1150, 1096, 1035, 994, 981, 893, 857, 756 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 136 (3) $[\text{M}]^+$, 135 (9), 133 (7), 121 (5), 107 (7), 106 (5), 94 (8), 93 (45), 92 (8), 80 (5), 79 (21), 78 (12), 65 (6), 58 (8), 55 (6), 52 (6), 51 (7), 45 (6), 44 (7), 43 (7), 42 (5), 40 (100); HRMS (CI): m/z : ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 + \text{H}$: 137.1079; gef.: 137.1080.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[137].

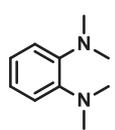
2-(Methoxymethyl)pyridin (**101**)^[69]



Eine Lösung von 2-(Chloromethyl)pyridin Hydrochlorid (1.64g, 10.0 mmol) in Wasser (10 ml) wurde mit Na_2CO_3 neutralisiert und nach Zugabe von NaCl mit Et_2O (2.5 ml) extrahiert. Die organische Phase wurde über Nacht mit Na_2SO_4 und Aktivkohle stehen gelassen. Die erhaltene klare und farblose Lösung wurde in einen Dreihalskolben mit Gaseinlass und Gasauslass (verbunden mit einer H_2SO_4 -Gaswaschflasche und einer Sicherheitswaschflasche) filtriert. Zu dieser Lösung wurde über 2 h eine Lösung von Natriummethoxid (594 mg, 11.0 mmol) in Methanol (5 ml) gegeben und das Gemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde filtriert und flüchtige Komponenten wurden im Vakuum (10 mbar) entfernt. Eine Reinigung des erhaltenen Rohproduktes durch Kugelrohrdestillation lieferte 2-(Methoxymethyl)pyridin (**101**) als farbloses Öl (505 mg, 41%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.54 (ddd, J = 4.8, 1.6, 0.9 Hz, 1H), 7.68 (td, J = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.19 - 7.15 (m, 1H), 4.57 (s, 2H), 3.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 158.3, 149.0, 136.7, 122.3, 121.2, 75.4, 58.7; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3446, 2987, 2928, 2888, 2824, 1738, 1590, 1571, 1475, 1434, 1376, 1196, 1148, 1111, 1090, 1047, 994, 970, 925, 756, 731 cm^{-1} ; MS (ESI+): m/z (%): 146 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$; HRMS (CI): m/z : ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_1\text{O}_1 + \text{H}$: 124.0762; gef.: 124.0761.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[138].

1,2-Bis(dimethylamino)benzol (102)

Eine Mischung von 1,2-Diaminobenzol (1.95 g, 18.0 mmol) und Trimethylphosphat (3.36 g, 24.0 mmol) wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Es wurde auf 50 °C gekühlt, NaOH_{aq.}-Lösung (3.0 g NaOH in 12 ml Wasser) hinzugefügt und die resultierende Lösung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die heiße Lösung wurde in einen Erlenmeyerkolben gefüllt, wo sich beim Abkühlen ein Öl über einem Feststoff abschied. Das Öl wurde abdekantiert und der Feststoff mit Et₂O gewaschen. Das Öl und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid versetzt und über Nacht stehen gelassen, bevor er mit HCl_{aq.}-Lösung (2.4 ml conc. HCl_{aq.} in 3.6 ml Wasser) behandelt wurde bis die Base in Lösung ging. Die erhaltene saure wässrige Phase wurde mit Et₂O gewaschen und anschließend mit NaOH_{aq.}-Lösung (25%ig) basisch gemacht. Es wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen der basischen Extraktion wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc/NEt₃ 100:3:1) lieferte 1,2-Bis(dimethylamino)benzol (**102**) als gelbliches Öl (1.61 g, 54%).

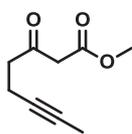
¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.87 (s, 4H), 2.77 (s, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 145.4, 121.6, 117.8, 41.2; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3059, 2975, 2937, 2854, 2821, 2773, 1737, 1591, 1497, 1480, 1449, 1315, 1293, 1195, 1161, 1142, 1096, 1051, 952, 936, 917, 845, 777, 743, 691 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 164 (33) [M]⁺, 149 (8), 147 (7), 134 (15), 133 (28), 132 (10), 120 (7), 118 (5), 106 (6), 91 (10), 77 (5), 70 (10), 55 (8), 41 (8), 40 (100); HRMS (EI): *m/z*: ber. für C₁₀H₁₆N₂: 164.1313; gef.: 164.1313.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[139].

4.3 Goldkatalysierte Reaktionen von Alkinen

4.3.1 Synthese von 2-Hydroxybenzoesäureestern

3-Oxo-6-Octinsäuremethylester (**136**)^[112]

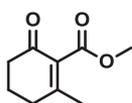


Zu einer Suspension von Natriumhydrid (792 mg, 33.0 mmol) in THF (50 ml) wurde bei 0 °C langsam über 30 min Methylacetoacetat (**138**, 3.48 g, 30.0 mmol) getropft. Dann wurde *n*-BuLi hinzugefügt (1.6 M in Hexan, 19.7 ml, 31.5 mmol) und weitere 15 min bei 0 °C gerührt, bevor eine Lösung von 1-Brom-2-butin (4.79 g, 36.0 mmol) in THF (10 ml) zugegeben wurde. Nach weiteren 15 min bei 0 °C wurde mit 1 M HCl_{aq}-Lösung gequenchet, mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Pentan/Et₂O 4:1) des Rückstands lieferte 3-Oxo-6-Octinsäuremethylester (**136**) als gelbliches Öl (4.08 g, 81%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.72 (s, 3H), 3.46 (s, 2H), 2.72 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.43 - 2.35 (m, 2H), 1.73 (t, *J* = 2.6 Hz, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 201.0, 167.4, 77.1, 76.4, 52.3, 48.9, 42.2, 13.2, 3,4; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2923, 1742, 1715, 1660, 1630, 1436, 1407, 1365, 1320, 1254, 1196, 1152, 1081, 1024, 991, 846, 807, 728 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 168 (1) [M]⁺, 167 (2), 153 (32), 137 (7), 109 (10), 108 (47), 101 (13), 96 (7), 95 (100), 94 (10), 69 (8), 67 (50), 66 (28), 65 (15), 59 (24), 57 (7), 53 (14), 51 (5), 43 (10), 42 (7), 41 (24), 39 (15), 29 (5), 27 (10); HRMS (CI): *m/z*: ber. für C₉H₁₂O₃ +H: 169.0865; gef.: 169.0863. Das Produkt liegt teilweise in der Enol-Form vor.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[112].

Ester **137**



Der zur Herstellung von Ester **137** verwendete Katalysator [AuPPh₃]⁺[NTf₂]⁻ kann entweder *in situ* erzeugt (Methode A) oder als isolierter Komplex eingesetzt werden (Methode B).

Methode A: Eine Lösung von AuClPPh₃ (148 mg, 300 μmol) und AgNTf₂ (116 mg, 300 μmol) in CH₂Cl₂ (15 ml) wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenfilter zu einer Lösung von Alkin **136**

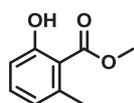
(2.52 g, 15.0 mmol) in CH_2Cl_2 (60 ml) gegeben. Die erhaltene gelbliche Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, durch ein Pad aus je einer Schicht Celite[®] und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 2:1) des Rückstands lieferte Ester **137** als gelbliches Öl (2.45 g, 97%).

Methode B: Zu einer Lösung von Alkin **136** (631 mg, 3.75 mmol) in CH_2Cl_2 (19 ml) wurde $[\text{AuPPh}_3]^+[\text{NTf}_2]^-$ (**141**, 55.5 mg, 75.0 μmol) gegeben. Die erhaltene gelbliche Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, durch ein Pad aus je einer Schicht Celite[®] und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 2:1) des Rückstands lieferte Ester **137** als gelbliches Öl (610 mg, 97%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.82$ (s, 3H), 2.44 - 2.36 (m, 4H), 2.04 - 1.96 (m, 5H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 195.0$, 167.3, 160.6, 133.0, 52.1, 36.8, 31.6, 22.2, 21.6; IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2951$, 1730, 1666, 1631, 1433, 1379, 1364, 1351, 1329, 1305, 1231, 1198, 1181, 1137, 1072, 1022, 952, 931, 895, 852, 766 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 168 (53) $[\text{M}]^+$, 140 (26), 137 (55), 136 (92), 112 (88), 83 (11), 82 (100), 81 (12), 79 (13), 67 (15), 66 (10), 59 (10), 55 (48), 54 (14), 53 (27), 41 (18), 39 (24), 27 (20); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$: 168.0786; gef.: 168.0785.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^{[110],[140]}.

2-Hydroxy-6-methylbenzoesäuremethylester (**142**)



Zur Herstellung von Hydroxybenzoesäureester **142** wurden verschiedene Methoden eingesetzt (vgl. Abschnitt 2.3.1).

Methode A: Zu einer Lösung von Ester **137** (84.1 mg, 0.50 mmol) in Toluol (2.0 ml) wurde DDQ (114 mg, 0.50 mmol) gegeben und die resultierende blutrote Lösung 16 h bei 100 °C gerührt. Eine Kontrolle des Reaktionsverlaufs mittels GC/MS zeigte unvollständigen Umsatz, daher wurde erneut DDQ zugegeben (22.7 mg, 0.10 mmol) und erneut für 1 h auf 100 °C erhitzt. Nachdem vollständiger Umsatz erreicht war, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein kurzes Celite[®]-Pad filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde mit Chloroform extrahiert, erneut durch Celite[®] filtriert

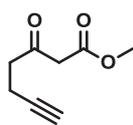
und am Rotationsverdampfer eingeengt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 10:1) des Rückstands lieferte Hydroxybenzoesäureester **142** als farblosen Feststoff (42.3 mg, 51%).

Methode B: Zu einer Lösung von Ester **137** (168 mg, 1.00 mmol) in Acetonitril (4.0 ml) wurden in einem Young-Schlenk bei -20 °C TMSCl (140 µl, 1.10 mmol) und DDQ (250 mg, 1.10 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde im geschlossenen Gefäß langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und dann für 6 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Aceton verdünnt bis der Niederschlag vollständig gelöst war und die Lösung im Vakuum direkt auf Silica adsorbiert. Flash-Chromatographie (Pentan/Et₂O 10:1) lieferte Hydroxybenzoesäureester **142** als farblosen Feststoff (125 mg, 75%).

Methode C: In einem 100 ml Rundkolben wurden Ester **137** (336 mg, 2.00 mmol), Pd(TFA)₂ (166 mg, 0.50 mmol), 2-(Dimethylamino)pyridin (122 mg, 1.00 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure (380 mg, 2.00 mmol) in DMSO (2.0 ml) gelöst. Durch die Lösung wurde für 10 min vorsichtig Sauerstoffgas geleitet, bevor der Kolben mit einem Sauerstoff-Ballon verschlossen und für 24 h unter kräftigem Rühren auf 80 °C erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Et₂O (25 ml) und ges. NH₄Cl_{aq.}-Lösung (25 ml) hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Pentan/Et₂O 2:1) des Rückstands lieferte Hydroxybenzoesäureester **142** als farblosen Feststoff (267 mg, 80%).

Schmelzpunkt: 32-33 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.28 (s, 1H), 7.27 (dd, *J* = 8.2, 7.6 Hz, 1H), 6.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 2.54 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.2, 162.8, 141.3, 134.2, 122.9, 115.6, 112.3, 52.1, 24.0; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3055, 2955, 1733, 1660, 1606, 1579, 1439, 1381, 1346, 1307, 1291, 1250, 1209, 1164, 1116, 1078, 1035, 977, 939, 878, 838, 804, 755, 701 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 166 (39), [M]⁺, 135 (23), 134 (100), 107 (5), 106 (42), 105 (27), 79 (8), 78 (31), 77 (29), 63(5), 53 (7), 52 (11), 51 (17), 50 (5), 39 (16), 27 (5); HRMS (EI): *m/z*: ber. für C₉H₁₀O₃ + Na: 166.0630; gef.: 166.0628.

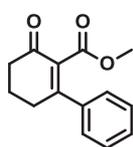
Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[141].

3-Oxo-6-heptinsäuremethylester (145)

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (0.66 g, 27.5 mmol) in THF (50 ml) wurde bei 0 °C langsam über 30 min Methylacetoacetat (**138**, 2.90 g, 25.0 mmol) getropft. Dann wurde *n*-BuLi hinzugefügt (1.6 M in Hexan, 16.4 ml, 31.3 mmol) und weitere 15 min bei 0 °C gerührt, bevor eine Lösung von 3-Brompropin (3.72 g, 31.3 mmol) in THF (10 ml) zugegeben wurde. Nach weiteren 15 min bei 0 °C wurde mit 1 M HCl_{aq.}-Lösung gequench, mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Pentan/Et₂O 3:1→2:1) des Rückstands und anschließende Entfernung von verbliebenem Methylacetoacetat (**138**) im Vakuum (10⁻³ mbar, 25 °C) lieferte 3-Oxo-6-heptinsäuremethylester (**145**) als farbloses Öl (1.54 g, 40%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.72 (s, 3H), 3.47 (s, 2H), 2.79 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.45 (td, *J* = 7.2, 2.7 Hz, 2H), 1.95 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 200.3, 167.3, 82.4, 69.0, 52.4, 48.9, 41.5, 12.8; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3287, 2955, 1741, 1715, 1436, 1407, 1364, 1319, 1256, 1197, 1156, 1133, 1083, 1021, 991, 887, 841 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 154 (2) [M]⁺, 153 (3), 139 (4), 123 (6), 101 (19), 95 (10), 94 (40), 82 (6), 81 (100), 80 (7), 69 (6), 59 (32), 57 (11), 53 (75), 52 (11), 51 (8), 43 (9), 42 (9), 39 (7), 29 (6), 27 (18); HRMS (EI): *m/z*: ber. für C₈H₁₀O₃: 154.0630; gef.: 154.0630. Das Produkt liegt teilweise in der Enol-Form vor.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[142].

Ester 147

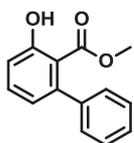
Eine Lösung von AuClPPh₃ (14.8 mg, 30.0 μmol) und AgNTf₂ (11.6 mg, 30.0 μmol) in CH₂Cl₂ (1.5 ml) wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenfilter zu einer Lösung von Alkin **143** (345 mg, 1.50 mmol) in CH₂Cl₂ (6.0 ml) gegeben. Die erhaltene gelbliche Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Eine Reaktionskontrolle nach 75 min zeigte nur geringen Umsatz, daher wurde weitere Katalysatorlösung (AuClPPh₃: 22.3 mg, 45.0 μmol; AgNTf₂: 17.5 mg, 45 μmol; CH₂Cl₂: 1.5 ml) zugegeben

und weitere 15 h gerührt. Anschließend wurde durch ein Pad aus je einer Schicht Celite[®] und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 2:1) des Rückstands lieferte Ester **147** als gelbliches Öl (327 mg, 95%).

Schmelzpunkt: 85-86 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 - 7.31 (m, 5H), 3.57 (s, 3H), 2.76 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 2.57 - 2.52 (m, 2H), 2.19 - 2.12 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 195.2, 167.2, 159.7, 138.8, 133.0, 129.5, 128.5 (2C), 126.4 (2C), 52.0, 36.9, 31.2, 22.0; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3311, 3052, 2946, 2920, 2883, 1727, 1687, 1665, 1609, 1571, 1494, 1460, 1436, 1357, 1351, 1327, 1305, 1283, 1227, 1190, 1155, 1135, 1102, 1092, 1057, 1042, 1030, 1013, 998, 950, 934, 921, 883, 855, 838, 773, 762, 731, 706 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 231 (16), 230 (100) [M]⁺, 215 (13), 202 (27), 200 (11), 199 (69), 198 (19), 174 (70), 171 (14), 170 (55), 145 (20), 144 (68), 143 (11), 142 (12), 141 (13), 129 (19), 128 (23), 116 (32), 115 (51), 103 (15), 89 (10), 77 (11), 55 (28); HRMS (ESI⁺): *m/z*: ber. für C₁₄H₁₄O₃: 253.0835; gef.: 253.0833.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[110].

2-Hydroxy-6-phenylbenzoesäuremethylester (**148**)



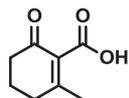
Zu einer Lösung von Ester **147** (161 mg, 700 μmol) in Acetonitril (2.8 ml) wurden in einem Young-Schlenk bei -20 °C TMSCl (98 μl, 770 μmol) und DDQ (175 mg, 770 μmol) gegeben. Das Gemisch wurde im geschlossenen Gefäß langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und dann für 6 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Aceton verdünnt bis der Niederschlag vollständig gelöst war und im Vakuum direkt auf Silica adsorbiert. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 10:1) lieferte Hydroxybenzoesäureester **148** als farblosen Feststoff (131 mg, 82%).

Schmelzpunkt: 35-36 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.63 (s, 1H), 7.44 - 7.32 (m, 4H), 7.25 - 7.22 (m, 2H), 7.01 (dd, J = 8.4, 1.1 Hz, 1H), 6.81 (dd, J = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 3.49 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 171.3, 161.3, 144.8, 142.7, 133.6, 128.1 (2C), 127.6 (2C), 126.8, 122.6, 116.6, 112.1, 51.7; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3059, 2952, 1952, 1735, 1662, 1599, 1570, 1501, 1435, 1338, 1316, 1268, 1214, 1170, 1122, 1096, 1064, 1028, 999, 961, 897, 836, 815, 760, 740, 711, 697 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 229 (7), 228 (44)

$[M]^+$, 197 (18), 196 (100), 169 (10), 168 (64), 141 (8), 140 (21), 139 (40), 115 (13), 114 (7), 84 (5), 70 (5), 63 (7), 51 (5), 39 (5); HRMS (ESI⁺): m/z : ber. für $C_{14}H_{12}O_3 + Na$: 251.0679; gef.: 251.0678.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[143].

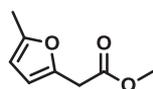
Carbonsäure 150



Eine Lösung von $AuCIPPh_3$ (14.8 mg, 30.0 μ mol) und $AgNTf_2$ (11.6 mg, 30.0 μ mol) in CH_2Cl_2 (1.5 ml) wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenfilter zu einer Lösung von Alkin **144** (315 mg, 1.50 mmol) in CH_2Cl_2 (6.0 ml) gegeben. Die erhaltene gelbliche Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, über ein Pad aus je einer Schicht Celite[®] und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc/HOAc 50:50:1) des Rückstands und wiederholte azeotrope Destillation mit Toluol am Rotationsverdampfer lieferte Carbonsäure **150** als gelbliches viskoses Öl (154 mg, 67%).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.62 (br s, 1H), 2.68 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 2.61 - 2.56 (m, 2H), 2.54 (s, 3H), 2.03 - 1.95 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 202.5, 181.7, 164.8, 124.6, 37.3, 36.4, 25.5, 20.5; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3394, 2941, 1706, 1642, 1455, 1347, 1280, 1259, 1187, 1133, 1056, 969, 944, 917, 887, 826, 791, 772, 741 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 154 (5) $[M]^+$, 137 (12), 136 (100), 126 (11), 110 (28), 98 (81), 95 (15), 82 (26), 80 (15), 79 (14), 70 (14), 67 (22), 55 (22), 53 (17), 42 (10), 41 (13), 39 (31), 27 (16); HRMS (EI): m/z : ber. für $C_8H_{10}O_3$: 154.0630; gef.: 154.0631.

Furan 152



Furan **152** wurde goldkatalysiert sowohl aus Alkin **145** als auch aus Alkin **146** synthetisiert:

Aus Alkin **145**: Eine Lösung von $AuCIPPh_3$ (27.2 mg, 55.0 μ mol) und $AgNTf_2$ (19.4 mg, 50.0 μ mol) in CH_2Cl_2 (1.6 ml) wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenfilter zu einer Lösung von Alkin **145**

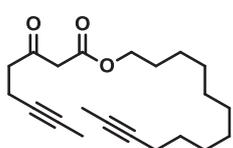
(154 mg, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (3.4 ml) gegeben. Die erhaltene gelbliche Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, über ein Pad aus je einer Schicht Celite[®] und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel vorsichtig (Produkt sehr flüchtig) am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Pentan/ Et_2O 9:1) des Rückstands lieferte Furan **152** als farbloses Öl (138 mg, 89%).

Aus Alkin **146**: Eine Lösung von AuClPPh_3 (14.8 mg, 30.0 μmol) und AgNTf_2 (11.6 mg, 30.0 μmol) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenfilter zu einer Lösung von Alkin **146** (136 mg, 600 μmol) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) gegeben. Die erhaltene gelbliche Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion verlief sehr langsam. Als der Umsatz nach 6 d noch immer unvollständig war, wurde erneut Katalysatorlösung zugegeben (AuClPPh_3 : 14.8 mg, 30.0 μmol ; AgNTf_2 : 11.6 mg, 30.0 μmol ; CH_2Cl_2 : 1.0 ml) und weitere 24 h gerührt. Als der Umsatz vollständig war, wurde über ein Pad aus je einer Schicht Celite[®] und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel vorsichtig (Produkt sehr flüchtig) am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/ EtOAc 9:1) des Rückstands lieferte Furan **152** als farbloses Öl (28.1 mg, 30%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.08 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 5.90 (dq, J = 3.0, 1.0 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.63 (s, 2H), 2.26 (dd, J = 1.0, 0.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 170.1, 151.7, 145.6, 108.7, 106.3, 52.2, 34.0, 13.5; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954, 2925, 1739, 1617, 1568, 1436, 1340, 1271, 1218, 1194, 1141, 1021, 1010, 970, 953, 909, 888, 846, 783, 702 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 154 (32) $[\text{M}]^+$, 96 (11), 95 (100), 94 (4), 79 (3), 67 (3), 59 (3), 52 (4), 51 (5), 43 (19), 41 (7), 27 (3); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$: 154.0630; gef.: 154.0630.

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten^[144].

3-Oxo-6-Octinsäure-(11-tridecinyl)ester (**155**)

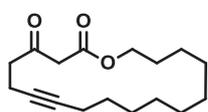


Zu einer Lösung von Ester **136** (1.68 g, 10.0 mmol) und Alkinol **154** (2.45 g, 12.5 mmol) in Toluol (20 ml) wurde Cäsiumfluorid (152 mg, 1.00 mmol) gegeben und die erhaltene Suspension 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, der Rückstand mit EtOAc

gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 9:1) des Rückstands lieferte Ester **155** als farbloses viskoses Öl (2.75 g, 83%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.12 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 3.45 (s, 2H), 2.74 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.40 (tq, J = 7.6, 2.5 Hz, 2H), 2.10 (tq, J = 7.2 Hz, 2.5 Hz, 2H), 1.77 (t, J = 2.5 Hz, 3H), 1.74 (t, J = 2.5 Hz, 3H), 1.67 - 1.59 (m, 2H), 1.50 - 1.41 (m, 2H), 1.38 - 1.23 (m, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 201.1, 167.0, 79.4, 77.1, 76.4, 75.3, 65.6, 49.2, 42.2, 29.4 (2C), 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.5, 25.8, 18.7, 13.2, 3.4 (2C); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2915, 2850, 1738, 1704, 1469, 1434, 1411, 1371, 1332, 1281, 1253, 1191, 1133, 1087, 1040, 1020, 985, 970, 923, 787, 755, 721 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 332 (2) $[\text{M}]^+$, 317 (5), 161 (9), 154 (12), 153 (25), 147 (12), 137 (14), 134 (10), 133 (15), 121 (17), 120 (19), 119 (20), 110 (17), 109 (26), 108 (18), 107 (18), 95 (69), 94 (11), 93 (22), 83 (10), 81 (46), 80 (11), 79 (27), 69 (44), 68 (45), 67 (100), 66 (25), 65 (13), 55 (74), 54 (14), 53 (30), 43 (34), 42 (11), 41 (72), 39 (13), 29 (13), 27 (10); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$: 332.2351; gef.: 332.2352. Das Produkt liegt teilweise in der Enol-Form vor.

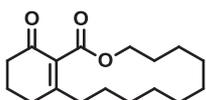
Cycloalkin **158**



Zu einer Lösung von Dialkin **155** (166 mg, 500 μmol) in CH_2Cl_2 (2 ml) wurde zuerst NEt_3 (83 μl , 600 μmol) gegeben, bevor langsam TMSCl (70 μl , 550 μmol) zugetropft wurde. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol (250 ml) aufgenommen, gepulvertes 5 Å Molsieb (1.0 g) zugegeben und diese Suspension 10 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Katalysator **108** (27.1 mg, 25 μmol) in Toluol (1 ml) hinzugefügt und das Gemisch 16 h bei 80 °C gerührt. Da Ester **155** und Cycloalkin **158** identische R_F -Werte aufweisen und säulenchromatographisch nicht getrennt werden konnten, wurde vollständiger Umsatz durch Zugabe einer weiteren Katalysatorladung (27.1 mg, 25 μmol) und Rühren für weitere 4 h bei 80 °C sichergestellt. Das Reaktionsgemisch wurde über ein kurzes Kieselgelpad filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/Aceton 15:1) des Rückstands lieferte Cycloalkin **158** als farblosen Feststoff (125 mg, 90%).

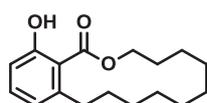
Schmelzpunkt: 40-41 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.20 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 3.44 (s, 2H), 2.78 - 2.73 (m, 2H), 2.45 - 2.39 (m, 2H), 2.17 - 2.13 (m, 2H), 1.71 - 1.62 (m, 2H), 1.47 - 1.37 (m, 6H), 1.37 - 1.29 (m, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 200.7, 167.0, 81.1, 78.5, 65.4, 49.9, 41.9, 28.1, 27.6 (2C), 27.4, 27.3, 27.0, 26.7, 25.3, 18.3, 13.3; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2966, 2924, 2852, 1742, 1713, 1689, 1469, 1443, 1428, 1402, 1391, 1367, 1336, 1312, 1269, 1240, 1203, 1144, 1125, 1080, 1038, 1018, 995, 978, 955, 929, 914, 892, 868, 816, 784, 726, 704 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 278 (39) $[\text{M}]^+$, 250 (9), 234 (17), 193 (10), 176 (10), 165 (32), 153 (38), 152 (48), 149 (39), 139 (30), 135 (27), 121 (24), 119 (20), 109 (68), 108 (26), 107 (61), 105 (20), 96 (23), 95 (27), 94 (42), 93 (43), 91 (39), 87 (20), 81 (43), 80 (32), 79 (73), 77 (32), 69 (47), 67 (60), 65 (24), 55 (96), 53 (24), 43 (47), 42 (22), 41 (100), 39 (25), 29 (30); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3 + \text{Na}$: 301.1774; gef.: 301.1775. Das Produkt liegt teilweise in der Enol-Form vor.

Bicyclus 159



Eine Lösung von AuClPPh_3 (15.0 mg, 30.3 μmol) und AgNTf_2 (10.7 mg, 27.5 μmol) in CH_2Cl_2 (0.9 ml) wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenfilter zu einer Lösung von Cycloalkin **158** (153 mg, 550 μmol) in CH_2Cl_2 (1.8 ml) gegeben. Die erhaltene gelbliche Lösung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, durch ein Pad aus je einer Schicht Celite[®] und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 3:1) des Rückstands lieferte Bicyclus **159** als farblosen Feststoff (149 mg, 97%).

Schmelzpunkt: 69-70 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.31 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 2.42 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.38 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 2.29 - 2.23 (m, 2H), 2.04 - 1.96 (m, 2H), 1.73 - 1.66 (m, 2H), 1.59 - 1.50 (m, 2H), 1.46 - 1.22 (m, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 195.5, 167.4, 163.2, 133.3, 64.0, 37.0, 35.0, 29.0, 27.4, 27.3, 25.7, 25.3, 24.7, 24.3, 23.9, 22.1, 21.9; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3526, 3317, 2927, 2906, 2852, 2683, 1715, 1667, 1617, 1460, 1440, 1433, 1420, 1385, 1368, 1345, 1328, 1302, 1268, 1239, 1206, 1185, 1170, 1153, 1145, 1104, 1070, 1062, 1040, 1028, 965, 948, 925, 897, 880, 802, 775, 762, 734, 703, 694 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 278 (9) $[\text{M}]^+$, 163 (7), 149 (12), 136 (10), 110 (8), 79 (18), 77 (11), 69 (12), 67 (18), 66 (10), 55 (100), 53 (19), 43 (30), 42 (19), 41 (98), 39 (25), 29 (38), 27 (26); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3 + \text{Na}$: 301.1774; gef.: 301.1772.

Hydroxybenzoesäureester 160

Zur Herstellung von Hydroxybenzoesäureester **160** wurden verschiedene Methoden eingesetzt (vgl. Abschnitt 2.3.1).

Methode A: Zu einer Lösung von Bicyclus **159** (73.3 mg, 250 μmol) in Toluol (1.25 ml) wurde DDQ (62.4 mg, 275 μmol) gegeben und die resultierende blutrote Lösung 5 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Quenchen mit NEt_3 wurde filtriert und alle flüchtigen Komponenten des Filtrats im Vakuum (10^{-3} mbar) entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 25:1) des Rückstands lieferte Hydroxybenzoesäureester **160** als farblosen Feststoff (22.0 mg, 32%).

Methode B: Zu einer Lösung von Bicyclus **159** (195 mg, 700 μmol) in Acetonitril (2.8 ml) wurden in einem Young-Schlenk bei -20 °C TMSCl (98 μl , 770 μmol) und DDQ (175 mg, 770 μmol) gegeben. Das Gemisch wurde im geschlossenen Gefäß langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und dann für 6 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Aceton verdünnt bis der Niederschlag vollständig gelöst war und die Lösung im Vakuum direkt auf Silica adsorbiert. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 15:1→6:1) lieferte neben nicht umgesetztem Bicyclus **159** (54.0 mg, 28%) Hydroxybenzoesäureester **160** als farblosen Feststoff (92.5 mg, 48%).

Methode C: Zu einer Lösung von Bicyclus **159** (69.6 mg, 250 μmol) in Acetonitril (1.0 ml) wurden in einem Young-Schlenk bei -20 °C TMSCl (38.1 μl , 300 μmol) und DDQ (68.1 mg, 300 μmol) gegeben. Das Gemisch wurde im geschlossenen Gefäß langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. DC-Kontrolle zeigte unvollständigen Umsatz, daher wurden bei -20 °C weiteres TMSCl (25.4 μl , 200 μmol) und DDQ (45.4 mg, 200 μmol) hinzugefügt und weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung für 6 h auf 90 °C erhitzt, nach dem Abkühlen mit Aceton verdünnt bis der Niederschlag vollständig gelöst war und im Vakuum direkt auf Silica adsorbiert. Flash-Chromatographie (Pentan/ Et_2O 10:1) lieferte Hydroxybenzoesäureester **160** als farblosen Feststoff (20.8 mg, 30%).

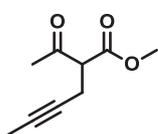
Methode D: In einem 25 ml Rundkolben wurden Bicyclus **159** (83.5 mg, 300 μmol), $\text{Pd}(\text{TFA})_2$ (24.9 mg, 75 μmol), 2-(Dimethylamino)pyridin (18 μl , 150 μmol) und *p*-Toluolsulfonsäure (57.1 mg, 300 μmol) in DMSO (0.6 ml) gelöst. Durch die Lösung wurde 10 min vorsichtig Sauerstoffgas geleitet, bevor der Kolben mit einem Sauerstoff-

Ballon verschlossen und für 24 h unter kräftigem Rühren auf 80 °C geheizt wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Et₂O (10 ml) und ges. NH₄Cl_{aq.}-Lösung (10 ml) hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Pentan/Et₂O 15:1) des Rückstands lieferte Hydroxybenzoesäureester **160** als farblosen Feststoff (36.0 mg, 43%).

Schmelzpunkt: 73-74 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.26 (s, 1H), 7.29 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.83 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 6.74 (dd, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 4.44 - 4.41 (m, 2H), 2.88 - 2.82 (m, 2H), 1.84 - 1.76 (m, 2H), 1.63 - 1.32 (m, 14H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.1, 162.4, 146.1, 134.0, 122.4, 115.4, 112.3, 66.1, 36.5, 31.2, 27.3, 27.0, 26.5, 26.2, 23.6, 23.1, 22.9; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2941, 2915, 2899, 2846, 1952, 1868, 1652, 1606, 1572, 1470, 1441, 1388, 1373, 1342, 1310, 1292, 1256, 1241, 1213, 1204, 1164, 1141, 1124, 1101, 1071, 1048, 1030, 1019, 976, 936, 910, 885, 863, 815, 802, 789, 769, 756, 712 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 277 (20), 276 (100) [M]⁺, 258 (20), 240 (10), 211 (11), 197 (14), 173 (18), 162 (27), 161 (37), 160 (16), 152 (53), 148 (28), 147 (51), 146 (32), 135 (16), 134 (65), 107 (14), 105 (19), 91 (13), 77 (16), 55 (27), 41 (34); HRMS (ESI⁺): *m/z*: ber. für C₁₇H₂₄O₃ +Na: 299.1618; gef.: 299.1617.

4.3.2 Synthese von 3-Carboxyfuranen

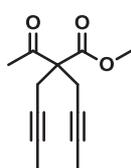
2-Acetyl-4-hexinsäuremethylester (161)



Zu einer Suspension von NaH (480 mg, 20.0 mmol) in THF (40 ml) wurde bei 0 °C über 30 min Methylacetoacetat (**138**, 2.32 g, 20.0 mmol) getropft. Es wurde für weitere 30 min bei 0 °C gerührt bevor 1-Brom-2-butin (2.66 g, 20.0 mmol) zugegeben, die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt wurde. Nach dem Quenchen mit 1 M HCl_{aq.}-Lösung wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Pentan/Et₂O 5:1) des Rückstands lieferte 2-Acetyl-4-hexinsäuremethylester (**161**) als farblose viskose Flüssigkeit (2.13 g, 63%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.73 (s, 3H), 3.63 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 2.67 - 2.62 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 1.72 (t, J = 2.6 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 201.6, 168.9, 77.8, 74.8, 58.5, 52.6, 29.5, 17.9, 3.4; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956, 2924, 1742, 1716, 1435, 1358, 1271, 1225, 1192, 1143, 1073, 1037, 986, 947, 901, 836, 802 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 168 (2) $[\text{M}]^+$, 137 (5), 126 (10), 125 (100), 111 (6), 109 (9), 95 (6), 93 (18), 67 (7), 66 (7), 65 (7), 55 (5), 53 (6), 43 (56), 39 (8); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$: 168.0786; gef.: 168.0785.

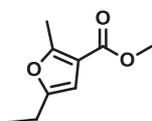
Dialkin **162**



Dialkin **162** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von 2-Acetyl-4-hexinsäuremethylester (**161**) als farbloser Feststoff isoliert (447 mg, 20%).

Schmelzpunkt: 42-43 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.72 (s, 3H), 2.88 (dq, J = 16.7, 2.6 Hz, 2H), 2.80 (dq, J = 16.7, 2.6 Hz, 2H), 2.15 (s, 3H), 1.72 (t, J = 2.6 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 201.7, 170.3, 79.1 (2C), 73.2 (2C), 62.9, 52.8, 26.2, 22.2 (2C), 3.4 (2C); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2928, 1741, 1711, 1435, 1379, 1358, 1325, 1315, 1279, 1240, 1199, 1163, 1152, 1129, 1069, 1035, 1001, 955, 946, 884, 843, 799, 713, 659 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 205 (9), 189 (23), 188 (90), 178 (14), 177 (57), 173 (13), 167 (50), 161 (15), 160 (12), 146 (19), 145 (25), 135 (36), 125 (26), 119 (15), 117 (38), 115 (19), 107 (10), 93 (25), 91 (28), 77 (13), 65 (12), 53 (18), 51 (10), 43 (100), 39 (14), 27 (11); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{Na}$: 243.0992; gef.: 243.0990.

Furan **163**



Furan **163** wurde sowohl mittels Gold(I)-Katalyse als auch mittels Gold(III)-Katalyse synthetisiert (vgl. Abschnitt 2.3.2).

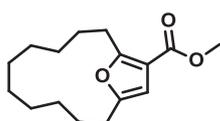
Methode A: Eine Lösung von AuClPPh_3 (27.2 mg, 55.0 μmol) und AgNTf_2 (19.4 mg, 50.0 μmol) in CH_2Cl_2 (1.6 ml) wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenfilter zu einer Lösung von Alkin **161** (168 mg, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (3.4 ml) gegeben. Als nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur der Umsatz noch immer unvollständig war, wurde erneut Katalysatorlösung zugegeben (AuClPPh_3 : 27.2 mg, 55.0 μmol ; AgNTf_2 : 19.4 mg,

50.0 μmol ; CH_2Cl_2 : 1.6 ml). Es wurde weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt bis der Umsatz vollständig war, anschließend durch ein Pad aus je einer Schicht Celite[®] und Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 10:1 \rightarrow 1:1) des Rückstands lieferte Furan **163** als farbloses Öl (46.8 mg, 28%).

Methode B: Zu einer Lösung von Alkin **161** (168 mg, 1.00 mmol) in Methanol (3.3 ml) wurde AuCl_3 (30.3 mg, 0.10 mmol) gegeben und das Gemisch 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde im Vakuum vorsichtig (Produkt flüchtig) direkt auf Kieselgel adsorbiert. Flash-Chromatographie (Pentan/ Et_2O 15:1) lieferte Furan **163** als farbloses Öl (83.3 mg, 50%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.20 (t, J = 0.9 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.58 (qd, J = 7.6, 0.9 Hz, 2H), 2.52 (s, 3H), 1.20 (t, J = 7.6 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 164.8, 157.6, 155.6, 113.5, 104.6, 51.1, 21.0, 13.6, 11.9; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2975, 2951, 1713, 1618, 1585, 1438, 1397, 1369, 1293, 1267, 1226, 1197, 1173, 1136, 1083, 1064, 999, 953, 935, 812, 775, 723 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 169 (6), 168 (57) $[\text{M}]^+$, 153 (100), 137 (28), 136 (5), 121 (48), 108 (6), 95 (5), 93 (5), 79 (6), 67 (5), 65 (5), 57 (7), 51 (5), 43 (31), 39 (6), 29 (7); HRMS (EI): m/z : ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$: 168.0786; gef.: 168.0785.

Furan (166)

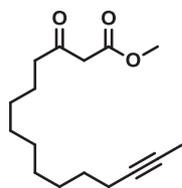


In einem Young-Schlenk wurde zu einer Lösung von Cycloalkin **172** (150 mg, 566 μmol) in Methanol (3.0 ml) AuCl_3 (12.1 mg, 40.0 μmol) gegeben und das Gemisch 24 h im geschlossenen Gefäß bei 70 $^\circ\text{C}$ gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt im Vakuum direkt auf Kieselgel adsorbiert. Flash-Chromatographie (Pentan/ Et_2O 30:1) lieferte Furan **166** als farbloses Öl (100 mg, 67%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.23 (s, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.01 - 2.96 (m, 2H), 2.63 - 2.59 (m, 2H), 1.77 - 1.70 (m, 2H), 1.69 - 1.62 (m, 2H), 1.37 - 1.18 (m, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 164.7, 162.0, 154.5, 113.5, 106.2, 51.1, 27.0, 26.9, 26.7, 26.6 (2C), 26.1, 26.0, 25.9, 25.8, 25.5; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2927, 2858, 1716, 1613, 1574, 1459, 1437, 1392, 1338, 1300, 1281, 1206, 1151, 1092, 1064, 1027, 956, 806, 777, 700 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 265 (18), 264 (100) $[\text{M}]^+$, 249 (5), 233 (23), 232 (12), 221 (5), 205 (23), 204 (16),

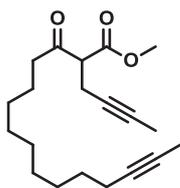
203 (6), 189 (5), 187 (14), 186 (8), 179 (7), 168 (5), 166 (8), 165 (22), 154 (7), 153 (15), 152 (26), 147 (5), 135 (5), 122 (6), 121 (5), 94 (8), 55 (9), 41 (10), 29 (6); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $C_{16}H_{24}O_3 + Na$: 287.1618; gef.: 287.1618.

3-Oxo-13-pentadecinsäuremethylester (168)



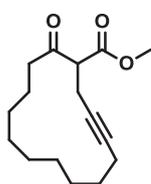
Zu einer Suspension von Natriumhydrid (132 mg, 5.50 mmol) in THF (10 ml) wurde bei 0 °C langsam über 30 min Methylacetoacetat (**138**, 581 mg, 5.00 mmol) getropft. Dann wurde *n*-BuLi hinzugefügt (1.6 M in Hexan, 3.28 ml, 5.25 mmol) und weitere 15 min bei 0 °C gerührt, bevor 11-Brom-2-undecin (**167**, 1.21 g, 5.25 mmol) zugegeben wurde. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt. Dann wurde mit 1 M HCl_{aq} -Lösung gequenchet, mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Pentan/ Et_2O 7:1) des Rückstands lieferte 3-Oxo-13-pentadecinsäuremethylester (**168**) als farblosen Feststoff (701 mg, 53%).

Schmelzpunkt: 39-40 °C; 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.72 (s, 3H), 3.43 (s, 2H), 2.51 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.09 (tq, J = 7.2, 2.6 Hz, 2H), 1.76 (t, J = 2.6 Hz, 3H), 1.61 - 1.53 (m, 2H), 1.48 - 1.39 (m, 2H), 1.38 - 1.22 (m, 10H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 202.7, 167.6, 79.3, 75.3, 52.3, 49.0, 43.0, 29.2 (2C), 29.0 (2C), 28.9, 28.8, 23.4, 18.7, 3.4; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2934, 2916, 2848, 1743, 1708, 1469, 1438, 1406, 1379, 1370, 1356, 1336, 1317, 1274, 1257, 1232, 1198, 1159, 1110, 1089, 1072, 1011, 1002, 983, 949, 896, 861, 833, 718, 657 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 266 (2) $[M]^+$, 235 (5), 199 (10), 175 (6), 174 (7), 150 (6), 149 (6), 138 (5), 135 (9), 129 (32), 121 (14), 116 (63), 109 (21), 101 (37), 97 (15), 95 (52), 93 (19), 84 (17), 81 (41), 79 (23), 74 (23), 69 (44), 68 (100), 67 (44), 59 (25), 55 (60), 53 (22), 43 (35), 41 (45), 29 (15); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $C_{16}H_{26}O_3 + Na$: 289.1774; gef.: 289.1775. Das Produkt liegt teilweise in der Enol-Form vor.

2-(But-2-in-1-yl)-3-oxo-13-pentadecinsäuremethylester (169)

Zu einer Suspension von NaH (50.4 mg, 2.10 mmol) in THF (4.2 ml) wurde bei 0 °C langsam über 30 min 3-Oxo-13-Pentadecinsäuremethylester (**168**, 559 mg, 2.10 mmol) getropft. Es wurde für weitere 30 min bei 0 °C gerührt, bevor 1-Brom-2-butin (**139**, 190 µl, 2.10 mmol) zugegeben, die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h gerührt wurde. Nach dem Quenchen mit 1 M HCl_{aq.}-Lösung wurde mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Flash-Chromatographie (Hexan/EtOAc 12:1) des Rückstands lieferte 2-(But-2-in-1-yl)-3-oxo-13-pentadecinsäuremethylester (**169**) als farblosen Feststoff (428 mg, 64%).

Schmelzpunkt: 40-41 °C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.71 (s, 3H), 3.64 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 2.66 - 2.47 (m, 4H), 2.08 (tq, *J* = 7.2, 2.5 Hz, 2H), 1.75 (t, *J* = 2.5 Hz, 3H), 1.71 (t, *J* = 2.5 Hz, 3H), 1.61 - 1.57 (m, 2H), 1.48 - 1.39 (m, 2H), 1.37 - 1.22 (m, 10H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 204.0, 168.9, 79.3, 77.7, 75.3, 75.0, 57.8, 52.5, 42.6, 29.3 (2C), 29.1, 29.0, 28.9, 28.8, 23.3, 18.7, 18.0, 3.4 (2C); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3010, 2920, 2849, 1735, 1707, 1649, 1616, 1463, 1454, 1439, 1431, 1401, 1370, 1354, 1341, 1301, 1284, 1272, 1263, 1238, 1225, 1180, 1113, 1100, 1083, 1025, 1001, 972, 923, 867, 833, 812, 726, 656 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 318 (8) [M]⁺, 287 (8), 286 (6), 259 (11), 193 (9), 175 (6), 168 (7), 161 (8), 153 (6), 147 (13), 133 (11), 126 (11), 125 (100), 121 (10), 120 (11), 119 (12), 109 (19), 108 (15), 107 (11), 95 (47), 93 (13), 81 (31), 79 (14), 69 (20), 68 (11), 67 (33), 55 (52), 53 (22), 43 (16), 41 (30); HRMS (ESI⁺): *m/z*: ber. für C₂₀H₃₀O₃ +Na: 341.2087; gef.: 341.2087.

Cycloalkin (172)

Zu einer Lösung von Dialkin **169** (319 mg, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (4.0 ml) wurde zuerst NEt₃ (166 µl, 1.20 mmol) gegeben, bevor langsam TMSCl (140 µl, 1.20 mmol) hinzugegeben wurde. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (10⁻³ mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol (200 ml) aufgenommen, gepulvertes 5 Å Molsieb (2.0 g) hinzugefügt und die Suspension 10 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Katalysator **108** (54.3 mg, 50 µmol) in Toluol (2 ml) hinzugefügt und das Gemisch bei 80 °C 16 h gerührt. Da Dialkin **169** und Cycloalkin **172** identische R_F-Werte

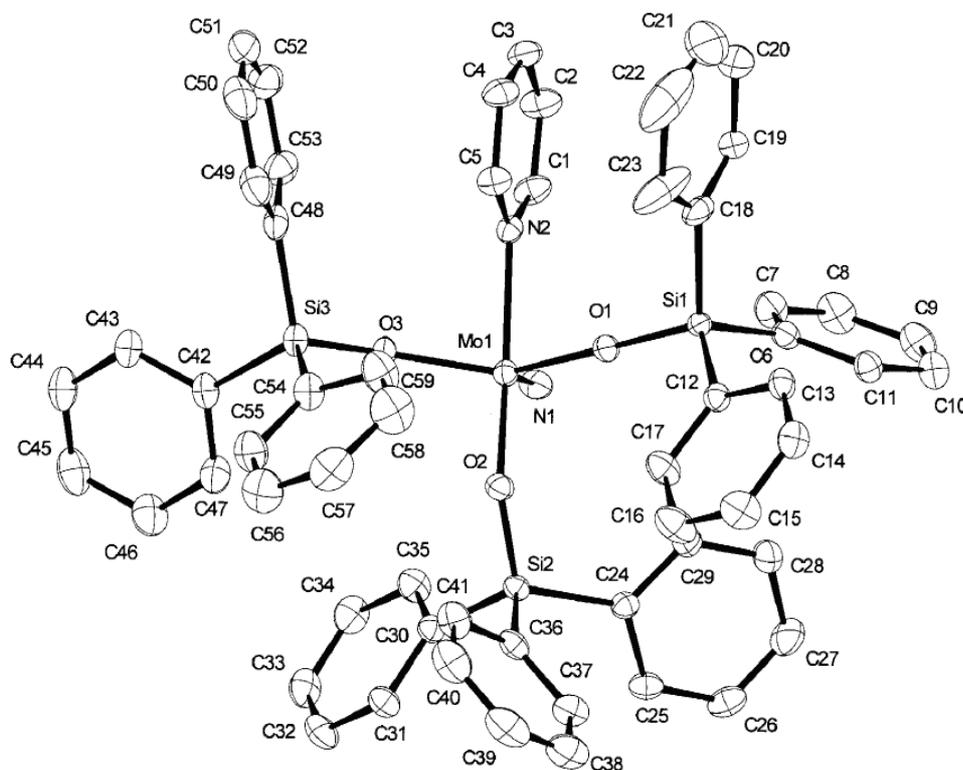
aufweisen und säulenchromatographisch nicht getrennt werden konnten, wurde vollständiger Umsatz durch Zugabe einer weiteren Katalysatorladung (54.3 mg, 50 μmol) und Rühren für weitere 6 h bei 80 °C sichergestellt. Das Reaktionsgemisch wurde durch ein kurzes Kieselgelpad filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zweifache Flash-Chromatographie (1. Hexan/EtOAc 10:1; 2. Hexan/Aceton 10:1) des Rückstands lieferte Cycloalkin **172** als farblosen Feststoff (173 mg, 66%).

Schmelzpunkt: 38-39 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.69 (s, 3H), 3.77 (dd, J = 12.0, 3.0 Hz, 1H), 2.95 (ddt, J = 16.7, 12.0, 2.4 Hz, 1H), 2.74 - 2.69 (m, 2H), 2.55 (ddt, J = 2.3, 3.0, 16.7 Hz, 1H), 2.25 - 2.09 (m, 2H), 1.92 - 1.81 (m, 1H), 1.62 - 1.50 (m, 1H), 1.46 - 1.22 (m, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 204.0, 168.6, 81.6, 76.7, 57.0, 52.6, 41.7, 26.9, 26.1, 25.9, 25.1, 25.0, 24.7, 22.3, 17.8, 17.7; IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2929, 2858, 1745, 1716, 1457, 1434, 1404, 1342, 1266, 1211, 1192, 1169, 1107, 1078, 1021, 911, 858, 758, 709, 672 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 264 (11) $[\text{M}]^+$, 233 (17), 205 (52), 187 (25), 177 (17), 162 (32), 147 (25), 137 (59), 133 (34), 121 (37), 119 (45), 107 (39), 105 (36), 95 (42), 94 (39), 93 (48), 91 (53), 81 (58), 80 (32), 79 (78), 77 (36), 69 (33), 67 (68), 66 (28), 65 (30), 59 (25), 55 (95), 53 (27), 43 (35), 41 (100), 29 (34); HRMS (ESI+): m/z : ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$ +Na: 287.1618; gef.: 287.1616.

5. Anhang

5.1 Kristallstrukturen

5.1.1 Kristallographische Daten der Verbindung 31^[55]

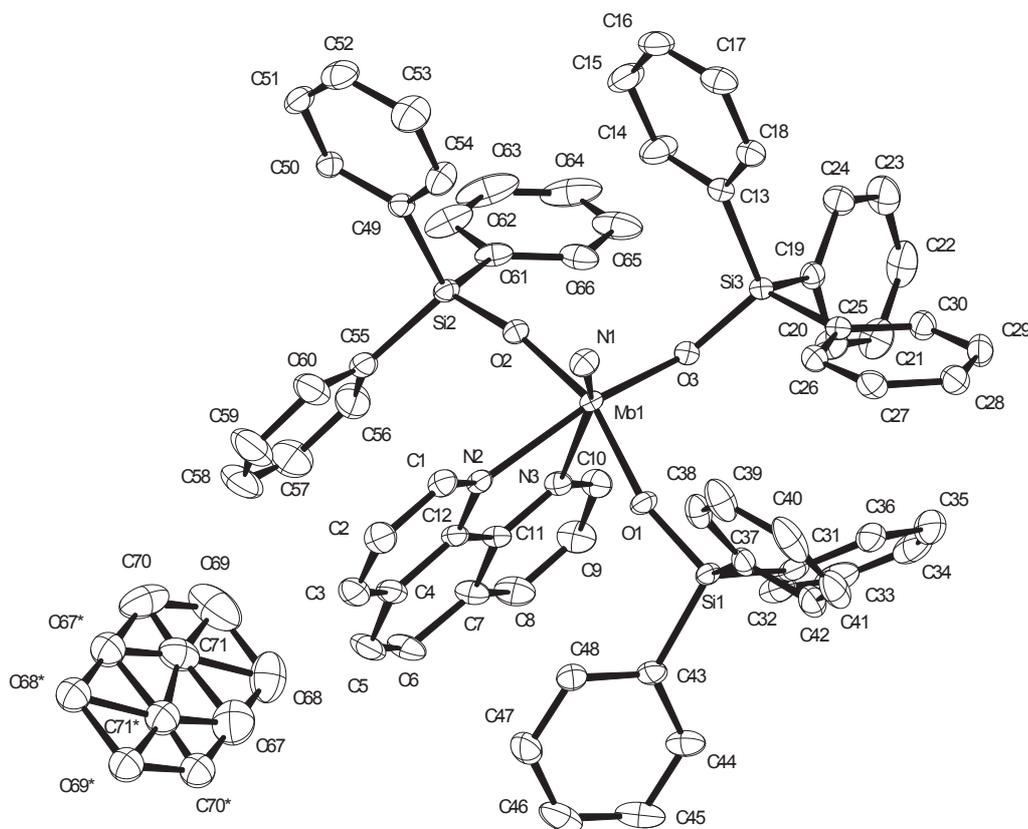


Kristalldaten

Identifikationscode	6300 (Bindl ^[55] , identisch mit STD-SA-023)	
Summenformel	$C_{66} H_{58} Mo N_2 O_3 Si_3$	
Farbe	hellgelb	
Molare Masse	$1107.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P \bar{1}$, (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 13.0697(2) \text{ Å}$	$\alpha = 87.206(1)^\circ$.
	$b = 13.5755(3) \text{ Å}$	$\beta = 77.527(1)^\circ$.
	$c = 18.2169(3) \text{ Å}$	$\gamma = 64.003(1)^\circ$.

Volumen	2832.69(9) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.298 Mg · m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.343 mm ⁻¹
F(000)	1152 e
Kristallgröße	0.22 x 0.12 x 0.10 mm ³
θ-Grenzen für Datensammlung	2.91 bis 31.59°.
Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 26
gemessene Reflexe	86247
unabhängige Reflexe	18892 [R _{int} = 0.0540]
Reflexe mit I > 2σ(I)	14883
Vollständigkeit für θ = 31.59°	99.4%
Absorptionskorrektur	Gaussian
max. und min. Transmission	0.94 und 0.878
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	18892 / 0 / 677
Goodness-of-fit on F ²	1.048
endgültiger R Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0586 wR ² = 0.1433
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0784 wR ² = 0.1565
größte Differenz von Min. und Max.	4.420 und -1.628 e · Å ⁻³

5.1.2 Kristallographische Daten der Verbindung 103



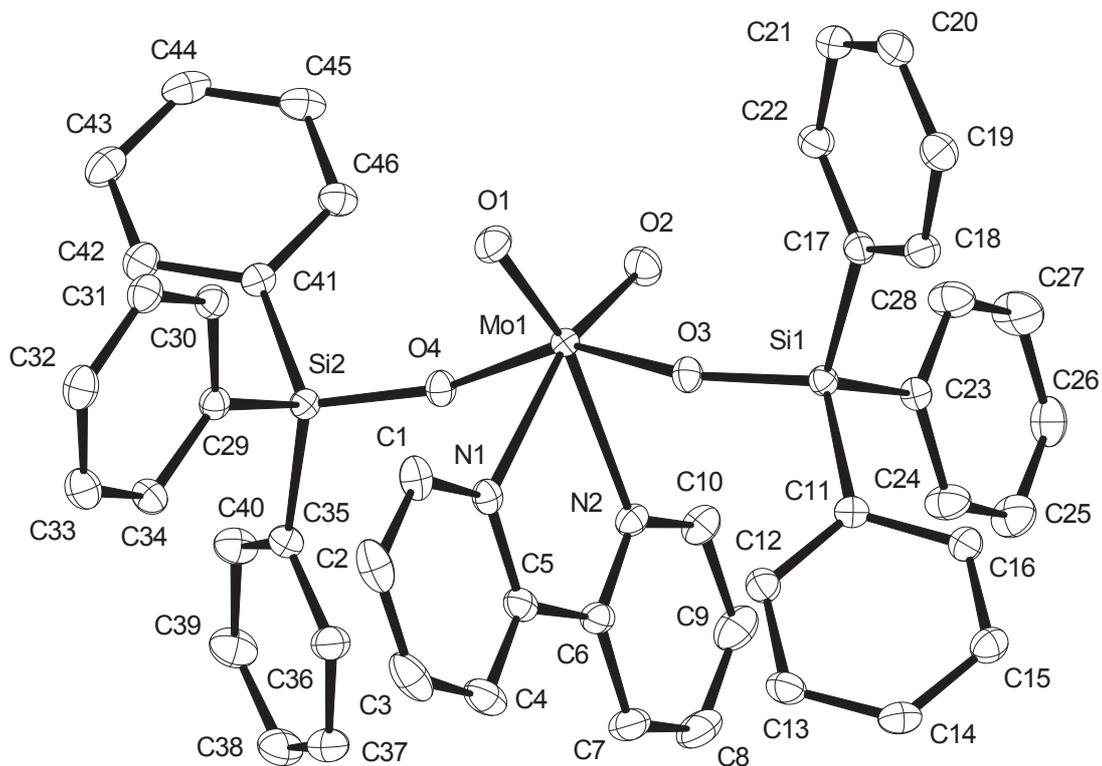
Kristalldaten

Identifikationscode	6387 (STD-SA-028)	
Summenformel	$C_{139}H_{118}Mo_2N_6O_6Si_6$	
Farbe	farblos	
Molare Masse	$2328.81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$, (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 9.8913(13) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0^\circ$.
	$b = 42.226(6) \text{ \AA}$	$\beta = 101.691(2)^\circ$.
	$c = 14.1812(18) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0^\circ$.

Volumen	5800.2(13) Å ³
Z	2
Dichte (berechnet)	1.333 Mg · m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.339 mm ⁻¹
F(000)	2420 e
Kristallgröße	0.094 x 0.043 x 0.026 mm ³
θ-Grenzen für Datensammlung	2.80 bis 30.10°.
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -59 ≤ k ≤ 59, -19 ≤ l ≤ 19
gemessene Reflexe	139390
unabhängige Reflexe	17002 [R _{int} = 0.0476]
Reflexe mit I > 2σ(I)	14274
Vollständigkeit für θ = 30.10°	99.8%
Absorptionskorrektur	Gaussian
max. und min. Transmission	0.99 und 0.98
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	17002 / 0 / 730
Goodness-of-fit on F ²	1.114
endgültiger R Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0383 wR ² = 0.0852
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0506 wR ² = 0.0910
größte Differenz von Min. und Max.	0.757 und -0.764 e · Å ⁻³

Z	4
Dichte (berechnet)	1.345 Mg · m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.360 mm ⁻¹
F(000)	2264 e
Kristallgröße	0.17 x 0.11 x 0.10 mm ³
θ-Grenzen für Datensammlung	2.77 bis 30.16°.
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 31, -13 ≤ k ≤ 13, -33 ≤ l ≤ 34
gemessene Reflexe	36513
unabhängige Reflexe	15397 [R _{int} = 0.0568]
Reflexe mit I > 2σ(I)	12100
Vollständigkeit für θ = 30.16°	99.6%
Absorptionskorrektur	Gaussian
max. und min. Transmission	0.98 und 0.95
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	15397 / 1 / 668
Goodness-of-fit on F ²	1.065
endgültiger R Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0476 wR ² = 0.0831
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0757 wR ² = 0.0941
Absoluter Strukturparameter	0.00(11)
größte Differenz von Min. und Max.	0.449 und -1.104 e · Å ⁻³

5.1.4 Kristallographische Daten der Verbindung 105

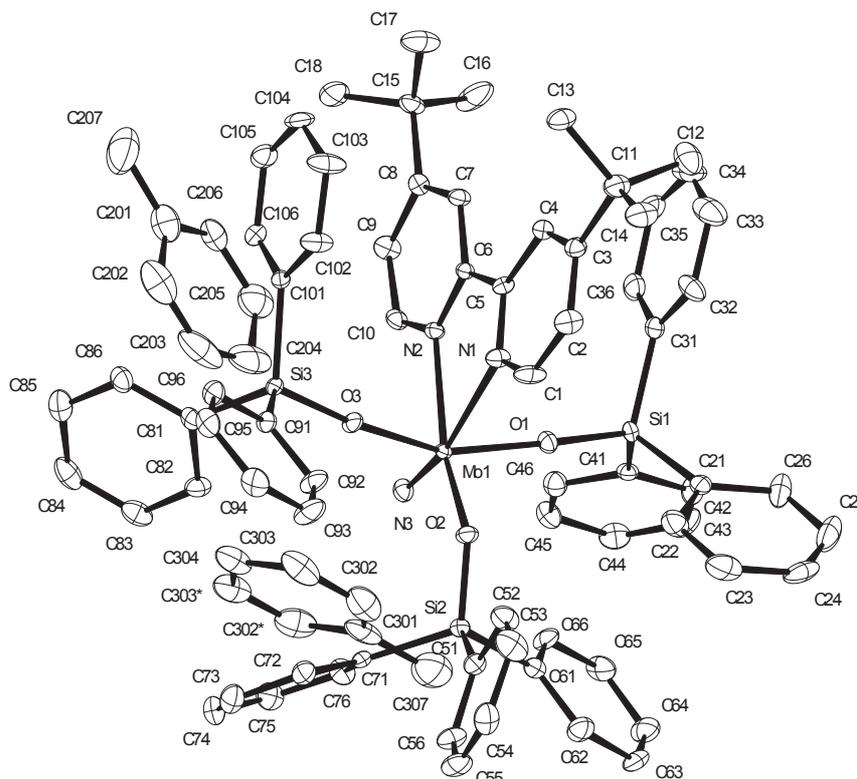


Kristalldaten

Identifikationscode	6390 (STD-SA-029)	
Summenformel	$C_{46}H_{38}MoN_2O_4Si_2$	
Farbe	farblos	
Molare Masse	$834.90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca, (no. 61)	
Gitterkonstanten	$a = 13.1352(15) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.451(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 32.920(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.

Volumen	7546.0(15) Å ³
Z	8
Dichte (berechnet)	1.470 Mg · m ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.460 mm ⁻¹
F(000)	3440 e
Kristallgröße	0.08 x 0.06 x 0.05 mm ³
θ-Grenzen für Datensammlung	4.08 bis 33.21°.
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 19, -26 ≤ k ≤ 26, -50 ≤ l ≤ 50
gemessene Reflexe	204176
unabhängige Reflexe	14402 [R _{int} = 0.0344]
Reflexe mit I > 2σ(I)	12018
Vollständigkeit für θ = 33.21°	99.4%
Absorptionskorrektur	Gaussian
max. und min. Transmission	0.98 und 0.97
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	14402 / 0 / 496
Goodness-of-fit on F ²	1.154
endgültiger R Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0360 wR ² = 0.0916
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.0472 wR ² = 0.1012
größte Differenz von Min. und Max.	2.077 und -1.335 e · Å ⁻³

5.1.5 Kristallographische Daten der Verbindung 106



Kristalldaten

Identifikationscode	6974 (STD-SB-060)	
Summenformel	$C_{165}H_{155}Mo_2N_6O_6Si_6$	
Farbe	gelb	
Molare Masse	2678.38 $g \cdot mol^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c, (no. 15)	
Gitterkonstanten	$a = 23.4027(15) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 13.7262(13) \text{ Å}$	$\beta = 96.500(6)^\circ$.
	$c = 44.194(4) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	14105(2) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.261 $Mg \cdot m^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	0.288 mm ⁻¹
F(000)	5612 e
Kristallgröße	0.26 x 0.25 x 0.14 mm ³
θ-Grenzen für Datensammlung	2.69 bis 27.50°.
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 30, -17 ≤ k ≤ 17, -57 ≤ l ≤ 57
gemessene Reflexe	82431
unabhängige Reflexe	16001 [R _{int} = 0.0528]
Reflexe mit I > 2σ(I)	14829
Vollständigkeit für θ = 27.50°	98.6%
Absorptionskorrektur	Gaussian
max. und min. Transmission	0.96 und 0.93
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	16001 / 0 / 843
Goodness-of-fit on F ²	1.382
endgültiger R Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0965 wR ² = 0.2192
R-Wert (alle Daten)	R ₁ = 0.1024 wR ² = 0.2216
größte Differenz von Min. und Max.	1.754 und -1.997 e · Å ⁻³

5.2 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
ACM	Alkin-Kreuzmetathese
AcOH	Essigsäure
ADIMET	Acyclische Diinmetathese Polymerisation
aq.	wässrig
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
ATR	Attenuated Total Reflectance
Aufl.	Auflage
ber.	Berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
br	breit
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
CI	Chemische Ionisation
δ	chemische Verschiebung
d	Tag (als Einheit), Duplett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DMAP	Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
et al.	und andere

eV	Elektronenvolt
FT-ICR	Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
ggf.	gegebenenfalls
h	Stunde
hex	Hexett
HMDS	Hexamethyldisilazan, N(SiMe ₃) ₂
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz, 1 Hz = 1 s ⁻¹
IBX	2-Iodoxybenzoesäure
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
konz.	Konzentriert
k.R.	keine Reaktion
Lit.	Literaturangabe
m	Multipllett
M	molar: mol·l ⁻¹
Me	Methyl
min	Minute
MS	Massenspektrometrie oder Molekularsieb
MTBE	<i>tert</i> -Butyl-methylether
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
NACM	Nitril-Alkin-Metathese
n.b.	nicht bestimmt
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kernresonanzspektroskopie
<i>p</i>	para
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure

Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
ppm	Teile pro Million (parts per million)
Pr	Propyl
q	Quartett
quant.	Quantitativ
quint	Quintett
R	Rest
RCAM	Ringschließende Alkinmetathese
RCNAM	Ringschließende Nitril-Alkin-Metathese
rel.	Relativ
ROAMP	Ringöffnende Alkinmetathese Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
Sept.	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
SG	Schutzgruppe
t	Triplett
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
Tes	Triethylsilyl
Tf	Trifluormethansulfonyl
TFA	Trifluoroacetat
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran-2-yl
TMEDA	<i>N,N, N',N'</i> -Tetramethylethylen-1,2-diamin
TMS	Trimethylsilyl
Ts	Tosyl
vgl.	vergleiche

6. Literaturverzeichnis

- [1] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Alkinmetathese:
a) A. Fürstner, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2005**, 2307-2320. b) W. Zhang, J. S. Moore, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 93-120. c) R. R. Schrock, C. Czekelius, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 55-77. d) A. Mortreux, O. Coutelier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *254*, 96-104.
- [2] *Organometallchemie* (Hrsg.: C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), 5. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden **2005**, S. 639 ff.
- [3] X. Wu, M. Tamm, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 82-93.
- [4] a) S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2569-2576. b) X.-P. Zhang, G. C. Bazan, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4627-4628. c) K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 522-525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 506-509. d) L. Kloppenburg, D. Jones, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4194-4203. e) N. G. Pschirer, M. E. Vaughn, H. C. zur Loye, *Chem. Commun.* **2000**, 85-86. f) N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3961-3963. g) P.-H. Ge, W. Fu, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, C. Campana, R. D. Adams, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3753-3756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *40*, 3607-3610.
- [5] a) W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12796-12796. b) W. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11863-11870. c) W. Zhang, S. M. Brombosz, J. L. Mendoza, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10198-10201.
- [6] a) A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1734-1736; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758-1760. b) A. Fürstner, O. Guth, A. Rumbo, G. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11108-11113.
- [7] a) A. Fürstner, K. Radkowski, *Chem. Commun.* **2002**, 2182-2183. b) B. M. Trost, Z. B. Ball, T. Jöge, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7922-7923. c) F. Lacombe, K. Radkowski, G. Seidel, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7315-7324.
- [8] a) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172. b) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564-4601.
- [9] A. Fürstner, in: *Handbook of Metathesis, Vol. 2: Application in Organic Synthesis* (Hrsg.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 432-462.

- [10] a) Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3741-3747; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3825-3831. b) R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832-3844. c) R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845-3850.
- [11] F. Penella, R. L. Banks, G. C. Bailey, *Chem. Commun.* **1968**, 1548-1549.
- [12] A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 786-787.
- [13] a) L. Kloppenburg, D. Song, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7973-7974. b) N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2481-2484. c) G. Brizius, N. G. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzer, H.-C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12435-12440.
- [14] V. Huc, R. Weihofen, I. Martin-Jimenez, P. Oulié, C. Lepetit, G. Lavigne, R. Chauvin, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1412-1414.
- [15] G. Brizius, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2829-2831.
- [16] a) N. Kaneta, K. Hikichi, S. Asaka, M. Uemura, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 1055-1056. b) N. Kaneta, T. Hirai, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 627-628.
- [17] a) K. Grela, J. Ignatowska, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3747-3749. b) V. Sashuk, J. Ignatowska, K. Grela, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7748-7751.
- [18] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592-1594.
- [19] J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932-3934.
- [20] S. F. Pedersen, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6808-6809.
- [21] a) M. R. Churchill, J. W. Ziller, J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1984**, *3*, 1554-1562. b) J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, M. R. Churchill, A. L. Rheingold, J. W. Ziller, *Organometallics* **1984**, *3*, 1563-1573.
- [22] In der Mehrzahl der Fälle ist die Natur des aktiven Katalysators in Lösung unbekannt, auch wenn sie aufgrund des umfangreichen Wissens über die Chemie der Metall-Alkylidene vermutet werden kann. Daher werden die Begriffe "Katalysator" und "Präkatalysator" in dieser Arbeit nicht konsequent unterschieden.

- [23] a) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645-1651. b) M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 74-83. c) Z. J. Tonzetich, Y. C. Lam, P. Müller, R. R. Schrock, *Organometallics* **2007**, *26*, 475-477.
- [24] a) M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2266-2270. b) R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145-179.
- [25] CAS: 78234-36-3; erhältlich z. B. bei: *Strem Chemicals, Inc.*
- [26] J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 75-79.
- [27] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, *5*, 398-400.
- [28] A. Fürstner, A. Rumbo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2608-2611.
- [29] A. Fürstner, F. Stelzer, A. Rumbo, H. Krause, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1856-1871.
- [30] A. Fürstner, A.-S. Castanet, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1521-1528.
- [31] V. V. Vintonyak, M. E. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5209-5211; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5301-5303.
- [32] a) N. Ghalit, A. J. Poot, A. Fürstner, D. T. S. Rijkers, R. M. J. Liskamp, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2961-2964. b) M. Ijsselstijn, B. Aguilera, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, F. L. van Delft, H. E. Schoemaker, H. S. Overkleeft, F. P. J. T. Rutjes, M. Overhand, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4379-4382.
- [33] Für einen Bericht, der, im Widerspruch hierzu, die Metathese terminaler Alkine beschreibt, siehe: O. Coutelier, G. Nowogrocki, J.-F. Paul, A. Mortreux, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2259-2263.
- [34] a) R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177-3195. b) L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6729-6730.
- [35] L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987-5998.
- [36] A. Bray, A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymanska-Buzar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 197-199.

- [37] a) S. Beer, K. Brandhorst, G. C. Hrib, X. Wu, B. Haberlag, J. Grunenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2009**, *28*, 1534-1545. b) S. Beer, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **2008**. c) S. Beer, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 981-984. d) S. Beer, C. G. Hrib, P. G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8890-8894; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9047-9051.
- [38] a) C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1998**, 1777-1786. b) C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4999-5000. c) C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861-863.
- [39] a) A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9453-9454. b) A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5299-5317.
- [40] a) A. Fürstner, M. Bindl, L. Jean, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9275-9278; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9435-99438. b) M. Bindl, L. Jean, J. Herrmann, R. Müller, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12310-12319.
- [41] A. Fürstner, M. Bonnekessel, J. T. Blank, K. Radkowski, G. Seidel, F. Lacombe, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8762-8783.
- [42] A. Fürstner, D. De Souza, L. Turet, M. D. B. Fenster, L. Parra-Rapado, C. Wirtz, R. Mynott, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 115-134.
- [43] a) A. Fürstner, K. Grela, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1234-1236; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1292-1294. b) A. Fürstner, K. Grela, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11799-11805.
- [44] A. Fürstner, O. Larionov, S. Flügge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5545-5548; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5641-5644.
- [45] A. Fürstner, K. Radkowski, J. Grabowski, C. Wirtz, R. Mynott, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8758-8762.
- [46] W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 329-335.
- [47] H. Weissman, K. N. Plunkett, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 585-588; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 599-602.
- [48] B. Haberlag, X. Wu, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8868-8877.

- [49] a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 955-978; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978-1000. b) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 413-426; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451-464.
- [50] a) M. H. Chisholm, K. Folting-Streib, D. B. Tiedtke, F. Lemoigno, O. Eisenstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 110-112; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 61-63. b) M. H. Chisholm, K. Folting-Streib, M. L. Lynn, D. B. Tiedtke, F. Lemoigno, O. Eisenstein, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2318-2326.
- [51] a) R. L. Gdula, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9614-9615. b) R. L. Gdula, M. J. A. Johnson, N. W. Ockwig, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9140-9142.
- [52] a) A. M. Geyer, E. S. Wiedner, J. B. Gary, R. L. Gdula, N. C. Kuhlmann, M. J. A. Johnson, B. D. Dunietz, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8984-8999. b) A. M. Geyer, R. L. Gdula, E. S. Wiedner, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3800-3801.
- [53] E. K. Heilmann, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, **2008**.
- [54] K. Dehnicke, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 171-181.
- [55] M. F. Bindl, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, **2009**.
- [56] a) H.-T. Chiu, Y.-P. Chen, S.-H. Chuang, J.-S. Jen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1996**, 139-140. b) H.-T. Chiu, S.-H. Chuang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1475-1479.
- [57] Als interner Standard wurde Dodecan verwendet.
- [58] Die gekennzeichneten Ergebnisse stammen ganz oder zu wesentlichen Teilen von Herrn M.Sc. Johannes Heppekausen. Weitere Details sowie ggf. zusätzliche experimentelle Daten sind der gemeinsamen Veröffentlichung^[90] oder seiner projektierten Doktorarbeit (TU Dortmund) zu entnehmen.
- [59] J. A. Cella, J. C. Carpenter, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 23-26.
- [60] a) C. Tamborski, E. J. Soloski, S. M. Dec, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 446-454. b) L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4846-4848.

- [61] a) H. J. Frohn, M. Giesen, A. Klose, A. Lewin, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 155-164. b) H. J. Frohn, A. Lewin, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 233-240. c) A. D. Dilman, D. E. Arkhipov, A. A. Korlyukov, V. P. Ananikov, V. M. Danilenko, V. A. Tartakovsky, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3680-3689.
- [62] Für eine Übersicht zur ²⁹Si-NMR-Spektroskopie siehe:
R. K. Harris, J. D. Kennedy, W. McFarlane in *NMR and the Periodic Table* (Hrsg.: R. K. Harris, B. E. Mann), Academic Press, New York **1978**, S. 309-377.
- [63] K. S. Chan, A. K.-S. Tse, *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 1929-1934.
- [64] G. Dyker, O. Muth, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4319-4322.
- [65] A. N. Vedernikov, M. Pink, K. G. Caulton, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4806-4814.
- [66] P. Quagliotto, G. Viscardi, C. Barolo, E. Barni, S. Bellinvia, E. Fisicaro, C. Compari, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7651-7660.
- [67] a) M. Médebielle, R. Keirouz, E. Okada, T. Ashidab, *Synlett* **2001**, 821-823. b) J. H. Billman, A. Radike, B. W. Mundy, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2977-2978.
- [68] H. T. Clarke, H. B. Gillespie, S. Z. Weisshaus, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4571-4587.
- [69] L. Canovese, L. Cattalini, G. Marangoni, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 731-735.
- [70] Einige einführende Versuche hierzu wurden von Herrn Dr. Daniel Clark durchgeführt.
- [71] a) M. H. Chisholm, E. R. Davidson, M. Pink, K. B. Quinlan, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3437-3443. b) V. Ritleng, D. V. Yandulov, W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150-6163.
- [72] J. R. Dilworth, P. L. Dahlstrom, J. R. Hyde, J. Zubieta, *Inorg. Chem. Acta* **1983**, *71*, 21-28.
- [73] A. Thapper, J. P. Donahue, K. B. Musgrave, M. W. Willer, E. Nordlander, B. Hedman, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4104-4114.
- [74] a) R. L. Gdula, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9614-9615. b) E. S. Wiedner, K. J. Gallagher, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5936-5945.

- [75] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445-2456. b) E. O. Fischer, A. Maasböl, Ger. Offen. DE 1214233, **1966**; *Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 12474.
- [76] a) A. Mayr, G. A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 548-549. b) G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. Mayr, *Organometallics* **1987**, *6*, 925-931.
- [77] J. Heppekausen, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7975-7978; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7829-7832.
- [78] Ein besonderer Dank gebührt an dieser Stelle Herrn Dr. Volker Hickmann, der den entscheidenden Impuls zur Entwicklung der „Molsieb-Methodik“ gegeben hat.
- [79] D. M. Ruthven, I. H. Doetsch, *AIChE Journal* **1976**, *22*, 882-886.
- [80] R. V. Jasra, T. S. G. Bhat, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 2544-2546.
- [81] Sigma Aldrich, *Technical Bulletin AL-143*, <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/technical-bulletins/al-1430/molecular-sieves.html>, abgerufen am 23.12.2011.
- [82] a) V. Huc, R. Weihofen, I. Martin-Jimenez, P. Oulié, C. Lepetit, G. Lavigne, R. Chauvin, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1412-1414. b) V. Maraval, C. Lepetit, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, R. Chauvin, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2155-2159.
- [83] A. D. Finke and J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7939-7941.
- [84] S. A. Krouse, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Macromolecules* **1987**, *20*, 903-904.
- [85] A. Fürstner, C. Mathes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 221.
- [86] W. Zhang, H. M. Cho, J. S. Moore, *Org. Synth.* **2007**, *84*, 177.
- [87] A. D. Finke, D. E. Gross, A. Han, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14063-14070.
- [88] O. Š. Miljanić, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Synlett* **2003**, 29-34.
- [89] M. Bindl, R. Stade, E. K. Heilmann, A. Picot, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9468-9470.
- [90] J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045-11057.
- [91] K. Micoine, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14064-14066.

- [92] a) V. Hickmann, M. Alcarazo, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11042-11044. b) V. Hickmann, A. Kondoh, B. Gabor, M. Alcarazo, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13471-13480.
- [93] K. Lehr, R. Mariz, L. Leseurre, B. Gabor, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11575-11579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11373-11377.
- [94] S. Benson, M.-P. Collin, A. Arlt, B. Gabor, R. Goddard, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8898-8903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8739-8744.
- [95] M. G. Nilson, R. L. Funk, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4912-4915.
- [96] CAS: 1172596-22-3, erhältlich bei *Sigma-Aldrich*, Bestellnummer: 719684. (Stand: 09.01.2012)
- [97] A. S. K. Hashmi, G. Hutchings. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064-8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896-7936.
- [98] Eine aktuelle Übersicht bieten: a) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, Advance Article, DOI: 10.1039/C1CS15279C. b) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657-1712. c) S. A. K. Hashmi, C. Hubbert, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1026-1028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1010-1012. d) C. Nevado, *Chimia* **2010**, *64*, 247-251. e) R. S. Ramon, S. Gaillard, S. P. Nolan, *Strem Chemiker* **2009**, *24*, 11-20. f) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239-3265. g) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326-3350. h) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem Rev.* **2008**, *108*, 3351-3378. i) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266-3325. j) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478-3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410-3449. k) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180-3211. l) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333-346. m) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395-403.
- [99] Eine aktuelle Übersicht zu stereoselektiver Goldkatalyse bieten: a) A. Pradal, P. Y. Toullec, V. Michelet, *Synthesis* **2011**, 1501-1514. b) N. Bongers, N. Krause, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2208-2211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2178-2181. c) R. A. Widenhofer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5382-5391.
- [100] A. Fürstner, H. Szillat, B. Gabor, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8305-8314.
- [101] A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208-3221.

- [102] a) D. C. Aldridge, S. Galt, D. Giles, W. B. Turner, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1623-1627. b) A. Fürstner, N. Kindler, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7005-7008.
- [103] H. Oyama, T. Sassa, M. Ikeda, *Agric. Biol. Chem.* **1978**, *42*, 2407-2409.
- [104] a) K. L. Erickson, J. A. Beutler, J. H. Cardellina, M. R. Boyd, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8188-8192. b) A. Fürstner, T. Dierkes, O. R. Thiel, G. Blanda, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5286-5298.
- [105] D. R. Buckle, I. L. Pinto in: *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 7: Oxidation* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1993**, 119-149.
- [106] a) P. Bamfield, P. F. Gordon, *Chem. Soc. Rev.* **1984**, *13*, 441-488. b) E. C. Horning, M. G. Horning, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1359-1361. c) P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 317-361. d) T. Moriuchi, K. Kikushima, T. Kajikawa, T. Hirao, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 7385-7387. e) C. A. Horiuchi, H. Fukunishi, M. Kajita, A. Yamaguchi, H. Kiyomiya, S. Kiji, *Chem. Lett.* **1991**, 1921-1924. f) T. Hirao, M. Mori, Y. Ohshiro, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 358-360. g) T. Hirao, M. Mori, Y. Ohshiro, *Chem. Lett.* **1991**, 783-784.
- [107] a) J. A. Robl, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3421-3424. b) A. Bhattacharya, L. M. DiMichele, U.-H. Dolling, E. J. J. Grabowski, V. J. Grenda, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 6118-6120.
- [108] a) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2245-2258. b) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 993-996; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1035-1038. c) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1386-1389; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1444-1447.
- [109] a) K. Chen, C. Liu, L. Deng, G. Xu, *Steroids* **2010**, *75*, 513-516. b) A. Bhattacharya, L. M. DiMichele, U.-H. Dolling, A. W. Douglas, E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3318-3319. c) A. Marcos-Escribano, F. A. Bermejo, A. Lorente Bonde-Larsen, J. Iglesias Retuerto, I. Herráiz Sierra, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7587-7590.
- [110] C.-L. Deng, R.-J. Song, S.-M. Guo, Z.-Q. Wang, J.-H. Li, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5111-5114.
- [111] Y. Liu, R.-J. Song, J.-H. Li, *Synthesis* **2010**, *21*, 3663-3669.
- [112] S. Trudeau, P. Deslongchamps, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 832-838.

- [113] N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133-4136.
- [114] Y. Izawa, D. Pun, S. S. Stahl, *Science* **2011**, *333*, 209-213.
- [115] a) R. Kaul, Y. Brouillette, Z. Sajjadi, K. A. Hansford, W. D. Lubell, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6131-6133. b) E. Marcantoni, M. Massaccesi, E. Torregiani, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4430-4432. c) Y.-Q. Wu, D. C. Limburg, D. E. Wilkinson, M. J. Vaal, G. S. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2847-2849.
- [116] N. Inahashi, T. Fujiwara, T. Sato, *Synlett* **2008**, 605-607.
- [117] *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis* (Hrsg.: P. G. M. Wuts, T. W. Greene), 4. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey **2007**.
- [118] a) J. A. Marshall, D. Zou, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1347-1350. b) J. A. Marshall, E. A. Van Devender, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8037-8041.
- [119] a) V. Belting, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1221-1225. b) Y. Li, Z. Yu, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8904-8907. c) A. Aponick, C.-Y. Li, J. Malinge, E. Finco Marques, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4624-4627. d) H. Imagawa, T. Kurisaki, M. Nishizawa, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3679-3681. e) Y. Fukuda, H. Shiragami, K. Utimoto, H. Nozaki, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5816-5819.
- [120] a) Y.-F. Chen, H.-F. Wang, Y. Wang, Y.-C. Luo, H.-L. Zhu, P.-F. Xua, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1163-1168. b) Y.-M. Pan, S.-Y. Zhao, W.-H. Ji, Z.-P. Zhan, *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 103-109. c) W.-H. Ji, Y.-M. Pan, S.-Y. Zhao, Z.-P. Zhan, *Synlett* **2008**, 3046-3052. d) R. Sanz, D. Miguel, A. Martínez, J. M. Álvarez-Gutiérrez, F. Rodríguez, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 727-730. e) A. Arcadi, G. Cerichelli, M. Chiarini, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9195-9198. f) D. I. MaGee, J. D. Leach, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8129-8132.
- [121] A. Rodríguez, W. J. Moran, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2605-2607.
- [122] Die gekennzeichneten Arbeiten erfolgten teilweise in Zusammenarbeit mit Herrn M.Sc. Johannes Heppekausen.
- [123] W. Zhang, Y. Lu, J. S. Moore, *Org. Synth.* **2007**, *84*, 163-176.
- [124] C. Mathes, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, **2001**.
- [125] J. Kowalik, L. M. Tolbert, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3229-3231.
- [126] D. A. Alonso, L. Botella, C. Nájera, M. C. Pacheco, *Synthesis* **2004**, 1713-1718.

- [127] Y.-C. Tsai, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, *19*, 5260-5262.
- [128] S. Prateptongkum, K. M. Driller, R. Jackstell, A. Spannenberg, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9606-9615.
- [129] Z. Shi, S. Ding, Y. Cui, N. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7895-7898; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8035-8038.
- [130] M. Lautens, M. Yoshida, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 762-769.
- [131] N. Krause, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2173-2180.
- [132] N. A. Porter, V. H. T. Chang, D. R. Magnin, B. T. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3554-3560.
- [133] H. Gilman, M. A. Plunkett, G. E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1686-1688.
- [134] A. Ochida, H. Ito, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16486-16487.
- [135] M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tucek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6438-6442; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6583-6587.
- [136] M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tucek, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2853-2860.
- [137] N. D. Schley, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2011**, *30*, 4174-4179.
- [138] A. Fischer, M. J. King, F. P. Robinson, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 3059-3067.
- [139] G. Friedmann, P. Linder, M. Brini, A. Cheminat, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 237-239.
- [140] J. Orban, J. V. Turner, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2697-2700.
- [141] S. K. Mandal, S. C. Roy, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11050-11057.
- [142] P. Cruciani, R. Stammer, C. Aubert, M. Malacria, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2699-2708.
- [143] P. García-García, M. A. Fernández-Rodríguez, E. Aguilar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5534-5537; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5642-5645.
- [144] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, F. Marini, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1349-1354.

