

---

# **Effiziente Silyloxy-basierte Katalysatoren für die Alkin-Metathese.**

## **Stabilisierung von Metathese-Katalysatoren.**

### **Dissertation**

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

vorgelegt von  
Johannes Heppekausen  
geboren am 17.08.1983  
in Köln

Mülheim an der Ruhr, 2012

---

---

*Meiner Familie  
und Camilla*

---

---

Hiermit versichere ich, dass ich die eingereichte Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel 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 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in der Zeit vom August 2009 bis September 2012. Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner: Practical New Silyloxy-Based Alkyne Metathesis Catalysts with Optimized Activity and Selectivity Profiles, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045-11057.

A. Fürstner, J. Heppekausen, V. Hickmann, R. Stade: Catalysts for Alkyne Metathesis, *PCT Int. Appl.* WO 120508, **2011**.

J. Heppekausen, A. Fürstner: Rendering Schrock-type Molybdenum Alkylidene Complexes Air Stable: User-Friendly Precatalysts for Alkene Metathesis, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 7975-7978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7829-7832.

A. Fürstner, J. Heppekausen: Metallkomplexe des Molybdäns und Wolframs und ihre Verwendung als Präkatalysatoren für die Olefinmetathese, *Ger. Offen.* DE 012629.5, **2011**.

J. Heppekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner: Optimized Synthesis, Structural Investigations, Ligand Tuning and Synthetic Evaluation of Silyloxy-Based Alkyne Metathesis Catalysts, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10281–10299.

---



---

## Danksagung

Als Erstes möchte ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die sehr interessante und herausfordernde Themenstellung sowie das stetig entgegengebrachte Vertrauen und Interesse bedanken. Zudem bin ich ihm für zahlreiche unterstützende Diskussionen und die gewährte wissenschaftliche Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit sehr dankbar.

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

Des Weiteren danke ich Dr. Robert Stade, Dr. Volker Hickmann, Dr. Azusah Kondoh, Günter Seidel und Anna Martin-Lasanta für die hervorragende Zusammenarbeit im Rahmen des Alkin-Metathese-Projektes.

Ein weiterer Dank geht an Alexander Arlt, Dr. Dieter Weber und Jens Willwacher für die sorgfältige und zügige Korrektur von Teilen dieser Arbeit.

Dem technischen Personal der Abteilung Fürstner, namentlich Helga Krause, Daniel Laurich, Roswitha Leichtweiß, Karin Radkowski, Saskia Schulthoff und Günter Seidel danke ich für die gute Zusammenarbeit und ständige Hilfsbereitschaft. Ferner möchte ich Frau Monika Lickfeld für die große Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten danken.

Den Mitarbeitern aller analytischen Abteilungen danke ich für die gewissenhafte Durchführung und Auswertung zahlreicher Analysen. Ich möchte mich besonders bei Herrn Dr. Goddard, Herrn Prof. Dr. Lehmann, Herrn Rust, Frau Dreier, Frau Dreher und Frau Schucht für die Durchführung und Auswertung von zahlreichen Kristallstrukturanalysen bedanken. Des Weiteren danke ich Frau Bartels, Herrn Ettl, Herrn Dr. Farès, Herrn Kochius, Frau Phillips und Frau Wirtz aus der NMR-Abteilung sowie Herrn Deege, Frau Heidgen, Frau Hinrichs und Frau Ruthe aus der Chromatographie-Abteilung.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Fürstner danke ich für das angenehme Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit und ihre große Hilfsbereitschaft. Ein besonderer Dank gilt dabei meinem „Kaffeepausen-Kollegen“ Dr. Henrik Teller für zahlreiche anregende Diskussionen und seine Freundschaft.

Bei SusChemSys (Ziel 2 Programm NRW) möchte ich für anteilige finanzielle Unterstützung meiner Promotion bedanken.

Ganz besonders danke ich meiner Familie und Camilla für ihre stetige Unterstützung und ihren Rückhalt während der Anfertigung dieser Arbeit. Ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	GRUNDLAGEN UND KENNTNISSTAND DER ALKIN-METATHESE .....	1
1.2	MODERNE MOLYBDÄN-ALKYLIDIN-KATALYSATOREN .....	6
1.3	MODERNE MOLYBDÄN-NITRIDO-(PRÄ)KATALYSATOREN .....	9
1.4	ANWENDUNG DER ALKIN-METATHESE IN DER ORGANISCHEN SYNTHESE .....	11
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>THEORETISCHER TEIL.....</b>	<b>20</b>
3.1	NEUE MOLYBDÄN-ALKYLIDIN-KATALYSATOREN FÜR DIE ALKIN-METATHESE .....	20
3.1.1	<i>Molybdän-Alkylidin-Komplexe mit Triphenylsilyloxy-Liganden.....</i>	<i>20</i>
3.1.2	<i>Stabilisierung mit bidentaten Stickstoff-Liganden.....</i>	<i>36</i>
3.1.3	<i>Silyloxy-Liganden in der Alkin-Metathese .....</i>	<i>43</i>
3.1.4	<i>Zersetzung und Deaktivierung von Alkylidin-Komplexen .....</i>	<i>55</i>
3.1.5	<i>Heteroleptische Alkylidin-Komplexe.....</i>	<i>60</i>
3.1.6	<i>Anwendung der neu entwickelten Katalysatoren in der Alkin-Metathese .....</i>	<i>63</i>
3.2	NEUE WOLFRAM-ALKYLIDIN-KATALYSATOREN.....	72
3.2.1	<i>Wolfram-Alkylidin-Komplexe mit Triphenylsilyloxy-Liganden .....</i>	<i>72</i>
3.2.2	<i>Anwendung der Wolfram-Alkylidin-Katalysatoren in der Alkin-Metathese.....</i>	<i>79</i>
3.3	RHENIUM-ALKYLIDIN-KATALYSATOREN IN DER ALKIN-METATHESE.....	82
3.4	BENUTZERFREUNDLICHE SCHROCK-KATALYSATOREN FÜR DIE ALKEN-METATHESE .....	85
3.4.1	<i>Stabilisierung von Molybdän-Alkyliden-Komplexen.....</i>	<i>85</i>
3.4.2	<i>Anwendung der neuen (Prä)Katalysatoren in der Alken-Metathese.....</i>	<i>92</i>
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>99</b>
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>113</b>
5.1	ARBEITSTECHNIKEN .....	113
5.2	ANALYTIK .....	114
5.3	ARBEITSKREISINTERNE CHEMIKALIEN .....	116
5.4	DARSTELLUNG DER SILANOLE.....	117
5.5	DARSTELLUNG DER MOLYBDÄN-ALKYLIDIN-KOMPLEXE .....	122
5.6	DARSTELLUNG DER WOLFRAM-ALKYLIDIN-KOMPLEXE .....	143
5.7	DARSTELLUNG DER RHENIUM-ALKYLIDIN-KOMPLEXE .....	153
5.8	HOMODIMERISIERUNG UND ACM .....	156
5.9	RCAM.....	173
5.10	POLYMERISATION VON ALKINEN.....	184
5.11	DARSTELLUNG DER MOLYBDÄN-ALKYLIDEN-KOMPLEXE .....	185
5.12	RCM .....	191
<b>6</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>213</b>

## Inhaltsverzeichnis

---

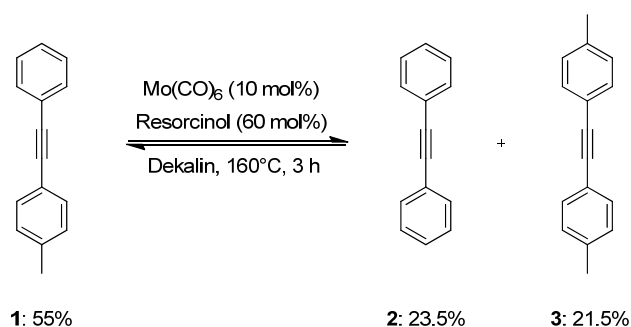
6.1	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN .....	213
6.2	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	289
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>292</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Grundlagen und Kenntnisstand der Alkin-Metathese

Die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gehört zu den wichtigsten Reaktionstypen in der organischen Chemie, welche in der chemischen und pharmazeutischen Industrie unverzichtbar sind. Mit der Entdeckung von Katalysatoren für die Alken- und Alkin-Metathese konnte eine sehr effiziente Methode speziell für die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung entwickelt werden. Besonders die Alken-Metathese hat durch die leicht verfügbaren Katalysatoren, die sich durch hohe Aktivität, sehr gute Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und eine einfache Handhabbarkeit auszeichnen, schnell an Bedeutung gewonnen.<sup>[1][2]</sup> So findet die Alken-Metathese heute breite Anwendung in der organischen Synthese und Polymerchemie.<sup>[3]</sup> Im Gegensatz dazu erfährt die Alkin-Metathese besonders wegen der begrenzten Verfügbarkeit von Katalysatoren weit weniger Beachtung.<sup>[4][5]</sup>

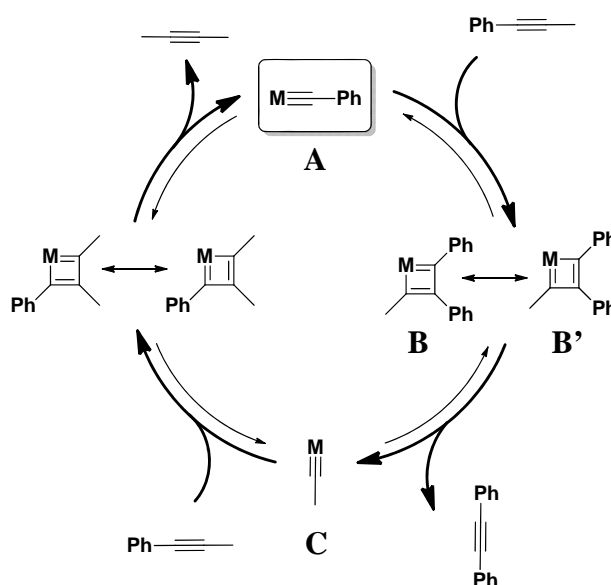
In der Alkin-Metathese kommt es formal zum gegenseitigen Austausch der Alkylidin-Einheiten eines Paares nicht-terminaler Alkine.<sup>[4a]</sup> Die erste erfolgreiche Alkin-Metathese von 2-Pentin zu 2-Butin und 3-Hexin wurde bereits 1968 von Pennella *et al.* berichtet.<sup>[6]</sup> Dabei wurde als heterogener Katalysator Wolframoxid auf Kieselgel eingesetzt, welcher die Reaktion bei 200-450 °C ermöglichte.<sup>[7]</sup> Die Anwendung dieses Katalysatorsystems war wegen der sehr harschen Reaktionsbedingungen und der als Nebenreaktion auftretenden Polymerisation limitiert. Mortreux und Blanchard entwickelten kurz darauf das erste homogene Katalysatorsystem basierend auf Molybdänhexacarbonyl und Resorcinol, das schon bei deutlich milderen Bedingungen (160 °C) katalytische Aktivität zeigte (Schema 1).<sup>[8]</sup>



**Schema 1:** Erste homogene Alkin-Metathese von Mortreux.

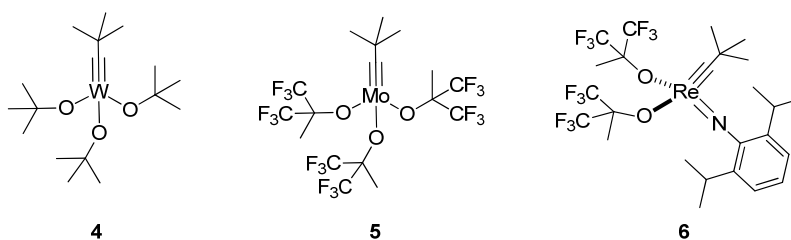
Die Vorteile des homogenen Katalysatorsystems bestanden vor allem in der einfachen Durchführung und den günstigen kommerziellen Ausgangsmaterialien. Der Einsatz in der organischen Synthese blieb trotz zahlreicher Optimierungsversuche mit verschiedenen Molybdänquellen, substituierten Phenolen, Lösungsmitteln oder weiteren Additiven auf Grund der immer noch sehr harschen Reaktionsbedingungen und der begrenzten Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen beschränkt.<sup>[9][10][11][12][13][14][15]</sup> Die Struktur der katalytisch aktiven Spezies konnte nicht genau aufgeklärt werden, jedoch gab es Hinweise, dass es sich um einen Molybdän-Alkylidin-Komplex mit Phenolat-Liganden handeln könnte. Die sehr geringe Konzentration dieser Verbindungen in einer komplexen Mischung erklärt die notwendigen hohen Katalysatorbeladungen und die langen Reaktionszeiten bei der Verwendung solcher Katalysatoren.

Ein Jahr nach der Entdeckung von Morteux postulierte Katz einen Mechanismus, welcher dem der Alken-Metathese von Chauvin folgt.<sup>[16]</sup> In dem heute allgemein akzeptierten Katalysezyklus reagiert der Metall-Alkylidin-Komplex **A** mit dem Alkin in einer [2+2]-Cycloaddition zu Metallacyclobutadien **B** (Schema 2). Cycloreversion von Intermediat **B'** führt zum Produkt und Metall-Alkylidin-Komplex **C**, welcher nach gleicher Reaktionsabfolge mit einem weiteren Substratmolekül den ursprünglichen Komplex **A** und das zweite Alkin bildet. Für andere postulierte Mechanismen, die über Metallacyclopentadiene oder -diene verlaufen, fanden sich in der Praxis wenig experimentelle Nachweise.<sup>[12c][17][18]</sup>



**Schema 2:** Allgemein akzeptierter Mechanismus der Alkin-Metathese am Beispiel der Umsetzung von 1-Phenyl-1-propin zu Tolan und 2-Butin.

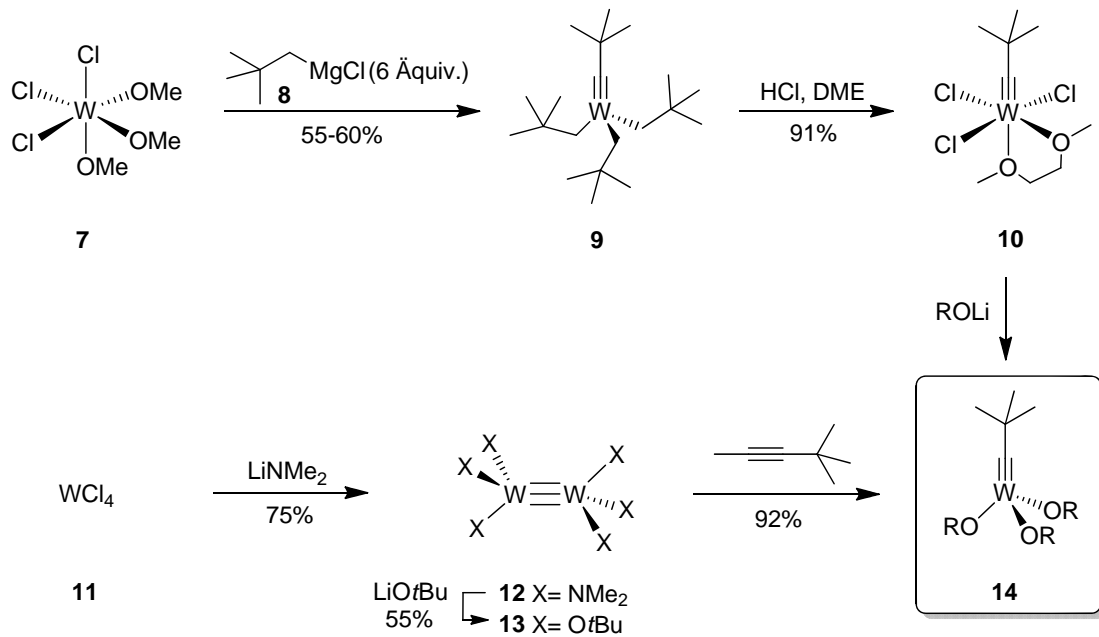
Durch die bahnbrechenden Arbeiten von Schrock und Mitarbeitern konnte der Mechanismus von Katz eindrucksvoll bestätigt werden.<sup>[19][20]</sup> Ihnen gelang es die ersten definierten Alkyldin-Katalysatoren von Molybdän<sup>[21]</sup>, Wolfram<sup>[22]</sup> und Rhenium<sup>[23]</sup> zu synthetisieren, welche die Alkin-Metathese bereits bei Raumtemperatur katalysieren konnten (Abbildung 1).<sup>[24]</sup>



**Abbildung 1:** Bekannte Schrock-Alkyldin-Katalysatoren.

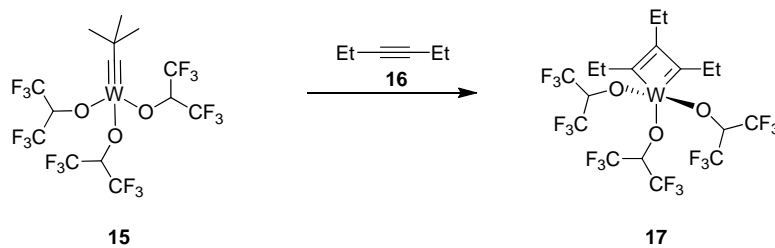
Besonders die Wolfram-Katalysatoren zeigten hohe katalytische Aktivität verbunden mit guter Toleranz gegenüber einigen funktionellen Gruppen. Im Gegensatz zu den hoch effizienten Schrock-Alkyldin-Komplexen  $[X_3W\equiv CR]$  erwiesen sich die bis dahin bekannten Fischer-Carbin-Komplexe wie  $[Br(CO)_4W\equiv CPh]$ <sup>[25]</sup> als ungeeignet. Fischer-Carbene liegen in niedrigen Oxidationsstufen vor und dem Carbinkohlenstoff wird formal eine negative Ladung zugewiesen.<sup>[26]</sup> In Schrock-Alkyldinen liegt das Metallzentrum in der höchst möglichen Oxidationsstufe vor, wobei die Alkyldin-Einheit mit formal drei negativen Ladungen einen deutlich nukleophileren Charakter aufweist.<sup>[20][24][27]</sup>

Für die Darstellung der Wolfram-Alkyldin-Komplexe **14** wurden zwei unterschiedliche Syntheserouten entwickelt (Schema 3). Die klassische Synthese von Schrock beginnt mit der Alkylierung von  $(MeO)_3WCl_3$  (**7**) durch Reaktion mit Neopentylmagnesiumchlorid (**8**) und führt nach Substitution und zweifacher  $\alpha$ -Eliminierung zu **9**.<sup>[22a][28]</sup> Der Alkyldin-Komplex **9** wird mit HCl in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan in Komplex **10** überführt, welcher nach Reaktion mit den Lithiumsalzen der entsprechenden Alkohole oder Phenole die aktiven Komplexe **14** bildet. Eine alternative, effizientere und in größeren Maßstäben durchführbare Synthese wurde ausgehend von dem dimeren Wolfram-Komplex **12** entwickelt, welcher aus  $WCl_4$  (**11**) und  $LiNMe_2$  hergestellt werden kann.<sup>[29]</sup> Nach Reaktion von **13** mit Neoheptin kann Komplex **4** in sehr guten Ausbeuten isoliert werden.<sup>[22b][30]</sup> Ein deutlicher Nachteil dieser Route liegt allerdings in der Einschränkung hinsichtlich der möglichen Alkoxid-Liganden.



**Schema 3:** Synthese von Wolfram-Alkylidin-Katalysatoren **14**.

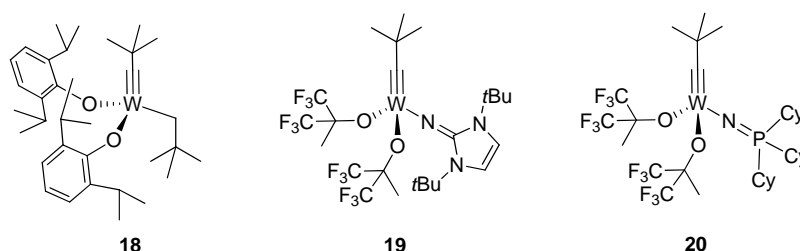
Katalytische Aktivität wurde für die Schrock-Alkylidin-Komplexe nur mit sterisch anspruchsvollen Alkoxiden oder Phenolaten beobachtet.<sup>[31]</sup> Sowohl eine hohe Lewis-Acidität als auch die sterische Abschirmung des Metallzentrums sind entscheidend für effektive Katalysatoren für die Alkin-Metathese. Die sterische Abschirmung verhindert insbesondere die Dimerisierung durch Sauerstoff-Brücken und die bimolekulare Zersetzung der Katalysatoren.<sup>[32]</sup> Für Komplex **15** konnten Schrock und Mitarbeiter nach Reaktion mit 3-Hexin (**16**) das von Katz postulierte Metallacyclobutadien **17** als Reaktionsintermediat nachweisen (Schema 4).<sup>[19b][33]</sup> Der gleichmäßig aufgebaute Metallacyclus liegt in einer bipyramidalen Koordinationsphäre und ist nahezu planar. Anhand von DFT-Rechnungen zum Mechanismus der Alkin-Metathese wurde die Cycloreversion, die zur Produktbildung aus dem Metallacyclobutadien führt, als geschwindigkeitsbestimmender Schritt postuliert.<sup>[34]</sup>



**Schema 4:** Nachweis von Metallacyclobutadienen als Reaktionsintermediate der Alkin-Metathese.

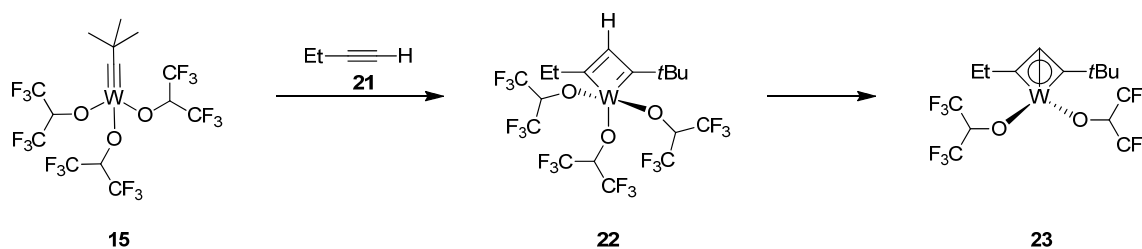


Das Potential von Komplex **4** in der organischen Synthese wurde jedoch erst einige Jahre später in den Studien vornehmlich von Fürstner *et al.* erkannt und durch die Totalsynthesen von Cruentaren A,<sup>[35]</sup> Citreofuran,<sup>[36]</sup> Epilachnen,<sup>[37]</sup> Motuporamin C,<sup>[38]</sup> Peptiden<sup>[39]</sup> und Turrian<sup>[40]</sup> eindrucksvoll belegt. Die Schrock-Katalysatoren führten zwar in vielen Anwendungen zu guten Ergebnissen, aber Substrate mit Donor-Funktionen wie Aminen, Thioethern oder Kronenethern konnten nicht umgesetzt werden.<sup>[37][41]</sup> Durch Verwendung fluorierter Alkoxide innerhalb einer heteroleptischen push/pull Koordinationsphäre um das Wolframzentrum konnte die katalytische Aktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen weiter gesteigert werden (Abbildung 2).<sup>[22c][42]</sup> Allerdings führten auch bei diesen Wolfram-Komplexen Thioether, Thiophene, Polyether oder Pyridine zur Deaktivierung der Katalysatoren.



**Abbildung 2:** Wolfram-Alkylidin-Komplexe mit heteroleptischer Ligandensphäre.

Ein großer Nachteil in der Alkin-Metathese ist weiterhin, dass die verfügbaren Katalysatoren keine terminalen Alkine umsetzen.<sup>[43]</sup> Schrock und Mitarbeiter konnten zeigen, dass das primär gebildete Metallacyclobutadien **22** unter Abspaltung eines Liganden zum Deprotiometallacyclobutadien **23** reagieren kann, welches den Katalysezyclus unterbricht und häufig zur Polymerisation der Substrate führt.<sup>[31][44]</sup> Ausgehend vom Wolfram-Alkylidin-Komplex **15** konnte **23** isoliert und vollständig charakterisiert werden (Schema 5).<sup>[22b]</sup>



**Schema 5:** Nachweis von Deprotiometallacyclobutadien **23** in der Reaktion von **15** mit 1-Butin (**21**).

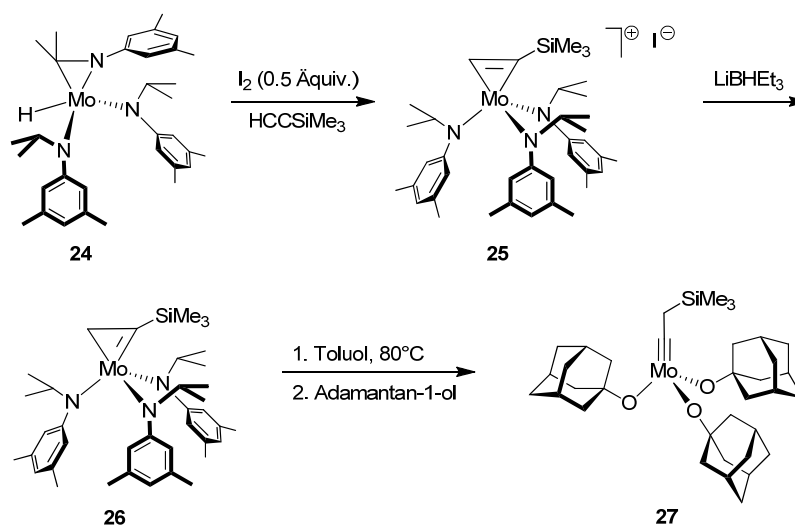
Die Bildung solcher Deprotiometallacyclobutadiene wurde auch mit Molybdän-Katalysatoren beobachtet.<sup>[21b]</sup> Zwar konnte unter Verwendung von Hexafluoro-*tert*-butoxid als Ligand ein ganzer Katalysezyklus durchlaufen werden, aber eine katalytische Metathese wurde nicht erreicht. In neueren Arbeiten von Mortreux gelang die Umsetzung terminaler Alkine unter Verwendung von Komplex **4** unter bestimmten Reaktionsbedingungen mit geringen bis moderaten Ausbeuten.<sup>[45]</sup> Die konkurrierende Polymerisation ließ sich jedoch nicht vollständig unterdrücken, lediglich terminale Alkine mit Alkylsubstituenten waren als Substrate geeignet.

Bei der Alkin-Metathese handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion in der neben dem gewünschten Produkt immer ein zweites Alkin gebildet wird (Schema 2). Um die Reaktion zu vollständigem Umsatz zu treiben, muss dieses Alkin aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden. Auf Grund der Tatsache, dass bis heute keine terminalen Alkine eingesetzt werden können, werden die Alkine in der Regel - als einfachste Alternative - mit Methyl-Endgruppen substituiert. Jedoch entweicht das während der Reaktion gebildete 2-Butin im Gegensatz zu Acetylen bei Raumtemperatur nicht gasförmig aus dem Reaktionsgemisch und die Reaktion muss daher unter Vakuum oder bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Substrate mit "maßgeschneiderten" Endgruppen zu versehen, welche dazu führen, dass das Nebenprodukt aus dem Reaktionsmedium ausfällt.<sup>[46]</sup> Diese Methode ist unter atomökonomischen Gesichtspunkten allerdings wenig überzeugend.

## 1.2 Moderne Molybdän-Alkylidin-Katalysatoren

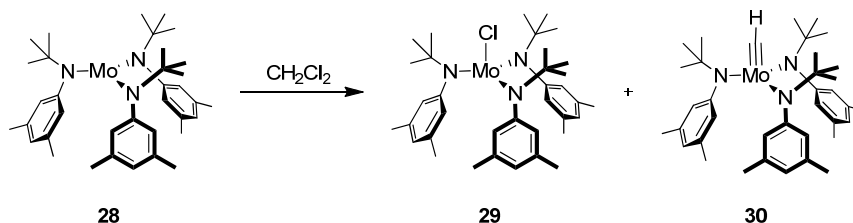
Neben der Entwicklung von Wolfram-Alkylidin-Katalysatoren berichteten Schrock *et al.* auch von analogen Molybdän-Katalysatoren.<sup>[21][47]</sup> Wolfram-Alkylidin-Katalysatoren gelten zwar auf Grund der höheren Lewis-Acidität als aktiver, jedoch zeichnen sich die Molybdän-Alkylidin-Katalysatoren durch eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus. Die klassische Synthese dieser Komplexe nach Schrock ist allerdings problematisch und soll später im Detail diskutiert werden (Abschnitt 3.1.1). Auch die alternative Syntheseroute ausgehend von  $[(t\text{BuO})_3\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{OtBu})_3]$  verläuft im Vergleich zum analogen Wolfram-Komplex **13** weit weniger effizient.<sup>[29]</sup> Ein interessanter alternativer Ansatz wurde von Cummins und Mitarbeitern entwickelt (Schema 6).<sup>[48]</sup> Der Metalla-Aziridin-Hydrid-Komplex **24** führt nach Reaktion mit Iod und Trimethylsilylacetylen zu Komplex **25**, welcher nach Reduktion mit  $\text{LiBHET}_3$  in Komplex **26** überführt werden kann. Komplex **26** lagert sich

unter erhöhten Temperaturen in den Alkyldin-Komplex um und führt nach Alkoholyse mit Adamantan-1-ol in guten Ausbeuten zu Katalysator **27**.



**Schema 6:** Synthese von Molybdän-Alkyldin-Katalysator **27** ausgehend von Metalla-Aziridin-Hydrid **24**.

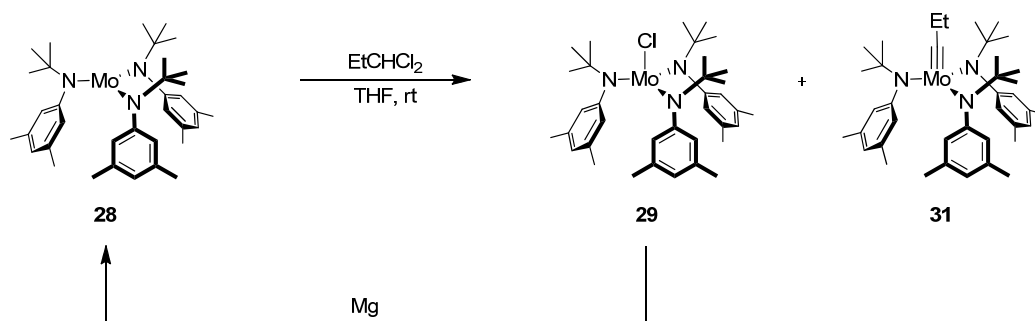
Ein weiterer vielversprechender Zugang geht von Komplex **28** aus, welcher ursprünglich für die stöchiometrische Spaltung von molekularem Stickstoff synthetisiert wurde (Schema 7).<sup>[49]</sup> Fürstner und Mitarbeitern gelang es 1999, den von Cummins *et al.* entwickelten Komplex **28** durch Reaktion mit Dichlormethan *in situ* zu aktivieren und als Katalysator in der Alkin-Metathese einzusetzen.<sup>[41][50]</sup>



**Schema 7:** Aktivierung von Komplex **28** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

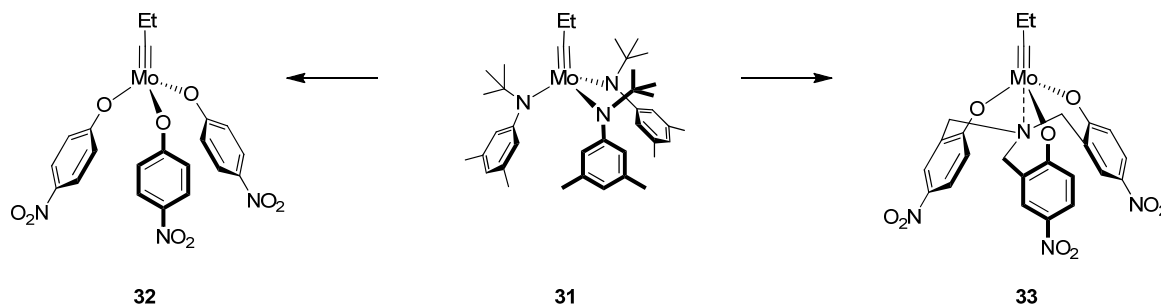
Nähere Untersuchungen zeigten, dass bei der Reaktion von Komplex **28** mit Dichlormethan die Komplexe **29** und **30**<sup>[51]</sup> im Verhältnis von ca. 2:1 gebildet werden. Durch gezielte Synthese der einzelnen Komplexe konnte nachgewiesen werden, dass nur **29** katalytisch aktiv ist und der Methylidene-Komplex **30** bereits nach einem Katalysezyklus deaktiviert wird. Das

*in situ* generierte Katalysatorsystem tolerierte viele polare Gruppen wie Ether, Ester, Alkene, Enoate, Amide, Urethane, Furane, Silylether, Sulfonamide, Carbamate und Sulfone, welche den Lewis-acideren Komplex **4** deaktivieren.<sup>[41][50][52]</sup> Die Substratbreite des neuen Katalysatorsystems war beeindruckend und ermöglichte die Synthese komplexer Naturstoffe wie zum Beispiel von Epothilon A und C,<sup>[53]</sup> Latrunculin A, B, C, M und S,<sup>[54]</sup> Prostaglandin E<sub>2</sub>,<sup>[55]</sup> Cruentaren A,<sup>[56]</sup> Amphidinolid V,<sup>[57]</sup> Sophorolipidlacton<sup>[58]</sup> und Myxovirescin.<sup>[59]</sup> Einige Jahre später wurde dieses System von Moore *et al.* durch den Einsatz geminaler Dichloride RCHCl<sub>2</sub> weiterentwickelt (Schema 8).<sup>[60][61]</sup> Durch eine "Reductive Cycle"-Strategie unter Verwendung von 1,1-Dichloropropan und Magnesium als Reduktionsmittel konnte Komplex **28** vollständig in den Propylidin-Komplex **31** überführt werden.



**Schema 8:** Synthese von Komplex **31** nach Moore.

Nach Alkohololyse mit *para*-Nitrophenol oder Immobilisierung auf Kieselgel werden Katalysatoren erhalten, welche viele Anwendungen in der Polymerchemie und in den Materialwissenschaften gefunden haben (Schema 9).<sup>[62][63]</sup> Ein Nachteil des Systems liegt jedoch darin, dass Komplex **32** vor jeder Reaktion *in situ* hergestellt werden muss und bisher nicht isoliert werden konnte.

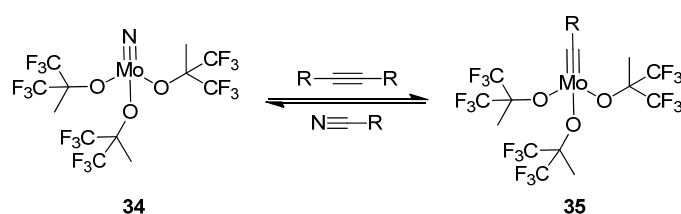


**Schema 9:** Synthese der Komplexe **32** und **33**.

Eine weitere Verbesserung konnte erst kürzlich von Zhang *et al.* durch die Verwendung eines tridentaten *para*-Nitrophenol-Liganden und dem daraus entsprechenden Komplex **33** erzielt werden.<sup>[64]</sup> Die Verbrückung der drei Phenol-Einheiten über ein tertiäres Amin verhindert unproduktive Substratbindung und erhöht die Stabilität des Katalysators. Allerdings muss auch Komplex **33** für jede Metathese-Reaktion erst *in situ* hergestellt werden.

### 1.3 Moderne Molybdän-Nitrido-(Prä)Katalysatoren

Ein großer Nachteil der modernen Molybdän-Katalysatoren ist mit der schwierigen Synthese verbunden. Die Handhabung von metallorganischen Reagenzien in Kombination mit der erforderlichen Schutzgas-Technik stellt viele präparativ organisch arbeitende Laboratorien vor eine erhebliche Herausforderung. Ein erster Schritt in Richtung auf Benutzerfreundlichere Katalysatoren für die Alkin-Metathese wurde durch Arbeiten von Johnson *et al.* inspiriert. Diese Autoren berichteten, dass aus Molybdän- und Wolfram-Nitrido-Komplexen mit fluorierten Alkoxiden durch die Reaktion mit Alkinen *in situ* Alkylidin-Komplexe generiert werden (Schema 10).<sup>[65]</sup> Die umgekehrte Reaktion von Wolfram-Alkylidinen wie  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CPr}]$  mit Nitrilen zu dem thermodynamisch stabileren Nitrido-Komplex  $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{N}]$  war bereits bekannt, doch überraschte die Reversibilität dieser Reaktion zunächst.<sup>[66][67]</sup>

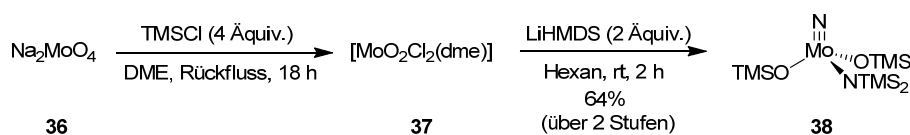


**Schema 10:** Gleichgewichtsreaktion zwischen Nitrido- und Alkylidin-Komplexen.

Grundsätzlich ist die positive Ladung am Molybdänzentrum durch die stärker polarisierte  $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Bindung in Nitrido-Komplex **34** höher als in den Alkylidin-Komplexen **35**. Die schwachen Donor-Liganden führen zu einer Destabilisierung des Nitrido-Komplexes gegenüber den Alkylidin-Komplexen und ermöglichen so die Umsetzung von **34** zu **35**.

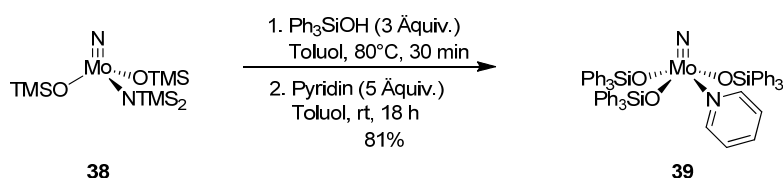
Während die Synthese dieser (Prä)Katalysatoren mit der Zersetzung von Aziden und der Verwendung von fluorierten Alkoxid-Liganden immer noch sehr anspruchsvoll war, wurde eine alternative Syntheseroute entdeckt, welche, beginnend mit Natriummolybdat (**36**), den

äquivalenten Molybdän-Nitrido-Komplex **38** im Multigramm-Maßstab in zwei einfachen synthetischen Operationen zugänglich macht.<sup>[68]</sup>



**Schema 11:** Synthese von Nitrido-Komplex **38**.

Allerdings zeigte **38** nach Reaktion mit fluorierten Alkoxiden zunächst keine katalytische Aktivität. Erst unter Verwendung von Triphenylsilanol konnte eine katalytisch aktive Mischung erhalten werden.<sup>[69]</sup> Obwohl die Aktivität mit Silanol-substituierten oder auf Silica-Oberflächen immobilisierten Alkin-Metathese-Katalysatoren bereits vorher hinlänglich bekannt war,<sup>[70]</sup> ergaben die Untersuchungen von **38** mit Triarylsilanolen sehr vielversprechende Resultate. Während die Isolierung der weiterhin luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Molybdän-Nitrido-Komplexe mit Triphenylsilyloxy-Liganden misslang, konnte Addukt **39** in Gegenwart eines Überschusses an Pyridin in großen Mengen dargestellt werden (Schema 12).<sup>[69b][71]</sup>

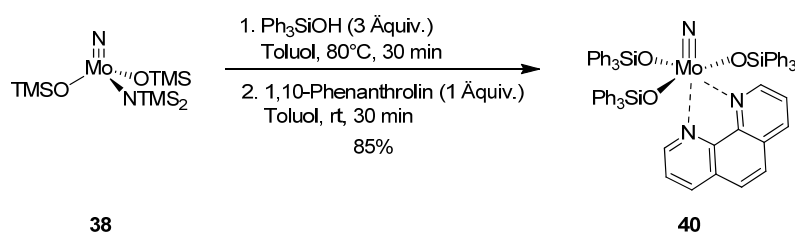


**Schema 12:** Synthese von Komplex **39**.

Obwohl Komplex **39** erst bei erhöhter Katalysatorbeladung (10 mol%) und 80 °C präparativ nutzbare Aktivität in der Alkin-Metathese zeigte, so war seine Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und labilen Substraten beachtlich. Zudem wurde der Komplex durch den Pyridin-Liganden soweit stabilisiert, dass er ohne Weiteres an der Luft ausgewogen werden kann. Durch die einfache Handhabung und die guten Eigenschaften als Alkin-Metathese-Katalysator wurde Komplex **39** bereits in mehreren Naturstoffsynthesen erfolgreich eingesetzt.<sup>[72]</sup>

Ein weiterer Fortschritt gelang mit der Verwendung von 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin als bidentaten Stickstoff-Liganden (Schema 13).<sup>[71a][73]</sup> Der entsprechende

Molybdän-Nitrido-Komplex **38** ist unbegrenzt an der Luft haltbar, jedoch zeigte er unter den Reaktionsbedingungen der Alkin-Metathese keine katalytische Aktivität. Im Gegensatz zu dem Pyridin-Komplex lässt sich der bidentate Stickstoff-Ligand auch bei hohen Temperaturen nicht vom Molybdänzentrum ablösen. Erst unter Zusatz von Metallsalzen wie  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{CuCl}_2$  konnte der Ligand bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol vom Molybdänzentrum auf das Metallsalz übertragen und auf diese Weise die katalytische Aktivität regeneriert werden. Die Reaktionstemperatur und die Katalysatorbeladung der Nitrido-Komplexe konnten jedoch nicht weiter reduziert werden.



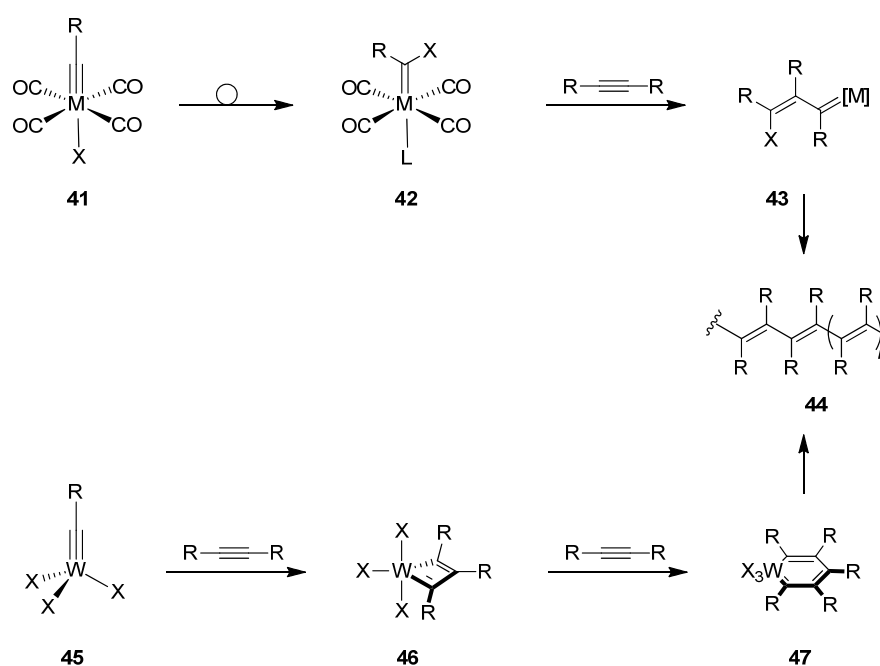
**Schema 13:** Synthese des luftstabilen Komplex **40**.

N\u00e4here Untersuchungen der Reaktion des Molybd\u00e4n-Nitrido-Komplexes **38** mit Triphenylsilanol und 5-Decin zum Molybd\u00e4n-Alkylidin-Komplex zeigten, dass das Gleichgewicht weit auf der Seite der Ausgangsverbindungen liegt.<sup>[71a]</sup> Trotz Erhitzen von Komplex **38** mit Triphenylsilanol und 5-Decin auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  \u00fcber 6 Tage konnten nur Spuren des bei dieser Reaktion freiwerdenden Valeronitrils in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachgewiesen werden. Die Ergebnisse dieses Experiments stellen ma\u00dfgeblich den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit dar. Die guten Eigenschaften des Nitrido-Komplexes mit Triphenylsilyloxy-Liganden in der Alkin-Metathese, trotz der sehr geringen Menge an gebildetem Alkylidin-Komplex in der Reaktionsmischung, lie\u00dfen eine au\u00dfergew\u00f6hnlich katalytisch aktive Spezies vermuten. Ziel dieser Arbeit war es daher, Alkylidin-Komplexe mit Triphenylsilyloxy-Liganden gezielt zu synthetisieren und auf ihre katalytische Aktivit\u00e4t in der Alkin-Metathese im Detail zu untersuchen.

## 1.4 Anwendung der Alkin-Metathese in der organischen Synthese

Im Gegensatz zu Alkenen k\u00f6nnen Alkine in zwei grunds\u00e4tzlich unterschiedlichen Typen von Metathese-Reaktionen eingesetzt werden.<sup>[74][75]</sup> Neben der bereits diskutierten Alkin-Metathese k\u00f6nnen in der Enin-Metathese oder der Polymerisation mit Alkyliden-Komplexen

nur die beiden  $\pi$ -Bindungen an der Reaktion teilnehmen, während die  $\sigma$ -Bindung erhalten bleibt.<sup>[76][77]</sup> Speziell für die Polymerisation von Alkinen zu Polyacetylenen sind demnach zwei Mechanismen denkbar (Schema 14). Nach *in situ* Protonierung von **41** entsteht der Alkyliden-Komplex **42** und ermöglicht die Polymerisation nach dem Mechanismus der Enin-Metathese. Alternativ ist es durch einen assoziativen Reaktionspfad möglich, dass ein Metallacyclobutadien **46** weiter Alkine insertiert und so ebenfalls Polyacetylen **44** erhalten wird.<sup>[78]</sup> Bei einer Reihe von Alkylidin-Komplexen wurde die Polymerisation von Alkinen bereits beobachtet.<sup>[79][80]</sup> Der zu Grunde liegende Mechanismus der Polymerisation blieb jedoch meist unbekannt.

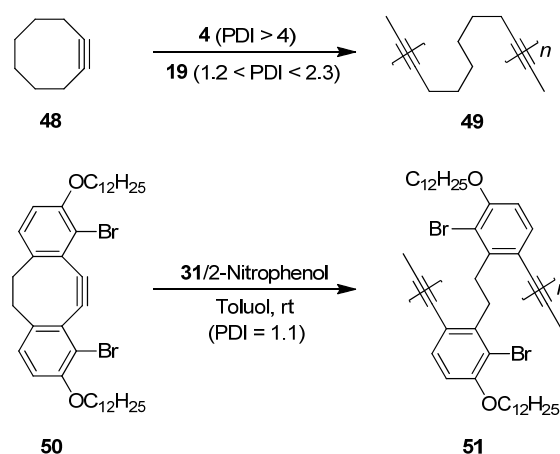


**Schema 14:** Mögliche Reaktionspfade zur Polymerisation von Alkinen ausgehend von Alkylidin-Komplexen.

Die ersten Polymere unter Einsatz von Alkin-Metathese konnten durch Ringöffnende-Alkin-Metathese-Polymerisation (ROAMP) von Cyclooctin dargestellt werden (Schema 15).<sup>[81]</sup> Das Elastomer **49** wurde mit Hilfe des Wolfram-Alkylidin-Komplexes **4** in einer breiten Gauß-Verteilung der Molekulargewichte ( $M_w/M_n > 4$ ) erhalten.<sup>[82]</sup> Die Polydispersität konnte unter Verwendung von Komplex **19** reduziert werden, wobei gute Ausbeuten nur in reinem Cyclooctin erzielt wurden.<sup>[83]</sup> Des Weiteren wurde durch das Katalysatorsystem **31/2-Nitrophenol** die Reaktion mit Cyclooctin **50** gegenüber dem acyclischen Alkin begünstigt und somit ein erstes Beispiel einer "lebenden" ROAMP erreicht.<sup>[84]</sup> Auch nach

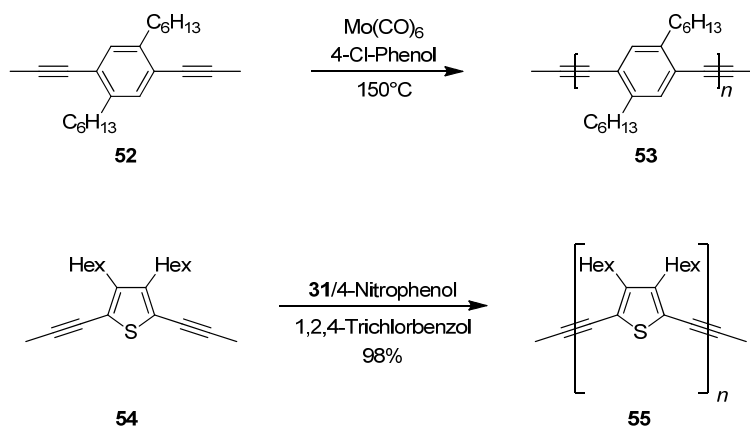


vollständigem Umsatz des Ausgangsmaterials und nachweislich verbliebenem aktiven Katalysator veränderte sich der sehr gute Polydispersitätsindex (PDI) von ca. 1.1 nicht weiter.



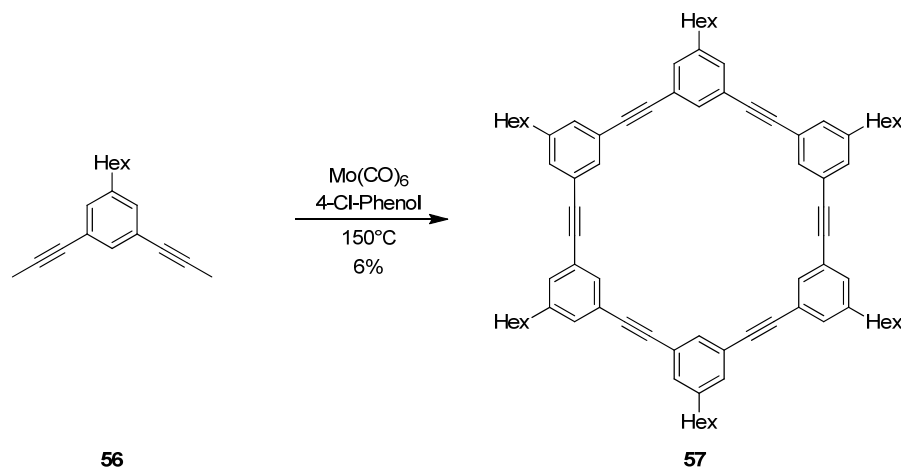
**Schema 15:** Ringöffnende-Alkin-Metathese-Polymerisation (ROAMP) von Cyclooctinen.

Eine weitere Möglichkeit für die Herstellung von Polymeren besteht in der ‘‘Acyclischen-Diin-Metathese-Polymerisation‘‘ (ADIMET).<sup>[85]</sup> Besonders für die Synthese von Polyarylenethynylen (PAE), welche sehr interessante optische und elektronische Eigenschaften aufweisen, wurde ADIMET bereits häufig eingesetzt (Schema 16).<sup>[86]</sup> Die alternative Syntheseroute mittels Pd/Cu-katalysierten Songashira-Kupplungen erzielte meist nicht die notwendigen Molekulargewichte und führt vermehrt zu Defekten.<sup>[87]</sup> Der Polymerisationsgrad ( $P_n$ ) wird durch die Seitenketten der Monomere **52** wegen deren Einfluss auf die Löslichkeit der erhaltenen Polymere bestimmt. Als Katalysatoren haben sich Mortreux-Systeme und die Kombination von **31/2**-Nitrophenol bewährt, wobei letztere sogar die Herstellung von Poly-2,5-thienylenethynylen (**55**) erlaubt.<sup>[88]</sup>



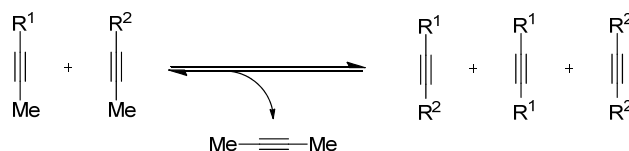
**Schema 16:** Synthese von PAEs durch ADIMET.

Neben der Darstellung von acyclischen Polymeren können mit Hilfe der Alkin-Metathese auch Cyclo-Oligomere in oft erstaunlich guten Ausbeuten erhalten werden.<sup>[88b][89][90][91]</sup> Bunz und Mitarbeiter zeigten zum Beispiel erstmalig die Synthese des hexameren Makrocyclus **57** durch Alkin-Metathese mit Mortreux-Katalysatoren (Schema 17).<sup>[87a][90][92]</sup> Eine Vielzahl weiterer oligomerer Makrocyclen wurde von Moore unter Verwendung von **31/2**-Nitrophenol hergestellt.<sup>[89]</sup> Ein besonders beeindruckendes Beispiel dieses Reaktionstyps stellt die Synthese Porphyrin-basierter Makrocyclen durch Katalysator **33** dar.<sup>[93]</sup> Durch die Reversibilität der Alkin-Metathese wird in der Regel das jeweils thermodynamisch stabilste Produkt erhalten. Nach diesem Prinzip konnte kürzlich auch die selektive Depolymerisierung von Polyarylenethynylenen erzielt werden.<sup>[94]</sup>



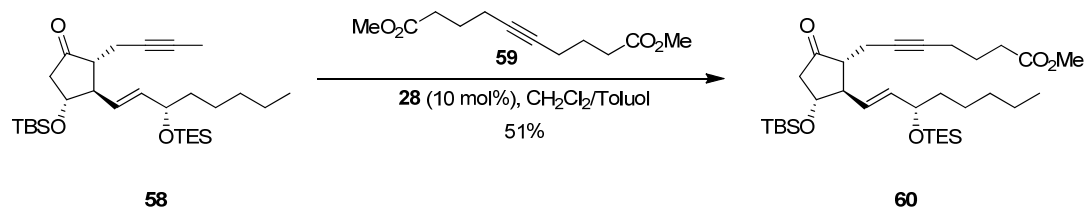
**Schema 17:** Synthese des hexameren Makrocyclus **57** durch Alkin-Metathese mit Mortreux-Katalysatoren.

Die Alkin-Metathese wird in der präparativen organischen Synthesechemie in Homodimerisierung, Alkin-Kreuz-Metathese (ACM) und Ringschließende-Alkin-Metathese (RCAM) unterschieden. Während die Homodimerisierungs-Produkte mit modernen Katalysatoren in hohen Ausbeuten isoliert werden können, ist die Alkin-Kreuz-Metathese (ACM) weit weniger effizient und führt wegen mangelnder Selektivität des Katalysators sowie fehlender Möglichkeiten, die Reaktion in eine Richtung zu lenken, häufig zu Produkt-Gemischen (Schema 18).



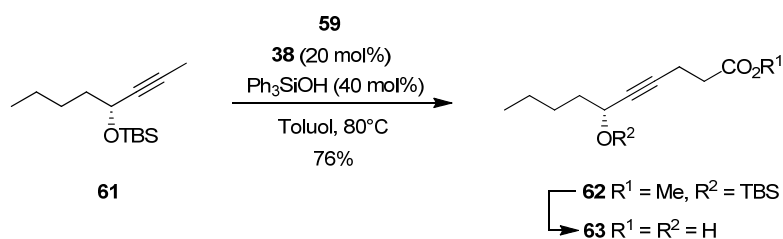
**Schema 18:** Homodimerisierung ( $R^1 = R^2$ ) und Alkin-Kreuz-Metathese (ACM) ( $R^1 \neq R^2$ ).

Eines der wenigen Beispiele für den erfolgreichen Einsatz der ACM stellt die Synthese von Prostaglandinen dar (Schema 19).<sup>[55]</sup> Durch einen Überschuß des symmetrischen und leicht zugänglichen Alkins **59** zum Substrat **58** wurde das Produkt **60** neben bis zu 50% zurückgewonnenem Ausgangsmaterial erhalten.



**Schema 19:** Synthese von **60** durch ACM.

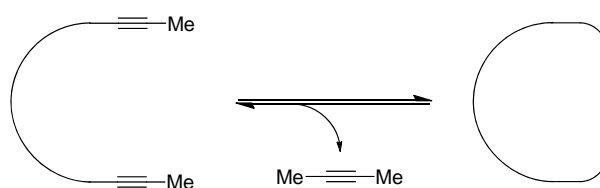
Allerdings können durch den Einsatz von propargylischen oder elektronenarmen Substraten, welche häufig keine Homodimerisierungsreaktion eingehen, die Kreuz-Metathese-Produkte in guten Ausbeuten erhalten werden. Dies wird zum Beispiel in der Synthese von Gallicyn Säure I (**63**) deutlich (Schema 20).<sup>[71b][95]</sup>



**Schema 20:** Synthese von Gallicyn Säure I (**63**) durch ACM.

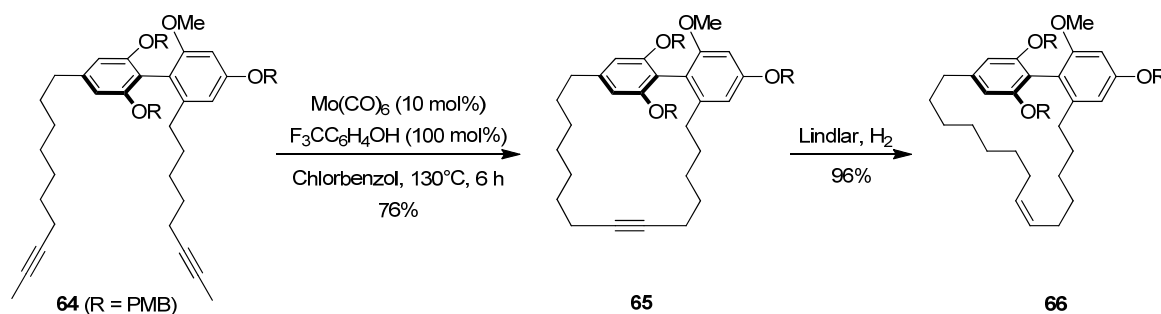
In hoher Verdünnung kann bei der Alkin-Metathese von Diinen die Polymerisation unterdrückt und das gewünschte Cycloalkin in guten Ausbeuten erhalten werden. Die von Fürstner entwickelte Ringschließende-Alkin-Metathese (RCAM) ist für den Aufbau

komplexer makrocyclischer Verbindungen von Bedeutung und konnte schon in zahlreichen Naturstoff-Synthesen erfolgreich eingesetzt werden (Schema 21).<sup>[37][52]</sup>



**Schema 21:** Ringschließende-Alkin-Metathese (RCAM).

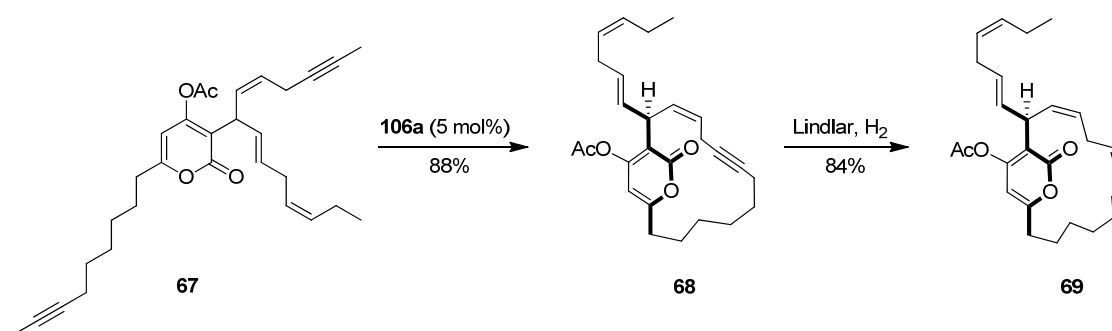
Der Einsatz der RCAM in der organischen Synthese war anfangs besonders wegen der oft geringen *E,Z*-Selektivität der verwandten Ringschließenden-Alken-Metathese (RCM) zu Cycloalkenen interessant.<sup>[3][96]</sup> Die gebildeten Cycloalkine können mit Hilfe von selektiven Hydrierungsmethoden in das gewünschte *E*- oder *Z*-Cycloalken überführt werden.<sup>[37][52][97]</sup> So wurde beispielsweise in der Totalsynthese von Turrian nach RCM ein *E,Z*-Gemisch im Verhältnis von 7:1 gefunden. Der zu synthetisierende Naturstoff beinhaltet jedoch ein *Z*-konfiguriertes Cycloalken. In Arbeiten von Fürstner und Mitarbeitern wurde daher durch eine Synthesesequenz von RCAM und Lindlar-Hydrierung ein wesentlich effizienterer Zugang zu **66** ermöglicht (Schema 22).<sup>[40]</sup>



**Schema 22:** Synthese von **66** durch RCAM und Lindlar-Hydrierung.

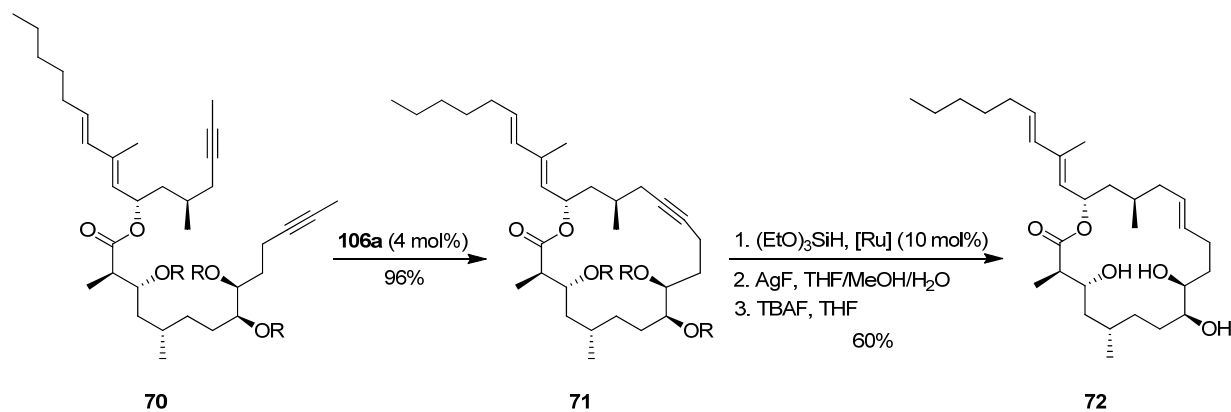
Die Selektivitäten der RCM-Katalysatoren sind häufig schwierig vorherzusagen und zudem oft durch das Substitutionsmuster der Substrate bestimmt. *E*-selektive Katalysatoren sind bisher nicht bekannt und auch die kürzlich erschienenen *Z*-selektiven Katalysatoren führen in Fällen von mehrfach ungesättigten Substraten nicht zum Erfolg.<sup>[98][99]</sup> Die Orthogonalität der Alkin-Metathese wurde bereits früh erkannt und ist in vielen Naturstoffsynthesen von entscheidender Bedeutung, wie aus den nachfolgenden Beispielen ersichtlich wird.<sup>[18a]</sup>

Die erst kürzlich abgeschlossene Synthese von Neurymenolid A illustriert den Vorteil der Alkin-Metathese besonders deutlich (Schema 23).<sup>[100]</sup> Das Cyclophan mit  $\alpha$ -Pyron-Motif hat drei *Z*-konfigurierte und eine *E*-konfigurierte Doppelbindung, so dass eine Synthese durch RCM ausgeschlossen scheint. Zudem sind die 1,4-Dien-Einheiten extrem sensitiv und damit eine Herausforderung für jeden Katalysator. Durch Einsatz der Alkin-Metathese konnte der Makrocyclus **68** problemlos dargestellt und der Naturstoff nach Lindlar-Hydrierung selektiv erhalten werden.



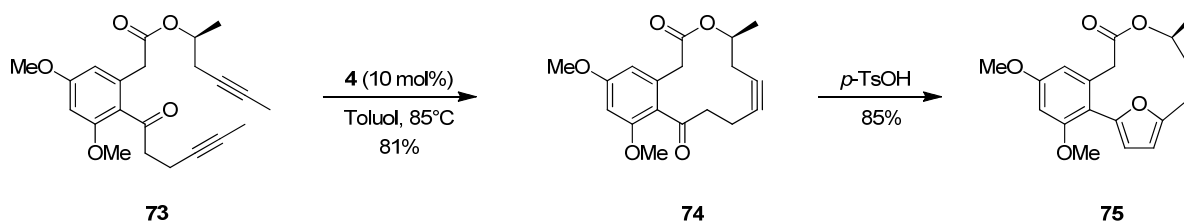
**Schema 23:** Synthese von Neurymenolid A durch RCAM und Lindlar-Hydrierung.

Neben der Lindlar-Hydrierung zur Darstellung von *Z*-konfigurierten Cycloalkenen wurde auch ein selektives Verfahren für die Reduktion von Cycloalkinen zu Cycloalkenen mit *E*-Konfiguration entwickelt.<sup>[96][97]</sup> In der Totalsynthese von Tularin C führte auf ersten Testsystemen die RCM mit Grubbs-Katalysatoren zu *E,Z*-Gemischen von 2:1.<sup>[101]</sup> Trotz Variation des Katalysators und der Schutzgruppen konnte die Selektivität nicht verbessert werden, was den Mangel an *E*-selektiven RCM-Katalysatoren verdeutlicht. Nach RCAM von **70** zu **71** und anschließender Hydrosilylierung/Protodesilylierung-Sequenz konnte hingegen das gewünschte *E*-konfigurierte Produkt **72** hergestellt werden (Schema 24).<sup>[102]</sup> Außer der Möglichkeit zur Protodesilylierung können primär gebildete Alkenylsilane auch zu Oxidations- oder Kreuzkupplungs-Reaktionen eingesetzt werden. Die hierfür etablierte Methodik konnte bereits in einer Vielzahl von Naturstoffsynthesen angewendet werden.<sup>[52][103]</sup>



**Schema 24:** Synthese von **72** durch RCAM und Hydrosilylierungs/Protodesilylierungs-Sequenz.

Über selektive Hydrierungen hinaus sind auch viele andere Transformationen ausgehend von Cycloalkinen denkbar. Beispielsweise konnte in der Synthese von Citreofuran das Cycloalkin **74** mit *p*-Toluolsulfonsäure aktiviert und nach transannularem Angriff des Ketons an das Alkin sowie folgender Aromatisierung das überbrückende 2,5-Furan **75** aufgebaut werden (Schema 25).<sup>[36]</sup>



**Schema 25:** Synthese von **75** durch RCAM und Cyclisierung.

Eine Reihe weiterer Umwandlungen der Alkin-Funktion sind insbesondere mit den alkinophilen Metallen wie Platin oder Gold möglich und Gegenstand aktueller Forschungsprojekte.<sup>[104][105][106]</sup>

## 2 Aufgabenstellung

Ausgehend von den Studien über Molybdän-Nitrido-Komplexe mit Triphenylsilanol sollten im Rahmen dieser Arbeit die entsprechenden Molybdän-Alkylidin-Komplexe mit Triphenylsilyloxy-Liganden synthetisiert und auf ihre Eignung für die Alkin-Metathese untersucht werden. Dazu sollte zunächst der synthetische Zugang zu Molybdän-basierten Alkylidin-Komplexen vereinfacht werden, so dass diese möglichst effizient und in größeren Mengen hergestellt werden können. Außerdem wurde durch ein erneutes Liganden-Screening eine weitere Verbesserung des Katalysatorsystems untersucht. Um die Eigenschaften von Silanolen in der Alkin-Metathese besser zu verstehen, war es auch Ziel dieser Arbeit mögliche Reaktionsintermediate zu isolieren. In diesem Zusammenhang sollten auch mögliche Zersetzungsprodukte charakterisiert und Rückschlüsse auf mögliche Deaktivierungspfade solcher Katalysatoren gezogen werden. Ebenso sollten die analogen Katalysatoren mit Wolfram oder Rhenium als Metallzentrum synthetisiert werden.

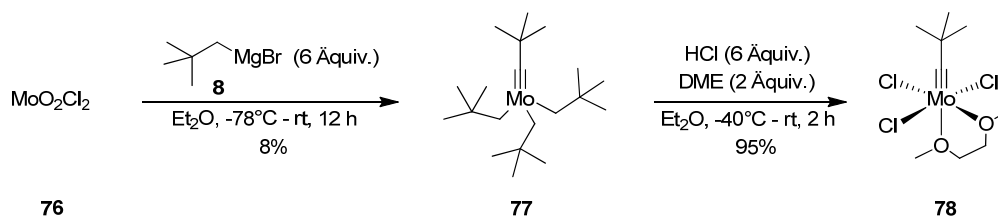
Neben der Darstellung von aktiveren und toleranteren Katalysatoren für die Alkin-Metathese sollte mit Hinblick auf die Benutzerfreundlichkeit nach Möglichkeiten zur Stabilisierung der Alkylidin-Komplexe gesucht werden. Dazu wurde in ersten Studien geprüft, ob sich die in der Nitrido-Reihe erfolgreich eingesetzten bidentaten Stickstoff-Liganden auch hier nutzen lassen. Der ideale Katalysator sollte eine möglichst große Substratbreite haben, durch eine einfache Synthesesequenz in großen Mengen herstellbar, ohne Zersetzungserscheinungen an Luft lagerbar und möglichst einfach in der Alkin-Metathese einsetzbar sein. Überdies wurde auch eine Erweiterung des Stabilisierungskonzeptes auf Molybdän-basierte Alkyliden-Komplexe für die Alken-Metathese überprüft.

### 3 Theoretischer Teil

#### 3.1 Neue Molybdän-Alkyldin-Katalysatoren für die Alkin-Metathese

##### 3.1.1 Molybdän-Alkyldin-Komplexe mit Triphenylsilyloxy-Liganden

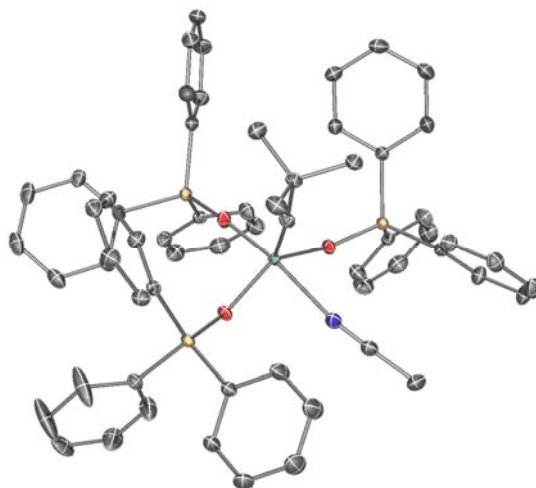
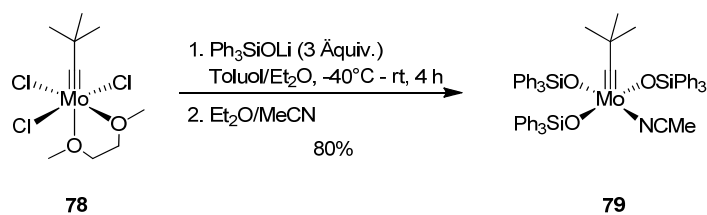
Um die Eigenschaften von Molybdän-Alkyldin-Komplexen mit Triphenylsilyloxy-Liganden in der Alkin-Metathese zu untersuchen, wurde in einem ersten Syntheseansatz die Route von Schrock aus dem Jahr 1984 gewählt.<sup>[21]</sup> Ausgehend von Molybdändioxidichlorid (**76**) wurde durch Reaktion mit Neopentylmagnesiumbromid (**8**) der Molybdän-Alkyldin-Komplex **77** erhalten (Schema 26). Diese Reaktion führte jedoch nur zu sehr geringen Ausbeuten und ließ sich trotz zahlreicher Versuche nicht weiter optimieren. Durch Reaktion von **77** mit HCl in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan konnte Komplex **78** in guter Ausbeute erhalten werden.



**Schema 26:** Synthese von Alkyldin-Komplex **78**.

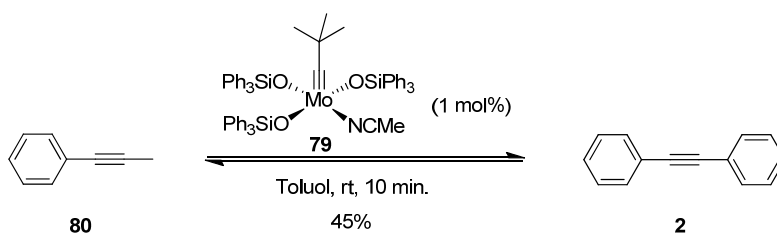
Nach Reaktion von Komplex **78** mit Lithiumtriphenylsilanolat in einer Mischung aus Diethylether und Toluol konnte Komplex **79** in guter Ausbeute aus einem Gemisch von Diethylether und Acetonitril in Form roter Kristalle isoliert werden. Die Kristallstrukturanalyse von Komplex **79** bestätigte die Konstitution und zeigt eine quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie um das Molybdänzentrum. Mit 1.741(2) Å liegt die Alkyldin-Bindung im normalen Bereich. Der Bindungswinkel (166.31(15)°) des Acetonitrils zum Molybdänzentrum weicht von einer linearen Koordination ab, und die C-N-Dreifachbindung verlängert sich als Folge der Wechselwirkung mit dem Molybdänzentrum auf 1.145(3) Å. Wegen der geringen Tendenz des Nitrils, seitlich mit der Dreifachbindung zu koordinieren, scheint eine Reaktion mit der Alkyldin-Einheit unter Bildung eines Molybdän-Nitrido-Komplexes nicht möglich.





**Schema 27:** Synthese und Kristallstruktur des Alkylidin-Komplexes **79**.

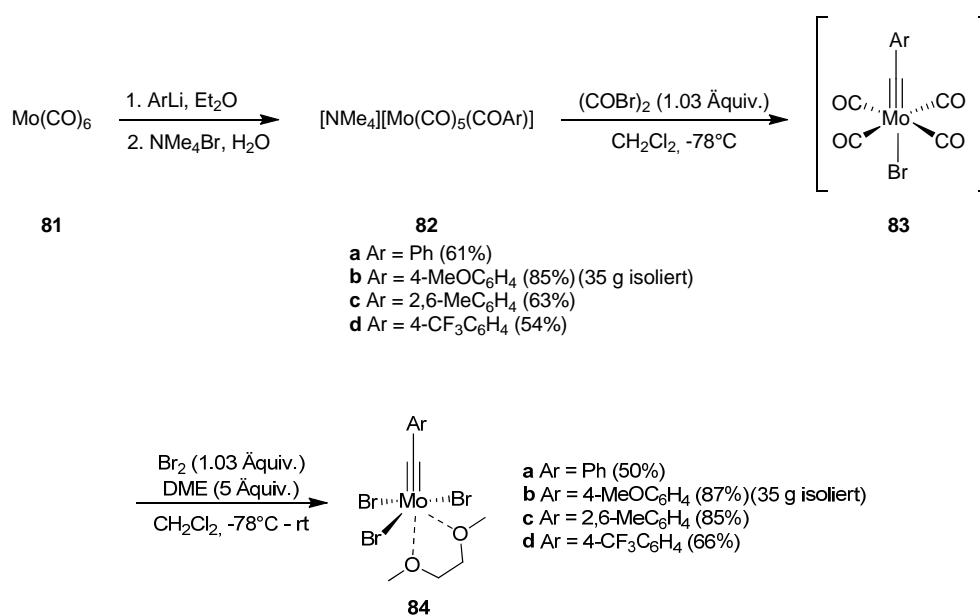
Erste Untersuchungen zeigten, dass der Alkylidin-Komplex **79** - im Gegensatz zu den Nitrido-Komplexen mit Triphenylsilyloxy-Liganden - bereits bei Raumtemperatur katalytisch aktiv ist. Bei 1 mol% Katalysatorbeladung wurde das Gleichgewicht in der Testreaktion von 1-Phenyl-1-propin (**80**) zu Tolan (**2**) innerhalb von 10 Minuten erreicht (Schema 28).



**Schema 28:** Homodimerisierung von **80** zu **2** unter Verwendung von Komplex **79**.

Auf Grund der wenig überzeugenden Synthesesequenz mit hohem präparativen Aufwand und schlechter Ausbeute in der ersten Stufe, sollte ein alternativer Zugang gefunden werden, welcher Katalysatoren mit Silyloxy-Liganden in größeren Mengen verfügbar macht. Zudem ist aus atomökonomischer Sicht der Einsatz von sechs Äquivalenten Neopentyl-

magnesiumbromid (**8**) zur Bildung des 2,2-Dimethylpropylidin-Motifs wenig attraktiv. Eine bessere Syntheseroute für Molybdän-Alkylidin-Komplexe lieferten die Arbeiten von Fischer sowie Mayr.<sup>[107]</sup> Ausgehend von Molybdänhexacarbonyl (**81**) kann der Benzylidin-Komplex **84** in zwei Stufen in großen Mengen dargestellt werden (Schema 29). Zunächst wird Molybdänhexacarbonyl (**81**) in Diethylether mit einer kommerziell erhältlichen Lösung von PhLi in *n*-Bu<sub>2</sub>O umgesetzt und das Fischer-Carben gebildet. Nach Kation-Austausch mit Tetramethylammoniumbromid konnte Komplex **82a** in guten Ausbeuten erhalten werden. Durch anschließende Oxidation mit Oxalylbromid in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen wird der sehr empfindliche hell gelbe Alkylidin-Komplex **83** gebildet, wobei Tetramethylammoniumbromid aus dem Reaktionsgemisch ausfällt. Die erhaltene Suspension muss bei -78 °C zügig durch Celite filtriert werden, bevor sie mit Brom in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan weiter oxidiert werden kann. In größeren Ansätzen konnte Komplex **84a** trotz zahlreicher Optimierungen der Reaktionsbedingungen nur in moderaten Ausbeuten von 50% isoliert werden. Ein Grund dafür ist vermutlich die geringe Stabilität von Komplex **83a** und die folgende schwierige Oxidation mit Brom. Nach Aufnahme des Rohproduktes in Dichlormethan und anschließender Filtration wird bei der Aufarbeitung der Reaktion zu Komplex **84a** viel unlösliches, zersetztes Material abgetrennt.



**Schema 29:** Effiziente Synthese von Komplex **84**.

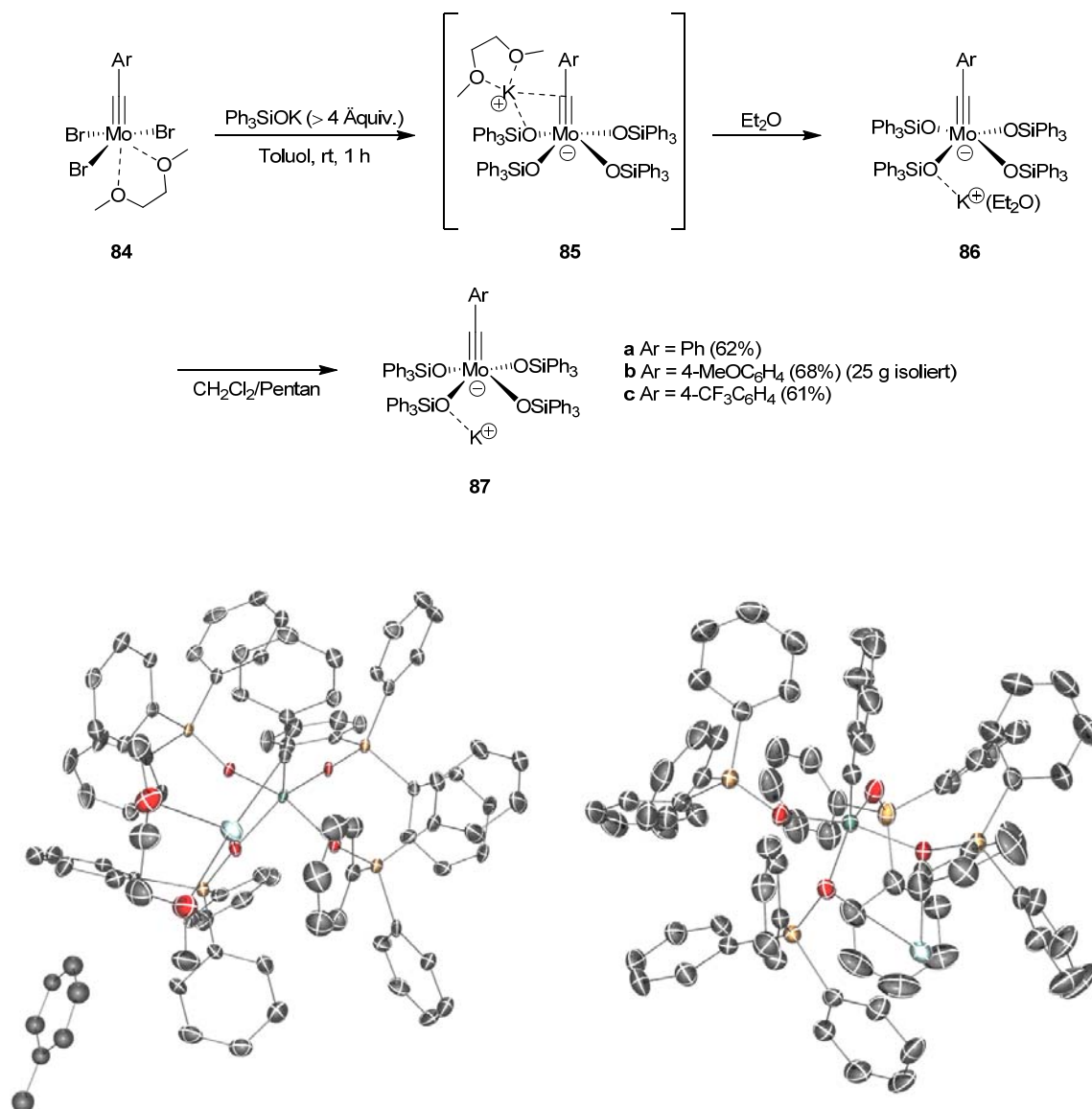
Um die Synthese weiter zu verbessern wurde der Einfluss von elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten am Benzylidin-Motiv untersucht. Dazu wurden zunächst die

entsprechenden Arylbromide durch Reaktion mit *n*-BuLi lithiert und nach Reaktion mit Molybdänhexacarbonyl die Fischer-Carbene **82b-d** erhalten. Die Ausbeuten der verschiedenen Komplexe auf dieser Stufe waren vergleichbar, jedoch zeigte besonders Komplex **82b** mit *p*-Methoxy-Benzylidin Vorteile bei der Reinigung des Produktes. Während bei den anderen Fischer-Carbene das Rohprodukt durch Umfällung aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Diethylether gereinigt werden musste, reichte es bei Komplex **82b** aus, diesen mit Wasser zu waschen. Vor allem in der folgenden Oxidation zeigte sich, dass Komplex **84b** im großen Maßstab in sehr guten Ausbeute von bis zu 87% isoliert wird. Durch Einführung einer Methoxy-Gruppe in *para*-Position des Benzylidins kann Komplex **84b** nun in zwei effizienten Synthesestufen in großen Mengen hergestellt werden. Auf Grund dieser Ergebnisse ist zu vermuten, dass die elektronschiebende Methoxy-Gruppe die Intermediate und das Produkt der Reaktion stabilisiert. Die Einführung der CF<sub>3</sub>-Gruppe hingegen brachte keine entscheidenden Vorteile, vielmehr wurde beobachtet, dass Komplex **84d** im Vergleich zu Komplex **84b** eine wesentlich geringere Stabilität aufweist.

Nach Optimierung der Synthese der Tribromoalkylidin-Komplexe **84** wurden diese mit Kaliumtriphenylsilanolat in Toluol umgesetzt (Schema 30). Dabei stellte sich heraus, dass bei Reaktion von Komplex **84a** mit drei Äquivalenten Kaliumtriphenylsilanolat bevorzugt der Alkylidin-at-Komplex **85a** gebildet wird, welcher aus einer solchen Reaktionsmischung auskristallisiert und kristallographisch analysiert werden konnte. Die schwache  $\sigma$ -Donorfähigkeit der Silyloxy-Gruppen hält die Lewis-Acidität des Molybdänzentrums hoch, so dass die Aufnahme eines vierten Liganden begünstigt wird. Trotz des sterischen Anspruchs der Triphenylsilyloxyde koordiniert das Molybdänzentrum vier dieser Liganden in einer quadratisch pyramidalen Geometrie. Die Mo-O-Si-Bindungswinkel (177.8(3)°, 151.8(2)°, 149.0(3)°) sind sehr variabel und reichen von nahezu linear bis deutlich gewinkelt. Deshalb können die Mo-O-Si-Bindungen als flexible Gelenke betrachtet werden, welche durch einfaches Abwinkeln oder Strecken den begrenzten Raum der Koordinationssphäre optimal ausnutzen. Das Kaliumkation befindet sich in direkter Nachbarschaft zur Alkylidin-Einheit und besitzt zu dem am stärksten gewinkelten Sauerstoff (Mo(1)-O(1)-Si(1) = 134.5°) den kürzesten Bindungskontakt. Durch die stärkere Abwinkelung wird ein Elektronenpaar des Sauerstoffatoms für die Bindung zum Kaliumkation verfügbar. Die Bindungsabstände (1.747(6) Å, 1.756(5) Å) der Alkylidin-Einheiten der zwei unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle sind im Vergleich zu Komplex **79** (1.741(2) Å) etwas größer.

Nach Zugabe von Diethylether zu dem Rückstand der Reaktionsmischung löst sich Komplex **85** zunächst und fällt in Form von Komplex **86** wieder aus dem Reaktionsmedium

aus. In Analogie zu Komplex **79** wurde zunächst angenommen, dass es sich bei dem violetten Feststoff um das äquivalente Diethylether-Addukt mit drei Triphenylsilyloxy-Liganden handelt. Alle Versuche, Komplex **86** zu kristallisieren, scheiterten; NMR-Untersuchungen konnten auf Grund der vielen aromatischen Signale nicht eindeutig klären, ob drei oder vier Triphenylsilyloxy-Liganden an das Molybdänzentrum koordinieren. Nach Umfällung von Komplex **86** aus einem Gemisch von Dichlormethan und Pentan konnte jedoch Komplex **87** als Ether-freier Alkylidin-at-Komplex isoliert werden. Es gelang durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung von Komplex **87a** in Dichlormethan violette Einkristalle herzustellen, welche nach Kristallstrukturanalyse die Struktur von **87a** eindeutig bestätigten.



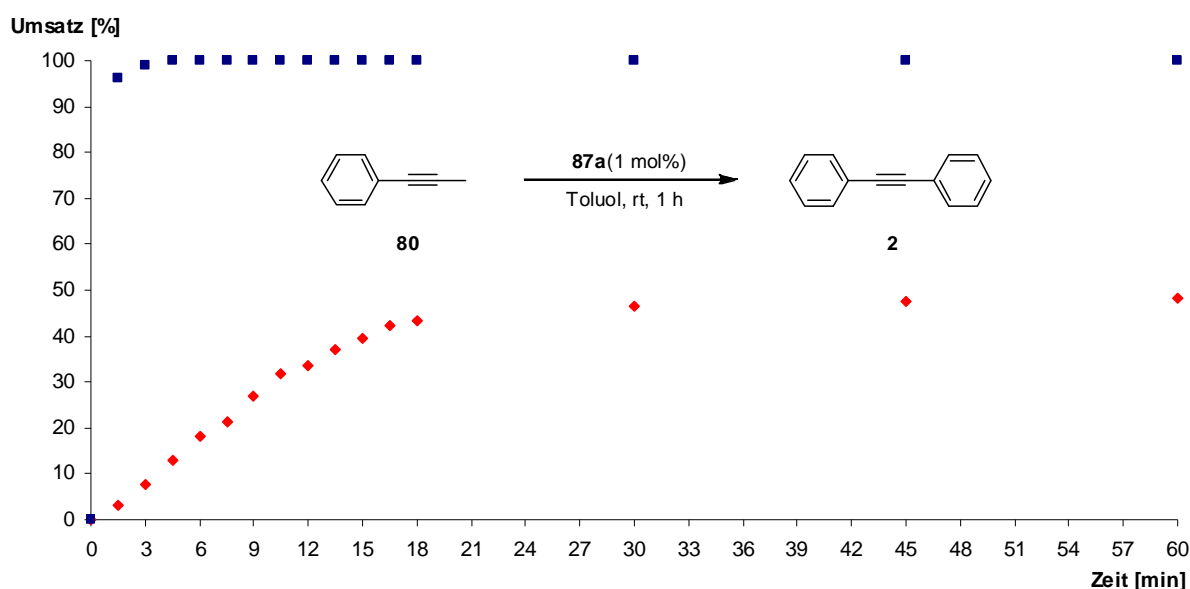
**Schema 30:** Synthese und Kristallstruktur von **85** und **87**.

Die Kristallstruktur des Alkylidin-at-Komplexes **87a** zeigt, dass der Abstand des Kaliumkations zu einem der vier Sauerstoffatome (O(3)) mit 2.691(2) Å deutlich kürzer ist als zu den anderen Sauerstoffatomen (O(2)-K(1) = 3.126(3) Å). Als Folge der Wechselwirkung eines Elektronenpaares von O(3) wird eine deutlich längere Mo(1)-O(3)-Bindung im Vergleich zu den übrigen Mo-O-Bindungen beobachtet. Zudem bildet das Kaliumkation kurze Bindungskontakte zu den umliegenden Phenylringen im Bereich von 3.0-3.3 Å, so dass es von einer Art Phenyl-Bindungstasche umgeben wird. Die Bindungswinkel (168.68(15)°, 148.86(14)°, 136.41(14)°, 132.33(13)°) der Mo-O-Si-Gelenke sind sehr unterschiedlich und reichen von einer weitgehend gestreckten Ausrichtung bis deutlich gewinkelt. Einen weiteren interessanten Aspekt bietet der direkte Vergleich der Strukturen von **85a** und **87a**, welche sich formal lediglich durch einen 1,2-Dimethoxyethan-Liganden in **85a** unterscheiden. Während sich das Kaliumkation mit dem 1,2-Dimethoxyethan-Ligand in naher räumlicher Umgebung zur Alkylidin-Einheit befindet, kann für Komplex **87a** eine Position unterhalb des Molybdänzentrums in einer Phenyl-Bindungstasche verortet werden. Dabei ergibt sich offenbar ein unmittelbarer Bezug zur Alkylidin-Bindungslänge, welcher für Komplex **85a** bei 1.747(6) Å liegt, für Komplex **87a** mit 1.729(3) Å aber deutlich kürzer ist. Durch die Nähe des Kaliumkations zu der Alkylidin-Einheit in **85a** kommt es vermutlich zu einer Wechselwirkung, welche Elektronendichte aus der Alkylidin-Bindung abzieht und so zu einem vergrößerten Bindungsabstand führt.

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse wurde die Reaktion von Komplex **84** und Kaliumtriphenylsilanolat mit 5 Äquivalenten durchgeführt und nach Aufarbeitung mit Diethylether der intermediär gebildete Komplex **86** direkt durch Umfällen aus einem Gemisch von Dichlormethan und Pentan in Komplex **87** überführt. Des Weiteren brachte auch auf dieser Stufe die Einführung einer Methoxy-Substitution in *para*-Position des Benzylidins präparative Vorteile. Durch die geringere Löslichkeit von Komplex **87b** lässt sich dieser problemlos bei Raumtemperatur aus einer Lösung von Dichlormethan durch Zugabe von Pentan ausfällen. Unter diesen optimierten Bedingungen konnten die Alkylidin-at-Komplexe **87** in guten Ausbeuten dargestellt und als Katalysatoren für die Alkin-Metathese in großen Mengen verfügbar gemacht werden. Obwohl es sich bei Komplex **87** um einen Alkylidin-at-Komplex handelte, war seine Aktivität in der Alkin-Metathese mit der von Komplex **79** vergleichbar.

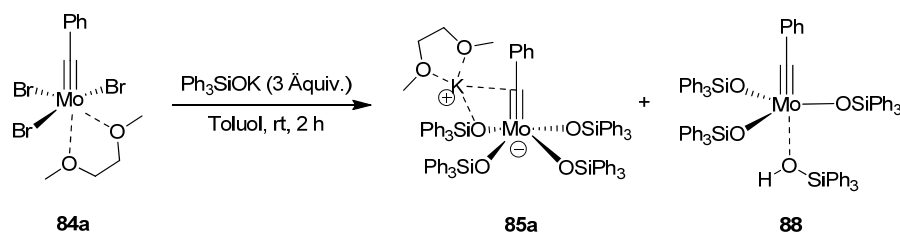
Wegen der bereits in Abschnitt 1.1 diskutierten Reversibilität der Alkin-Metathese muss eines der Produkte aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, um die Gleichgewichtsreaktion zu vollständigem Umsatz zu verschieben. Das bei der Reaktion von Alkinen mit Methyl-

Endgruppen als Nebenprodukt gebildete 2-Butin ist bei Raumtemperatur flüssig, weshalb die Alkin-Metathese häufig unter Vakuum oder bei erhöhter Temperatur betrieben wird. Die Durchführung der Alkin-Metathese bei erhöhten Temperaturen mit Komplex **87** schien wegen der hohen Aktivität bei Raumtemperatur wenig sinnvoll und auch die Reaktionsführung unter Vakuum war keine zufriedenstellende Lösung des Problems. In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Volker Hickmann und Herrn Dr. Robert Stade konnte schließlich eine neue Methode entwickelt werden, welche das 2-Butin durch den Einsatz von Molsieb wesentlich einfacher aus dem Reaktionsgemisch entfernt.<sup>[71a][73]</sup> Molsiebe mit der Porengröße 5 Å stellten sich als besonders geeignet heraus, um das 2-Butin effektiv zu binden und so die Reaktion bei Raumtemperatur zu vollständigem Umsatz zu treiben. In näheren Studien von Herrn Dr. Robert Stade wurde schließlich festgestellt, dass die Reaktion in Toluol durch Einsatz von  $\approx 2$  g gepulvertem Molsieb der Porengröße 5 Å pro mmol entstehenden 2-Butin optimal durchgeführt werden kann. Die Umsatz-Zeit-Diagramme dieser Studien illustrieren eindrucksvoll, dass der neue Alkylidin-Katalysator **87a** in Kombination mit der Molsieb-Methode eine außergewöhnliche Aktivität aufweist (Abbildung 3).<sup>[71a]</sup> Während nach 20 Minuten das Gleichgewicht der Testreaktion ohne Molsieb (5 Å) bei 50% Umsatz lag, konnte durch den Einsatz von Molsieb (5 Å) bereits nach wenigen Minuten vollständiger Umsatz erreicht werden.



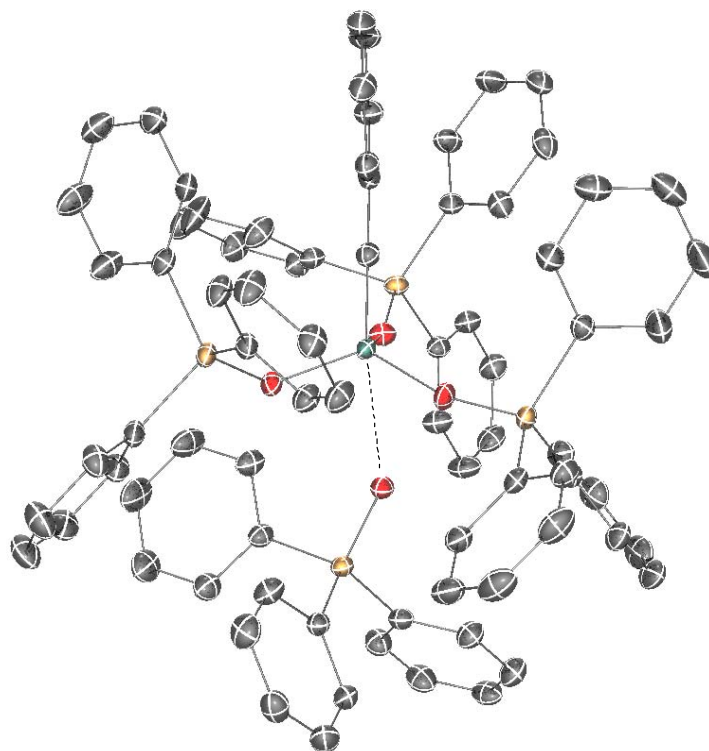
**Abbildung 3:** Umsatz-Zeit-Diagramme der Alkin-Metathese von 1-Phenyl-1-propin (**80**) zu Tolan (**2**) unter Verwendung von Komplex **87a** (1 mol%) in Abwesenheit (♦) und in Gegenwart (■) von Molsieb (5 Å). Die Umsätze wurden per GC/MS gegen Biphenyl als internem Standard gemessen.

Trotz der hervorragenden katalytischen Eigenschaften der Alkylidin-at-Komplexe **87** wurde als nächstes versucht, den neutralen Alkylidin-Komplex mit nur drei Triphenylsilyloxy-Liganden zu synthetisieren. Die Reaktion von Komplex **84a** mit drei Äquivalenten Kaliumtriphenylsilanolat führte zu einem Gemisch von Komplexen aus dem neben **85a** auch Komplex **88** isoliert und durch Kristallstrukturanalyse identifiziert werden konnte.



**Schema 31:** Identifizierte Alkylidin-Komplexe aus der Reaktionsmischung von **84a** mit drei Äquivalenten  $\text{Ph}_3\text{SiOK}$ .

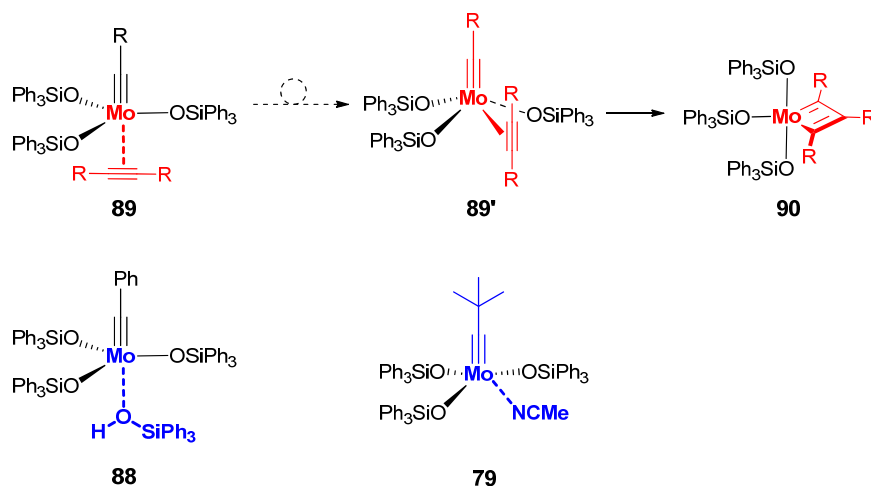
Die Struktur von Komplex **88** zeigt eindrucksvoll, dass der neutrale Alkylidin-Komplex  $[\text{Mo}(\equiv\text{CPh})(\text{OSiPh}_3)_3]$  in der Lage ist, Triphenylsilanol in einer trigonal bipyramidalen Anordnung *trans* zum Benzylidin-Liganden zu binden (Abbildung 4). Die Lewis-Acidität des Molybdänzentrums scheint groß genug zu sein, um selbst einen schwachen Donor wie Triphenylsilanol zu koordinieren. Dabei ist der Bindungsabstand mit  $2.68(1) \text{ \AA}$  so lang, dass eine permanente Blockierung der Koordinationsstelle ausgeschlossen werden kann. Diese Beobachtung könnte auch erklären, warum Lewis-basische funktionelle Gruppen in Katalysen mit Komplex **87** problemlos toleriert und daher auch komplexe organische Strukturen mit hohen Ausbeuten umgesetzt werden können. Außerdem zeigt die Struktur von Komplex **88**, dass die Benzylidin-Einheit selbst in Gegenwart eines leicht aciden Protons wie dem des Triphenylsilanols unbeschädigt bleibt. Die Mo-O-Si-Bindungswinkel ( $164.0(1)^\circ$ ,  $154.1(1)^\circ$ ,  $134.7(1)^\circ$ ) weisen auch für Komplex **88** starke Abweichungen untereinander auf.



**Abbildung 4:** Kristallstruktur von Komplex **88**.

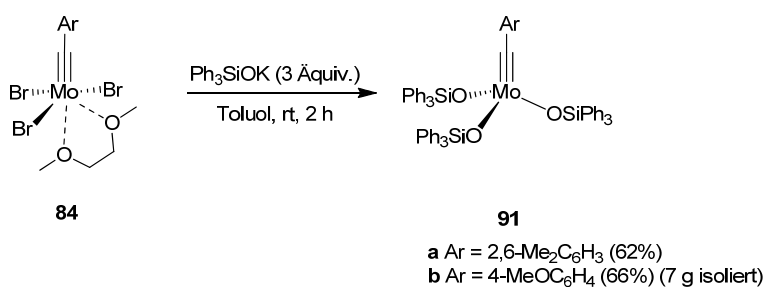
Ein besonders interessanter Aspekt der verzerrten trigonal bipyramidalen Struktur von Komplex **88** stellt die *trans*-Koordination des Silanol-Donors zur Benzylidin-Einheit dar, welche den stärksten *trans*-Effekt besitzt. Im Falle einer *trans*-Koordination eines Alkins müsste sich der  $\pi$ -Komplex **89** für die Bildung des Metallacyclobutadiens **90** zuerst zu **89'** umlagern, um in den Katalysecyclus einzutreten (Schema 32). Dabei könnte **89'** der Struktur von Komplex **79** nahe kommen, welche den neutralen Acetonitril-Liganden in eine verzerrte quadratisch pyramidale Geometrie in *cis*-Position zur Neopentylidin-Einheit koordiniert. Die unterschiedliche Koordination von neutralen Donor-Liganden an das Molybdänzentrum in den Kristallstrukturen von **79** und **88** zeigt, dass diese Komplexe in der Lage sind, verschiedenste Geometrien anzunehmen, und vermutlich eine Art Berry-Pseudorotation der Silyloxy-Liganden um das Molybdänzentrum auftreten kann. Die Frage nach der genauen Koordination des Substrates während der Alkin-Metathese und einer möglicherweise notwendigen Reorganisation für die Bildung des Metallacyclobutadiens muss zurzeit offen gelassen werden.





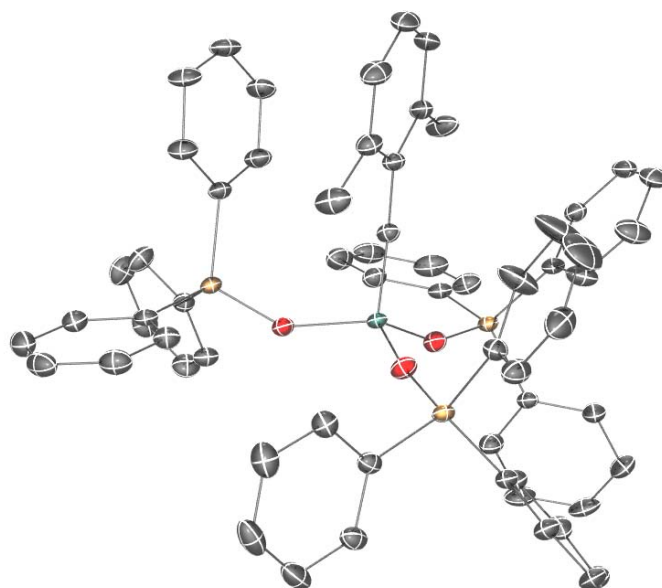
**Schema 32:** Postulierte Koordination von Alkinen mit Bezug zur *cis*- und *trans*-Bindung der Donor-Liganden in **79** und **88**.

Die erste erfolgreiche Synthese eines neutralen Alkylidin-Komplexes ohne zusätzlichen Donor-Liganden gelang durch die Einführung von Methyl-Gruppen in den Positionen 2 und 6 der Benzylidin-Einheit. Nach Reaktion von **84c** mit 3 Äquivalenten Kaliumtriphenylsilanolat wurde der neutrale Komplex **91a** in Form gelber Kristalle erhalten. Es kann angenommen werden, dass durch die in die Ligandensphäre ragenden Methyl-Gruppen die Aufnahme eines vierten Silyloxy-Liganden verhindert wird.



**Schema 33:** Synthese der neutralen Alkylidin-Komplexen **91**.

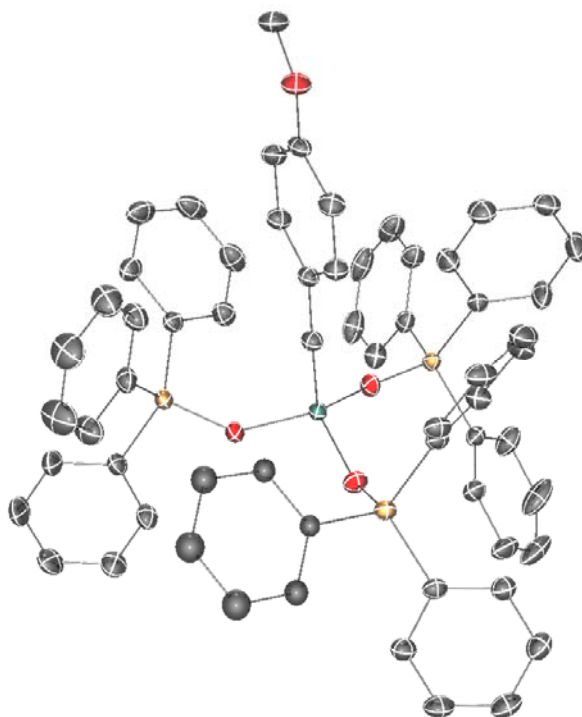
Eine Kristallstrukturanalyse zeigte die erwartete tetraedische Koordinationsgeometrie um das Molybdänzentrum (Abbildung 5). Während die Alkylidin-Bindungslänge mit 1.748(2) Å im normalen Bereich liegt, weicht der C(2)-C(1)-Mo(1)-Bindungswinkel (171.37(13)°) deutlich von 180° ab. Die beobachteten Bindungswinkel (168.8(1)°, 154.0(1)°, 146.1(1)°) der Mo-O-Si-Bindungen sind auch für Komplex **91a** sehr unterschiedlich.



**Abbildung 5:** Kristallstruktur von **91a**.

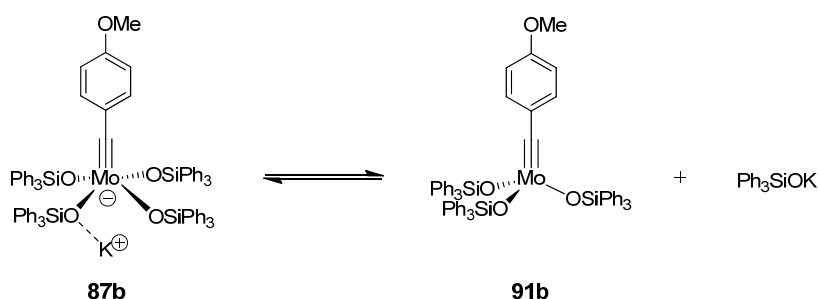
Eine verbesserte Synthese eines neutralen Alkylidin-Komplexes mit lediglich drei Triphenylsilyloxy-Liganden wurde durch die Methoxy-Substitution in *para*-Position des Benzylidins erreicht. Durch langsames Zutropfen einer Lösung von Kaliumtriphenylsilanolat in Toluol zu einer Lösung von Komplex **84b** in Toluol wurde der neutrale Alkylidin-Komplex **91b** als Hauptkomponente im Reaktionsgemisch gebildet. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus Diethylether konnte Komplex **91b** als gelber Feststoff im Multigramm-Maßstab in Ausbeuten bis zu 66% erhalten werden.

Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von Komplex **91b** in Diethylether auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten gelbe Einkristalle erhalten und kristallographisch untersucht werden. Die Alkylidin-Bindungslänge ist interessanterweise mit  $1.745(1)\text{ \AA}$  etwas länger als die des Alkylidin-at-Komplexes **87a** ( $1.729(3)\text{ \AA}$ ). Die Mo-O-Si-Bindungswinkel ( $141.3(1)^{\circ}$ ,  $147.7(1)^{\circ}$ ,  $159.5(1)^{\circ}$ ) sind alle merklich gebeugt und erklären die außergewöhnliche katalytische Aktivität von Komplex **91b**, welche später genauer diskutiert wird.

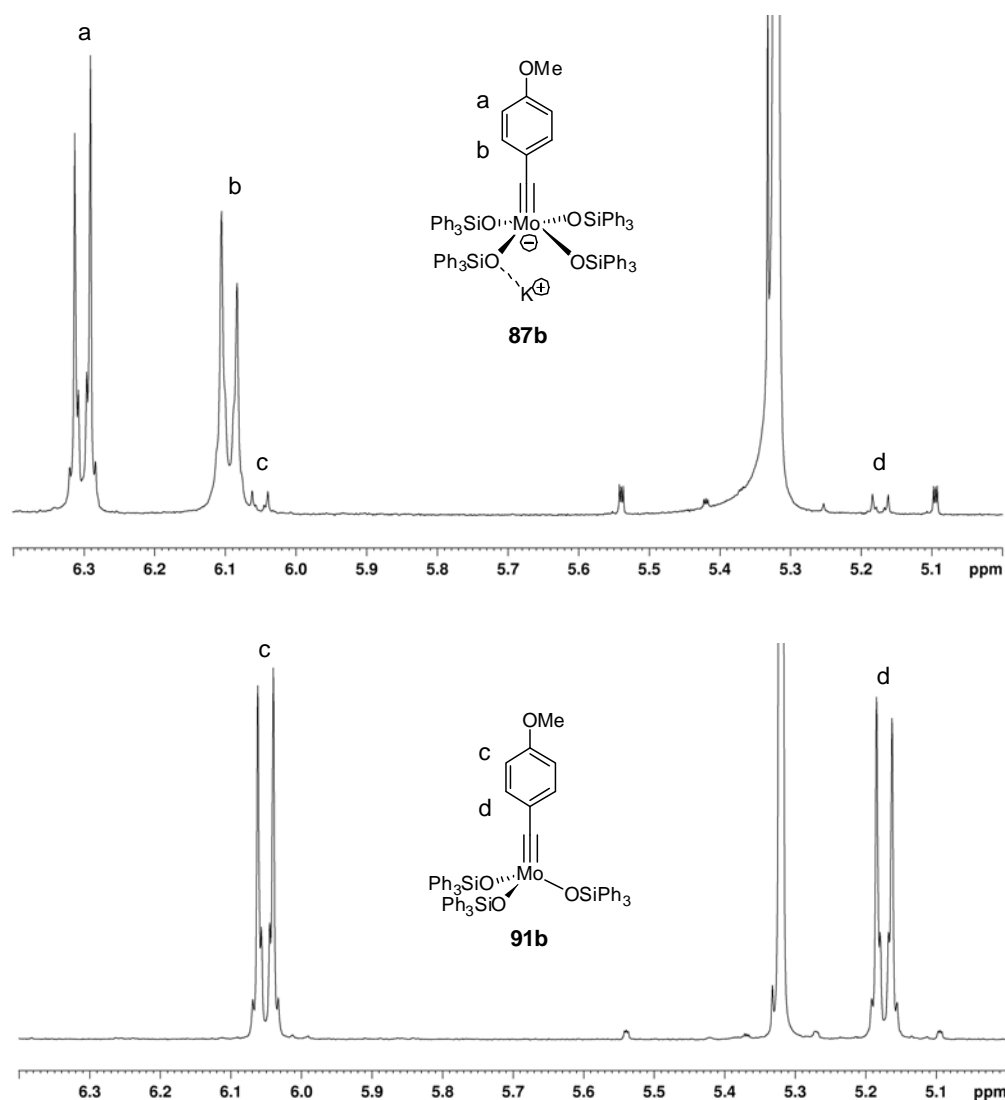


**Abbildung 6:** Kristallstruktur von **91b**.

Nach der Entwicklung selektiver Synthesen für die Komplexe **87** und **91** konnten der Alkylidin-at-Komplex und der neutrale Alkylidin-Komplex direkt miteinander verglichen werden. Besonders in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden dabei erstaunliche Beobachtungen gemacht (Abbildung 7). Ein direkter Vergleich der Protonen-Spektren beider Komplexe zeigt, dass vor allem die Signallagen der *ortho*-Protonen am Benzylidin signifikante Unterschiede aufweisen. Während das Dublett der *ortho*-Protonen in Komplex **87b** bei 6.11 ppm erscheint, wird das entsprechende Signal in Komplex **91b** bei deutlich höherem Feld (5.19 ppm) beobachtet. Zudem wurde festgestellt, dass in den Spektren von Komplex **87b** immer Spuren der Signale von Komplex **91b** vorhanden sind. Eine mögliche Erklärung dafür ist eine partielle Dissoziation eines Liganden von **87b** (Schema 34).



**Schema 34:** Dissoziationsgleichgewicht zwischen **87b** und **91b**.



**Abbildung 7:** Vergleich der Protonen-NMR-Signale von Komplex **87b** und **91b**.

Um die Eigenschaften von **87b** und **91b** in Lösung näher zu untersuchen, wurden Tieftemperatur-NMR-Messungen durchgeführt. Während das Dublett der *ortho*-Protonen in Komplex **91b** bei abnehmenden Temperaturen sich durch einen temperaturabhängigen Shift immer weiter zu höherem Feld verschiebt, wird das entsprechende Signal für Komplex **87b** immer breiter und verschwindet bei -40 °C bereits in der Basislinie (Abbildung 8 und 9). Der in Spuren enthaltene Signalsatz von **91b** in den Spektren von **87b** zeigte auch in den Tieftemperatur-Messungen identisches Verhalten der Signale zu den Spektren von **91b**. Das Gleichgewicht der Dissoziationsreaktion von **87b** zu **91b** und Kaliumtriphenylsilanolat scheint bei allen gemessenen Temperaturen ungefähr gleich zu sein.

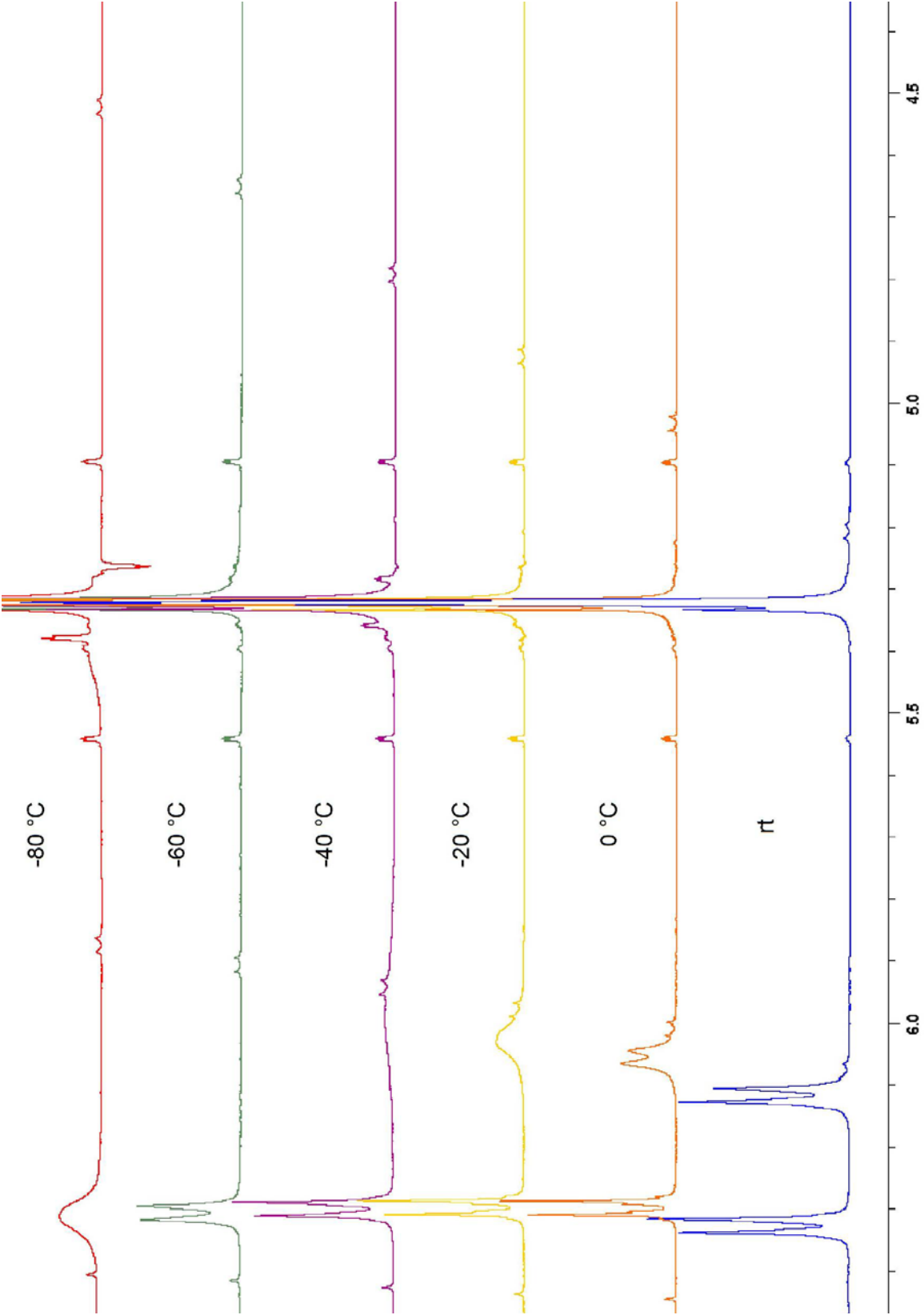
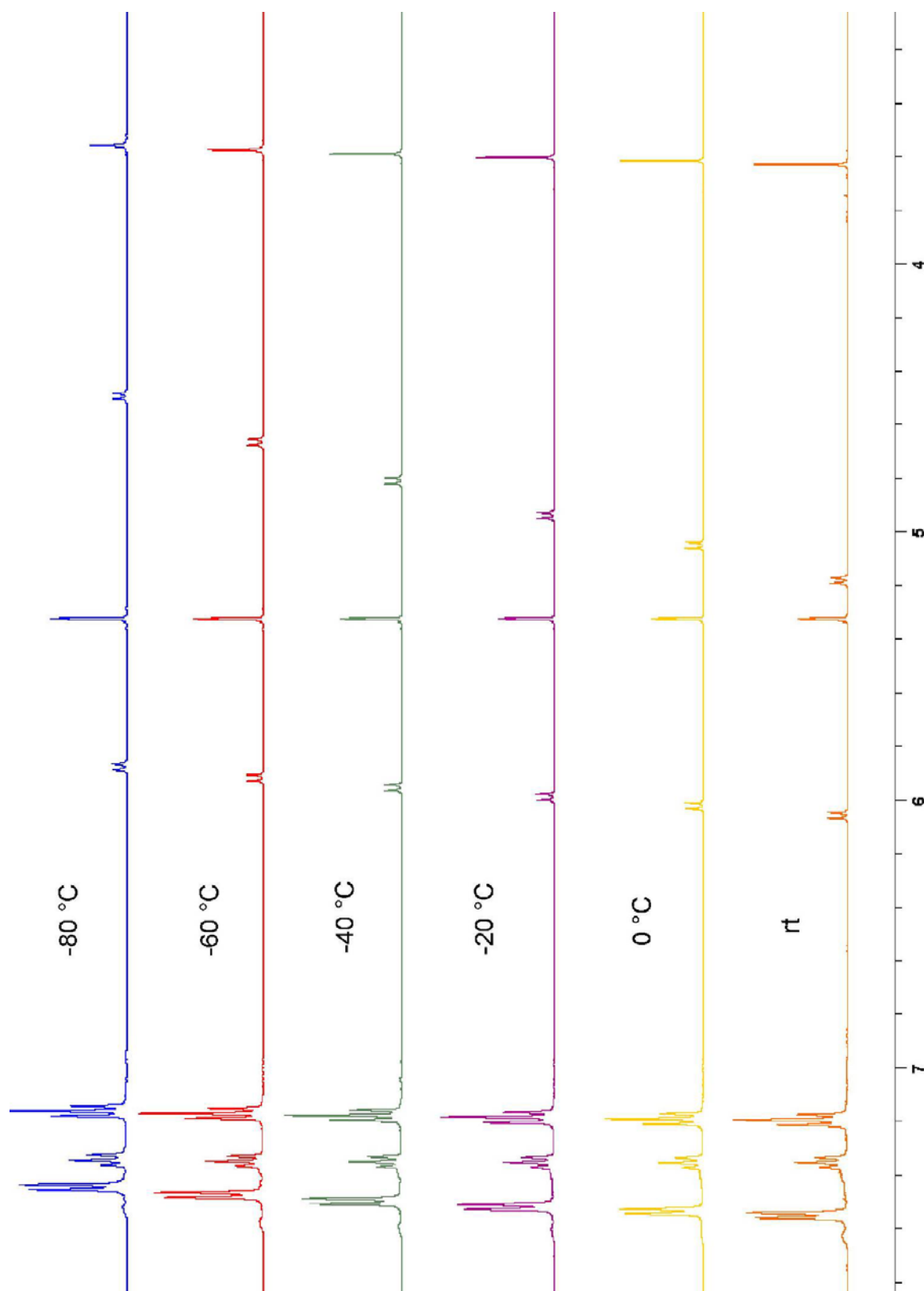
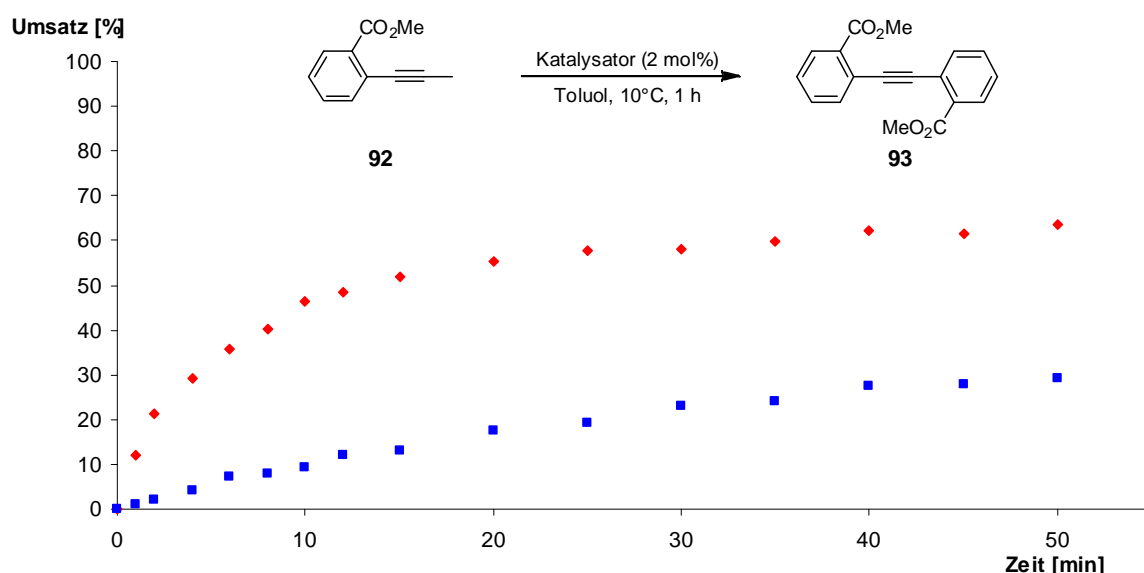


Abbildung 8: <sup>1</sup>H-NMR-Studie zur Temperaturabhängigkeit der Signale der Benzylidin-Protonen von Komplex 87b.



**Abbildung 9:** <sup>1</sup>H-NMR-Studie zur Temperaturabhängigkeit der Signale von Komplex **91b**.

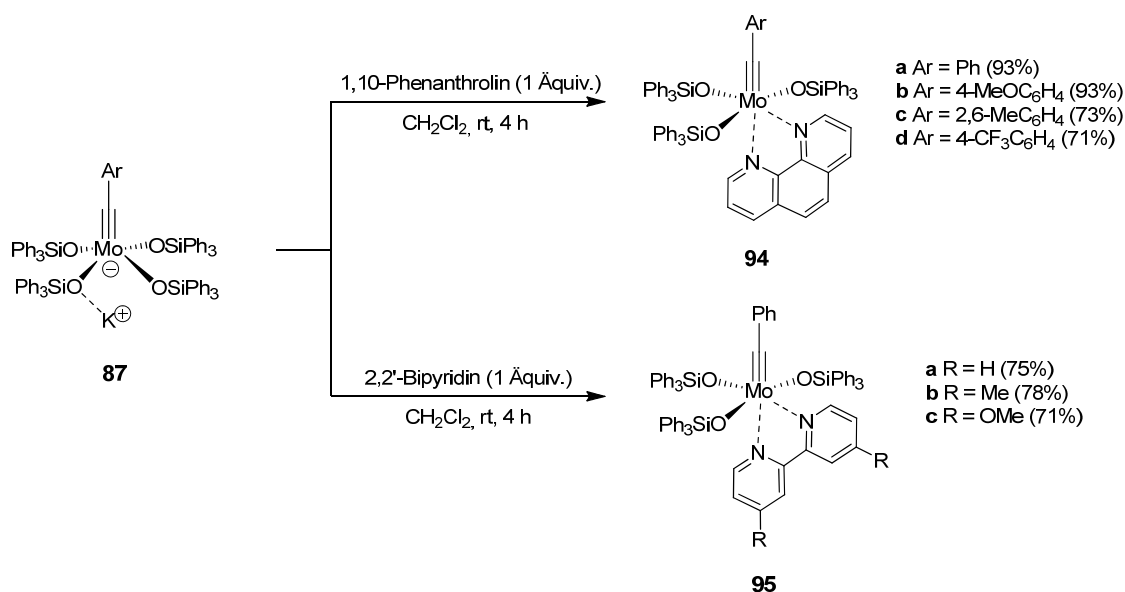
Komplex **91** sollte im direkten Vergleich zu **87** eine deutlich höhere Aktivität in der Alkin-Metathese aufweisen, weil Komplex **87** vor Eintritt in den Katalysezyklus eine freie Koordinationsstelle generieren muss. Da bei Verwendung von 1-Phenyl-1-propin (**80**) die Reaktion bereits in weniger als einer Minute das Gleichgewicht erreichte, wurde 2-(Prop-1-ynyl)benzoesäuremethylester (**92**) als elektronenarmes und daher anspruchsvolleres Testsubstrat eingesetzt und bei 10 °C mit beiden Katalysatoren in Toluol umgesetzt (Abbildung 10). Das kinetische Profil der Vergleichsreaktionen zeigt deutlich die erhöhte Aktivität von Komplex **91b**. Während Komplex **87b** nach 10 Minuten erst 10% Umsatz erreicht hat, sind es bei Komplex **91b** bereits über 50%. Auf den Zusatz von Molsieb wurde in dem Vergleichsexperiment bewusst verzichtet, um einen möglichen Einfluss auf die Katalysatoren zu vermeiden. Es wurde bereits in den ersten kinetischen Untersuchungen unter Verwendung von Komplex **86a** und Molsieb (5Å) beobachtet, dass eine Vorbehandlung der Katalysator-Lösung in Toluol mit Molsieb (5Å) direkten Einfluss auf die Kinetik der Reaktion mit **86a** hat.<sup>[71a]</sup> Des Weiteren wurde in einem Experiment auf größerem Maßstab festgestellt, dass Komplex **91b** bei 2 mol% Katalysatorbeladung und der Verwendung von Molsieb (5Å) **92** bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min vollständig zu **93** umgesetzt. Mit dieser außergewöhnlich hohen Reaktionsgeschwindigkeit stellt Komplex **91b** den derzeit aktivsten Katalysator für die Alkin-Metathese dar.



**Abbildung 10:** Umsatz-Zeit-Diagramme der Alkin-Metathese von **92** zu **93** unter Verwendung von Komplex **87b** (■) und **91b** (◆). Die Umsätze wurden mittels GC/MS gegen Biphenyl als internem Standard gemessen.

### 3.1.2 Stabilisierung mit bidentaten Stickstoff-Liganden

Trotz der herausragenden Aktivität in der Alkin-Metathese erfüllten weder der Alkyldin-at-Komplex **87** noch die aktiveren neutralen Alkyldin-Komplexe **91** die Kriterien für einen Benutzer-freundlichen Katalysator hinreichend. Die Handhabung und Lagerung dieser Verbindungen musste weiterhin unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Allerdings konnte gezeigt werden, dass durch Koordination von 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin an das Molybdänzentrum Alkyldin-Komplexe erhalten werden, welche stabil genug sind, um ohne weitere Vorkehrungen an der Luft gelagert zu werden (Schema 35). Die Synthese erfolgte durch Umsetzung von Alkyldin-at-Komplex **87** mit 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin in Dichlormethan. Die so gebildeten Komplexe **94** und **95** konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Auch in dieser Reaktion ist die zweifache Koordination des bidentaten Liganden nur dadurch möglich, dass freie Koordinationsstellen am Molybdänzentrum geschaffen und ein Triphenylsilyloxy-Ligand verdrängt werden kann.

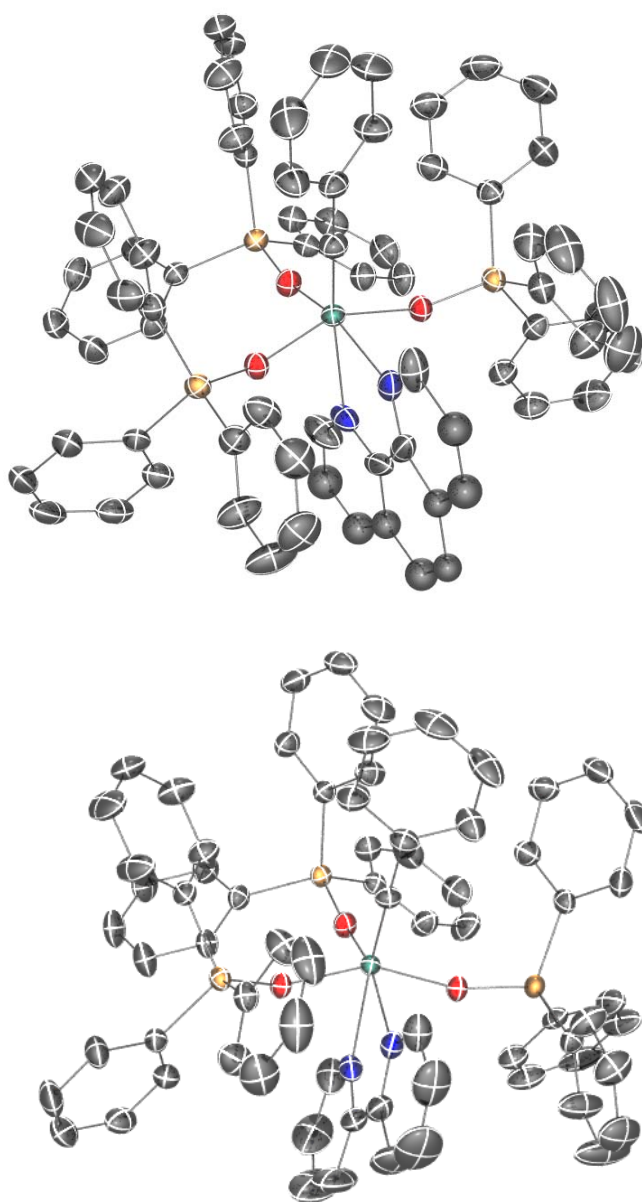


**Schema 35:** Synthese der luftstabilen Alkyldin-Komplexe **94** und **95**.

Die Kristallstruktur von Komplex **94a** zeigt eine stark verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Molybdänzentrum (Abbildung 11). Insbesondere die deutliche Beugung des Winkels der C(1)-Mo(1)-N(1)-Bindung zu  $168.34(11)^\circ$  und die ungleichen Bindungslängen des Molybdänzentrums zu den Stickstoffatomen des 1,10-Phenanthrolins belegen die Verzerrung. Während der Bindungsabstand zum äquatorialen Stickstoff  $2.244(2)$  Å beträgt, wird für den axial ständigen Stickstoff eine viel größere

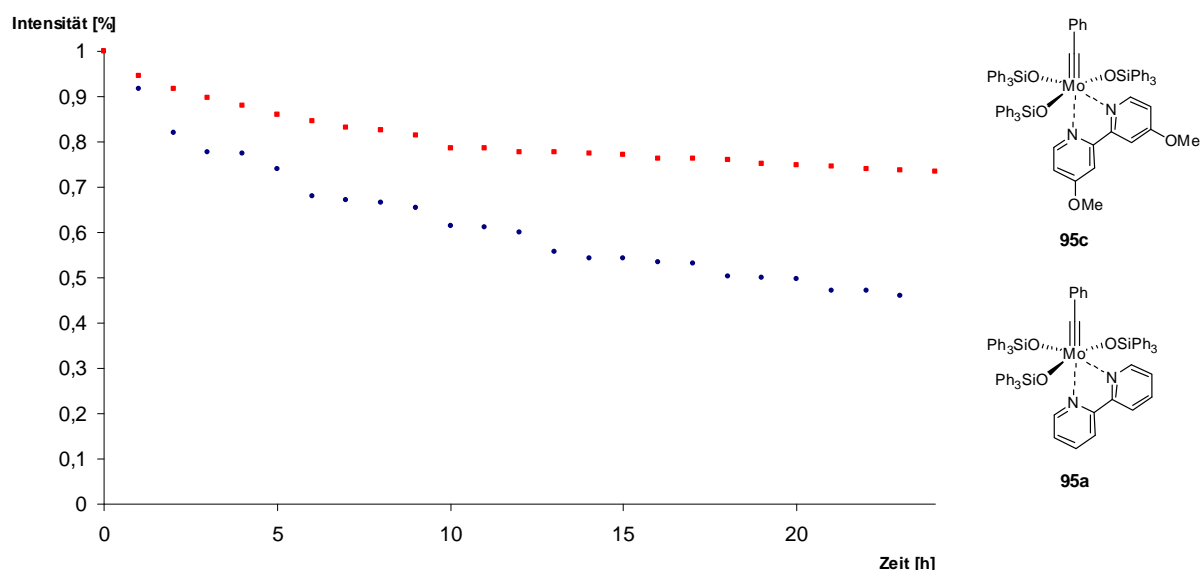


Bindungslänge (2.408(2) Å) gefunden. Die Alkylidinbindung ist mit 1.761(3) Å wegen der zusätzlichen Elektronendichte am Molybdänzentrum und der damit verbundenen geringeren Lewis-Acidität etwas länger als in Komplex **91b** (1.745(1) Å). Die Kristallstrukturen von Komplex **94a** mit 2,2'-Bipyridin weist ebenfalls eine geometrische Verzerrung des Koordinations-Oktaeders und ungleiche Mo-N-Bindungslängen auf. Die individuellen Ringe des 2,2'-Bipyridins sind mit einem Winkel von 6.42° leicht gegeneinander verdreht. Weitere Kristallstrukturen der Komplexe **94c**, **94d**, **95b** und **95c** zeigen ähnliche Strukturparameter und sind dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen.



**Abbildung 11:** Kristallstrukturen von **94a** und **95a**.

Um die Stabilität der Komplexe **94** und **95** in Lösung genauer zu untersuchen, wurden sie mit Phenanthren als internem Standard in feuchtem deuteriertem Dichlormethan (10 ppm Wasser) gelöst und ihr Zerfall durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Während Komplex **94a** nach einer Woche noch bis zu 50% unverändert in Lösung vorlag, war die Halbwertszeit von **95a** mit 2,2'-Bipyridin ( $t_{1/2} \approx 16$  h) deutlich geringer. Ein Vergleich der Komplexe **95a** und **95c** zeigte jedoch, dass durch die Einführung von Methoxy-Gruppen am 2,2'-Bipyridin dessen Donor-Fähigkeit verbessert und somit die Stabilität in Lösung erhöht wird (Abbildung 12). Dennoch wurde auch für Komplex **95c** eine deutlich geringere Stabilität in Lösung im Vergleich zu den 1,10-Phenanthrolin stabilisierten Komplexen festgestellt, da innerhalb von 48 h bis zu 50% Zersetzung beobachtet wurde.

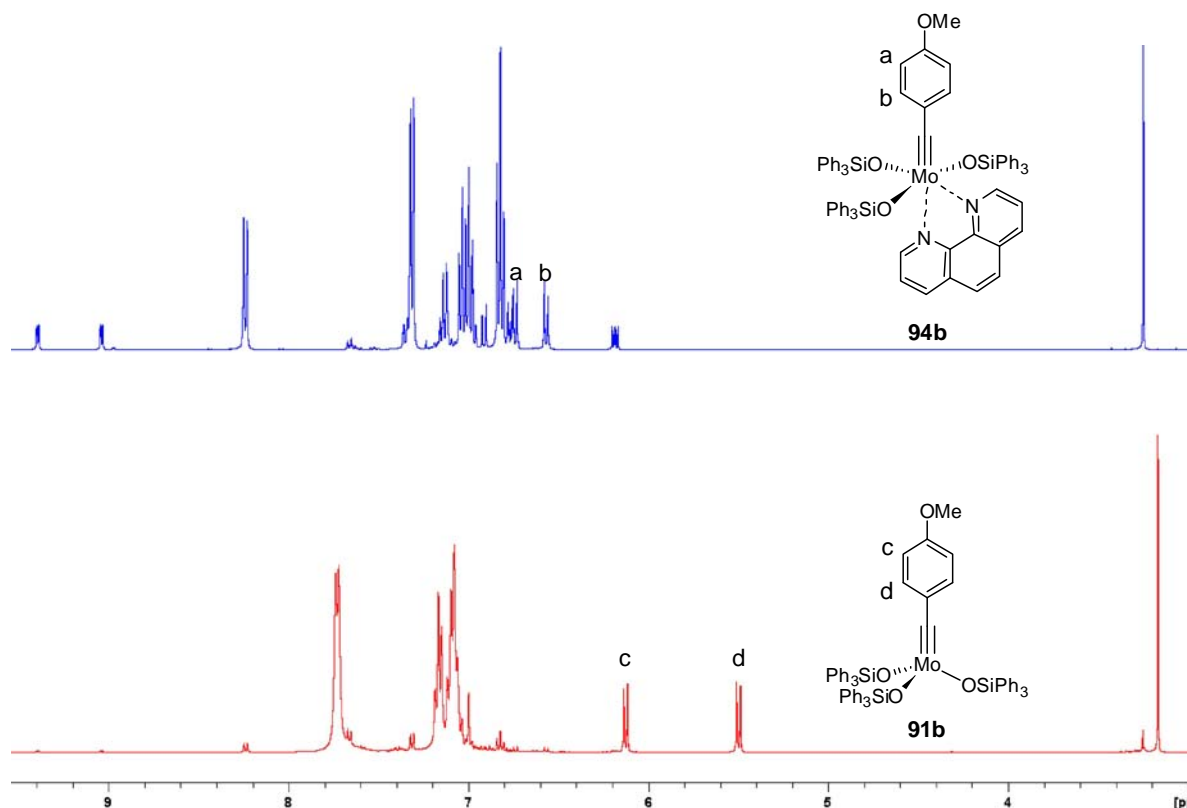


**Abbildung 12:** Zersetzung der Bipyridin-Komplexe **95a** (◆) und **95c** (■) in feuchtem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (10 ppm Wasser). Die Zersetzung wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gegen Phenanthren als internem Standard gemessen.

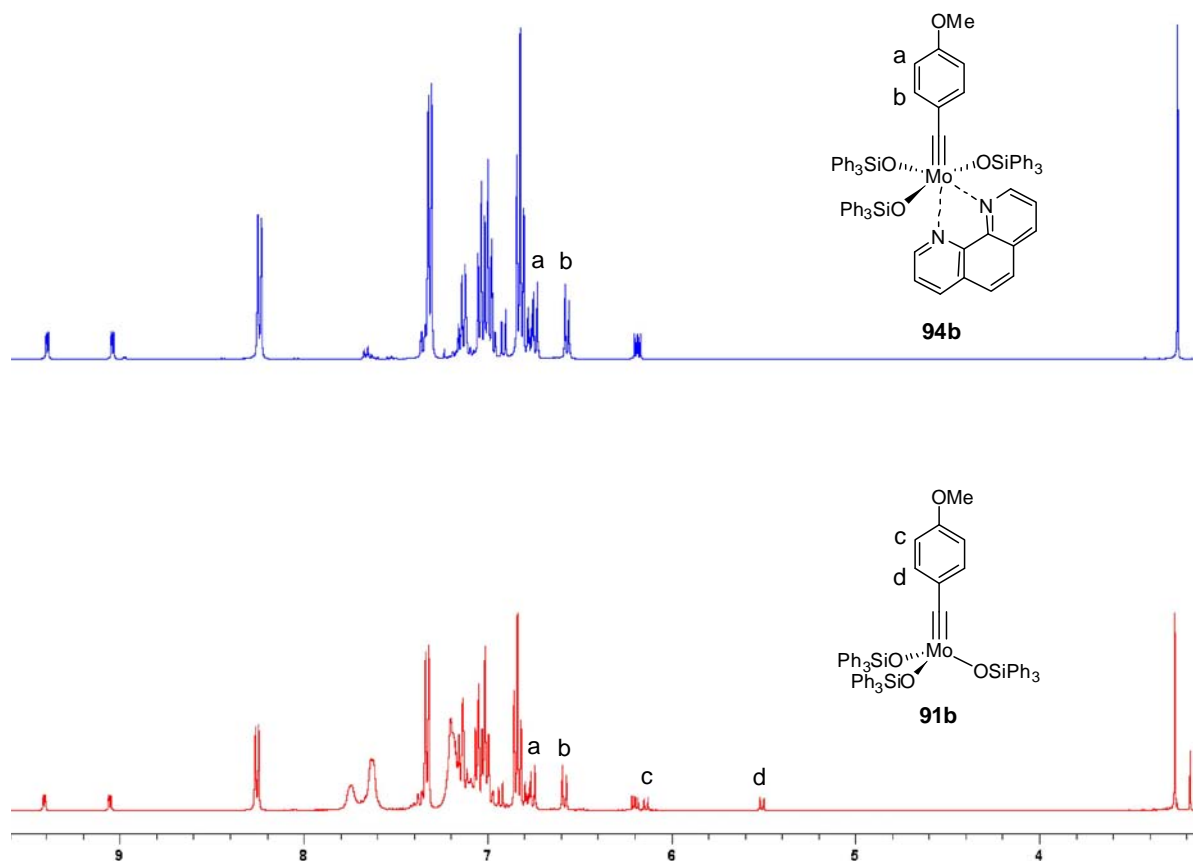
Um die Molybdän-Alkyldin-Bindung weiter abzuschirmen und damit die Stabilität zu erhöhen, wurde Komplex **94c** mit einem 2,6-Dimethylphenyl-Motif hergestellt. Durch die zusätzliche Abschirmung der Methyl-Gruppen konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, dass auch nach 14 Tagen noch bis zu 70% der Ausgangsverbindung intakt ist. Des Weiteren lassen Signale bei tiefem Feld im  $^1\text{H-NMR}$  darauf schliessen, dass Alkyldin-Komplexe durch Reaktion mit dem im Lösungsmittel enthaltenem Wasser entstehen. Trotz der erhöhten Stabilität von **94c** in Lösung überwiegen die Vorteile in der Synthese von Komplex **94b**, welcher in 4 Stufen ausgehend von Molybdähexacarbonyl (**81**) und 4-Bromanisol effizient und in großen Mengen hergestellt werden kann. Die Zersetzung der

untersuchten Komplexe **94** und **95** macht deutlich, dass die hohe Stabilität in kristalliner Form kinetische Ursachen hat.

Die Komplexe **94** und **95** sind wie ihre Nitrido-Analoga unter den Reaktionsbedingungen der Alkin-Metathese ohne zusätzliche Aktivierung katalytisch inaktiv. Allerdings kann die katalytische Aktivität durch Reaktion mit  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{MnCl}_2$  in Toluol bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  regeneriert und die Metathese-Reaktion anschließend bei Raumtemperatur betrieben werden. Die Übertragbarkeit des bidentaten Stickstoff-Liganden auf ein wenig Lewis-acides Metallsalz wie  $\text{MnCl}_2$  scheint auch für die Alkylidin-Komplexe durch die verzerrte oktaedrische Struktur von **94** und **95** mit ungleichen Mo-N-Bindungslängen möglich zu sein. Untersuchungen der Aktivierungs-Reaktion im  $^1\text{H-NMR}$  zeigten, dass unter Verwendung von  $\text{ZnCl}_2$  bereits nach 1 h bis zu 50% Umsatz erreicht wird (Abbildung 13). Um vollständigen Umsatz zu erreichen, war jedoch eine Reaktionszeit von 3 h notwendig. Gegen den internen Standard (Adamantan) wurde der Alkylidin-Komplex **91b** in über 90% nachgewiesen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Aktivierung von Komplex **94b** mit  $\text{ZnCl}_2$  auch bei Raumtemperatur abläuft (Abbildung 14). Nach 24 h Reaktionszeit wurde bereits bis zu 30% Umsatz beobachtet. Die Reaktion unter Verwendung von  $\text{MnCl}_2$  verläuft jeweils etwas langsamer, konnte auf Grund des paramagnetischen Charakters von  $\text{MnCl}_2$  jedoch nicht genau untersucht werden.

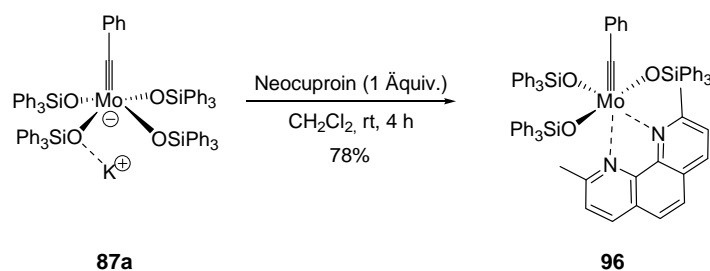


**Abbildung 13:** Aktivierung von Komplex **94b** mit  $\text{ZnCl}_2$  (1 Äquiv.) in Toluol bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  nach 3 h Reaktionszeit.



**Abbildung 14:** Aktivierung von Komplex **94b** mit ZnCl<sub>2</sub> (1 Äquiv.) in Toluol bei Raumtemperatur nach 24 h Reaktionszeit.

Um die Aktivierung der luftstabilen Komplexe gegebenenfalls unter milderer Reaktionsbedingungen durchführen zu können, wurde nach alternativen bidentaten Stickstoff-Liganden gesucht. Durch Koordination von Neocuproin könnte das Ablösen des Liganden vom Molybdänzentrum erleichtert werden (Schema 36 und Abbildung 15). Jedoch stellte sich nach erfolgreicher Synthese von Komplex **96** heraus, dass dieser sich an Luft innerhalb von wenigen Tagen vollständig zersetzt.



**Schema 36:** Synthese von Komplex **96**.

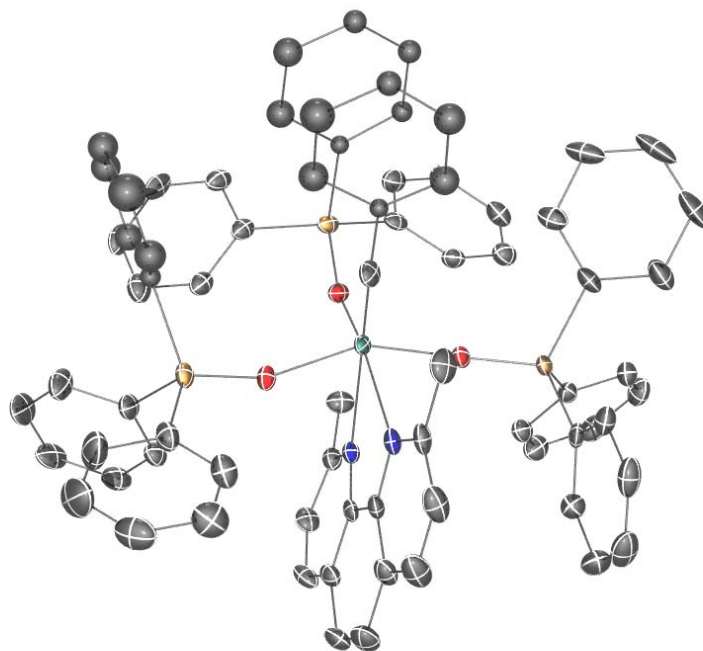
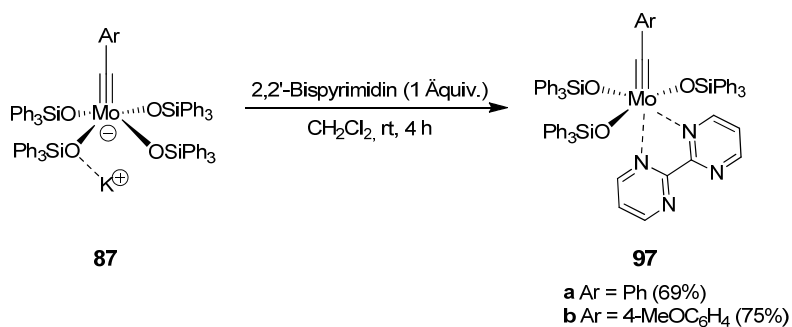
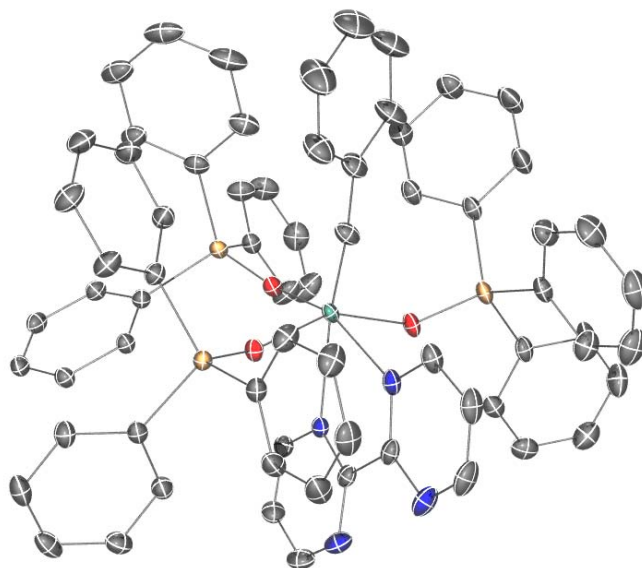


Abbildung 15: Kristallstruktur von Komplex **96**.

Des Weiteren konnte Komplex **97** mit 2,2'-Bispyrimidin als stabilisierendem Liganden dargestellt werden (Schema 37 und Abbildung 16). Durch Koordination des  $\text{ZnCl}_2$  an der offenen Bindungsseite sollte der aktive Katalysator **91** bereits bei Raumtemperatur in kurzer Zeit freigesetzt werden.

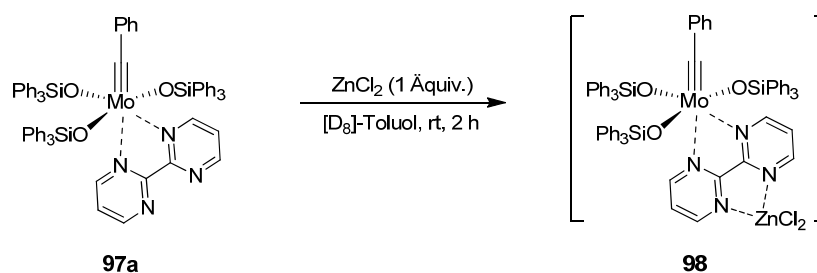


Schema 37: Synthese von Komplex **97**.



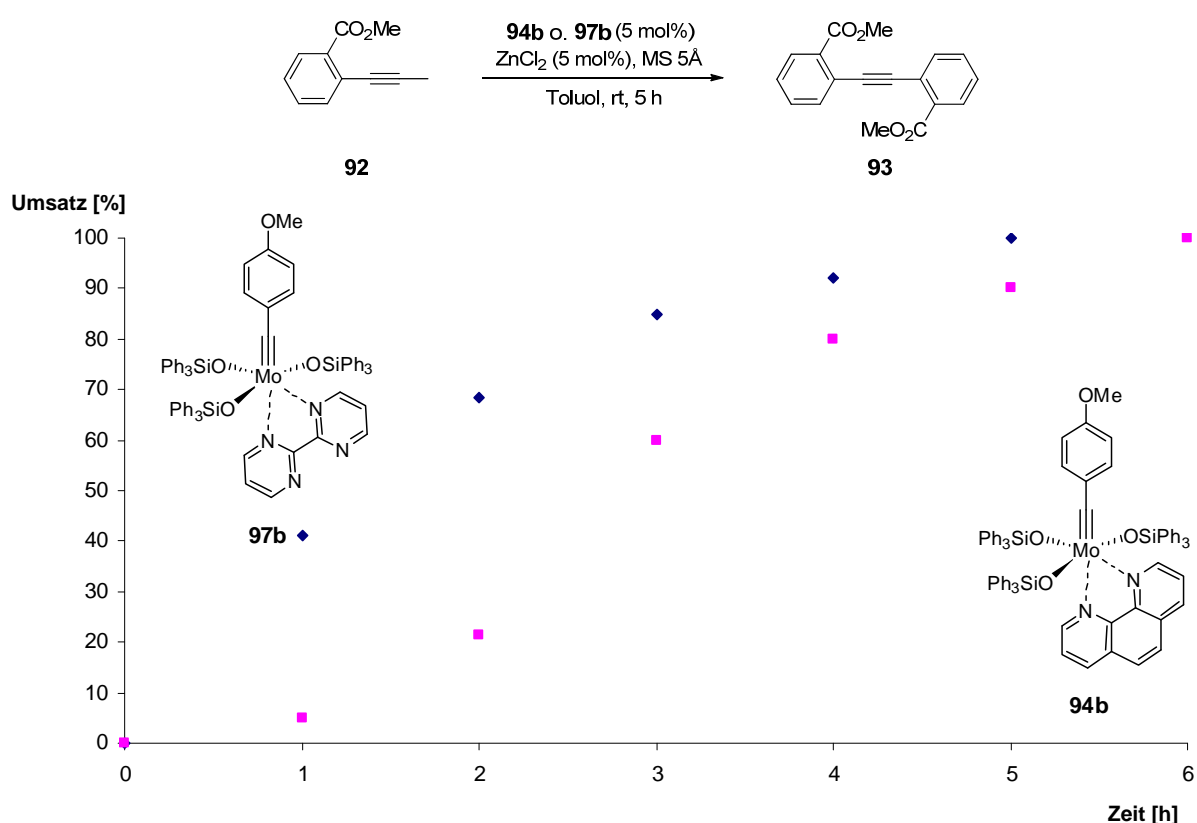
**Abbildung 16:** Kristallstruktur von Komplex **97**.

Erste Untersuchungen bestätigten die schnellere Regenerierung der katalytischen Aktivität bei der Umsetzung von **97** mit einem Äquivalent  $\text{ZnCl}_2$  in Toluol bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Allerdings konnten keine deutlichen Verbesserungen gegenüber den Komplexen mit 1,10-Phenanthrolin erzielt werden. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion zeigten trotz katalytischer Aktivität nicht die charakteristischen Signale des freien Komplexes **91b**, sondern lediglich eine Verbreiterung der Protonen-Signale am 2,2'-Bispyrimidin. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass sich bei der Reaktion von Komplex **97a** mit  $\text{ZnCl}_2$  der 2,2'-Bispyrimidin-Ligand zunächst nicht vom Molybdänzentrum ablöst, sondern Komplex **98** entsteht (Schema 38). In Gegenwart von Alkinen scheint Komplex **98** unter den Reaktionsbedingungen in der Lage zu sein, in den Katalysezyklus der Alkin-Metathese einzutreten und die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen.



**Schema 38:** Postulierte Aktivierung von Komplex **97a** mit  $\text{ZnCl}_2$  (1 Äquiv.) in Toluol bei Raumtemperatur.

Nach diesen Versuchen, die Aktivierung der neuen (Prä)Katalysatoren unter milden Reaktionsbedingungen zu verbessern, stellte sich in der Anwendung von Komplex **94b** heraus, dass bereits bei 5 mol% Katalysator-Beladung und 5 mol%  $\text{ZnCl}_2$  in Gegenwart des Substrats **92** nach 6 h bei Raumtemperatur vollständiger Umsatz erreicht wird (Abbildung 17). Komplex **97b** zeigte zwar eine deutlich schnellere Initiierung, aber die Reaktionsdauer bis zum vollständigen Umsatz war mit 5 h vergleichbar. Auch unter Verwendung von  $\text{MnCl}_2$  als nicht hygroskopischem Metallsalz konnte **92** zu **93** innerhalb von 15 h bei Raumtemperatur umgesetzt werden.

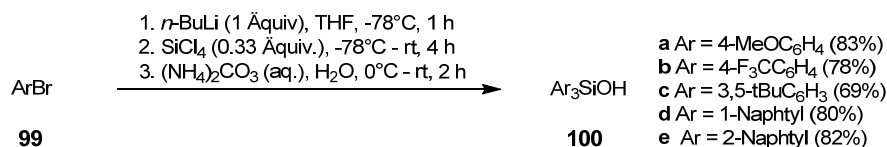


**Abbildung 17:** Umsatz-Zeit-Diagramme der Alkin-Metathese von **92** zu **93** unter Verwendung von Komplex **94b** (■) und **97b** (◆) unter Aktivierung der Komplexe bei Raumtemperatur mit  $\text{ZnCl}_2$  in Gegenwart des Substrats. Die Umsätze wurden per GC/MS gegen Biphenyl als internem Standard gemessen.

### 3.1.3 Silyloxy-Liganden in der Alkin-Metathese

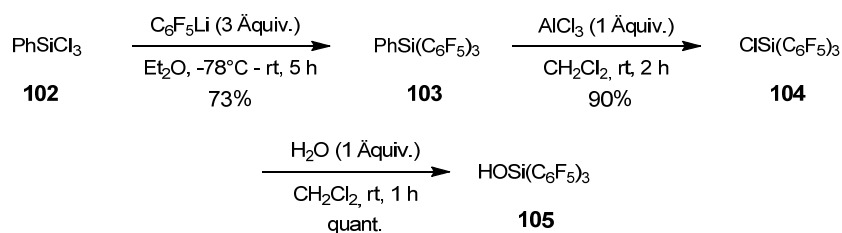
In dem Versuch das bestehende Katalysatorsystem weiter zu verbessern, wurden Alkylidin-Komplexe mit verschiedenen Silyloxy-Liganden synthetisiert und ihre Eigenschaften als Katalysatoren untersucht. Vor allem bei sehr unpolaren Substraten stellte sich die Abtrennung

des nach Aufarbeitung der Reaktionsgemische freigesetzten Triphenylsilanols als problematisch heraus, so dass ein alternatives Katalysatorsystem mit polareren Silanolen wünschenswert erschien. Für die Synthese der Triarylsilanole wurden die Arylbromide **99** bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit *n*-BuLi in die entsprechenden Lithium-Verbindungen überführt und diese mit Tetrachlorsilan zur Reaktion gebracht (Schema 39).<sup>[108]</sup> Nach Erwärmen auf Raumtemperatur konnten die so erhaltenen Triarylchlorosilane bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einem Gemisch aus Diethylether und Wasser in Gegenwart von Ammoniumcarbonat hydrolysiert und die Triarylsilanole **100** in guten Ausbeuten dargestellt werden. Für die Synthese von *tert*-Butyldimethylsilanol (**101**) wurde das kommerziell erhältliche *tert*-Butyldimethylchlorosilan nach dem gleichen Verfahren hydrolysiert.



**Schema 39:** Synthese von Triarylsilanolen **100**.

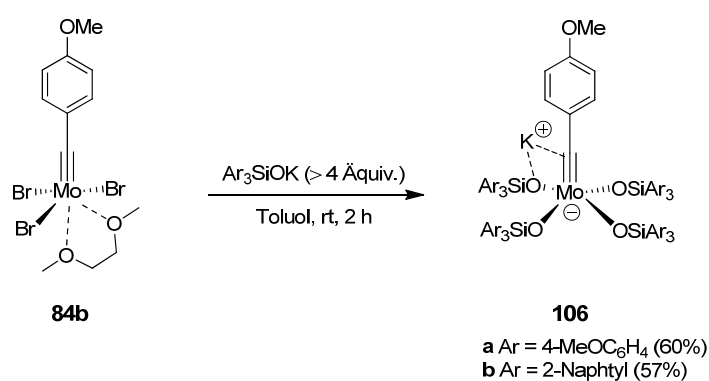
Das perfluorierte Triphenylsilanol **105** als extrem elektronenarmes Silanol erforderte eine aufwändigere Route. Die Synthese ausgehend von Tetrachlorsilan führt auf Grund des stark elektronenziehenden Charakters der perfluorierten Phenylringe bevorzugt zur Bildung von Tetrakis(pentafluorophenyl)silan. Daher wurde nach einer Vorschrift von Bardin zunächst Phenyltris(pentafluorophenyl)silan (**103**) hergestellt (Schema 40).<sup>[109]</sup> Nach Reaktion von Bromopentafluorobenzol und *n*-BuLi bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die erhaltene Lithium-Verbindung mit Trichlorphenylsilan (**102**) umgesetzt und das Produkt mittels Sublimation gereinigt. Anschließende Abspaltung der Phenyl-Gruppe durch Reaktion mit AlCl<sub>3</sub> lieferte Chlorsilan **104**. Durch Hydrolyse mit einem Äquivalent Wasser in Dichlormethan konnte schließlich das perfluorierte Triphenylsilanol **105** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.



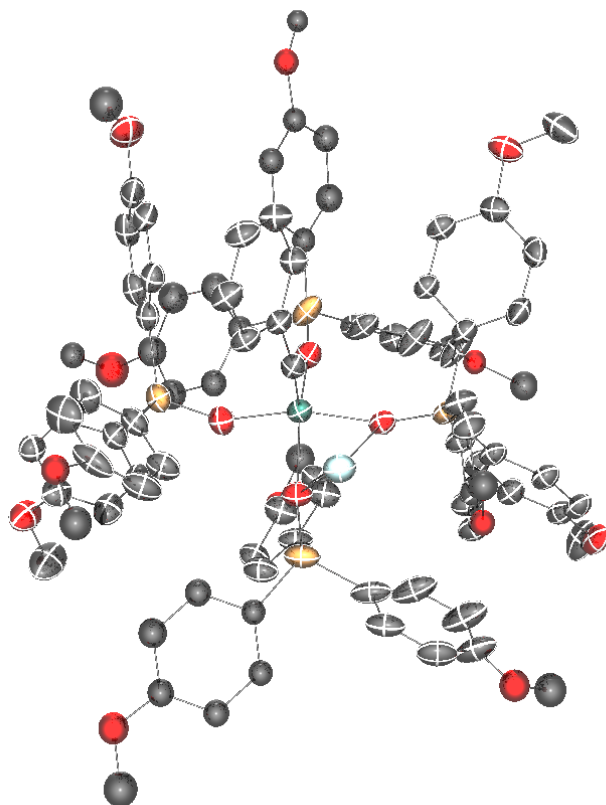
**Schema 40:** Synthese von Tris(pentafluorophenyl)silanol **105**.



Für die Darstellung der entsprechenden Alkylidin-Komplexe wurden die verschiedenen Silanole mit Kaliumhydrid deprotoniert und nach dem zuvor entwickelten Protokoll zur Synthese von Molybdän-Alkylidin-at-Komplexen mit dem Tribromalkylidin **84b** umgesetzt. Während für die Silanole **100c**, **100d** und **105** alle Versuche scheiterten, den gewünschten Alkylidin-Komplex zu isolieren, konnten mit den Silanolen **100a** und **100e** die entsprechenden Alkylidin-at-Komplexe **106** hergestellt werden (Schema 41). Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung von **106a** in Dichlormethan konnten Einkristalle gewonnen und einer Kristallstrukturanalyse unterzogen werden (Abbildung 18). Die Geometrie um das Molybdänzentrum entspricht weitestgehend derjenigen der Strukturen von **85a** und **87a**. Allerdings ist auffällig, dass in der Kristallstruktur von **106a** das Kaliumkation, wie in der Kristallstruktur von **85a**, neben der Alkyliden-Einheit zu verorten ist. Die Molybdän-Alkylidin-Bindungslänge liegt mit 1.742(4) Å deshalb auch eher im Bereich von Komplex **85a** (1.747(6) Å). Für Komplex **87a** ohne direkte Wechselwirkung zwischen Kaliumkation und Alkylidin wurde eine deutlich kürzere Bindungslänge (1.729(3) Å) gefunden. Des Weiteren senken die elektronenschiebenden Methoxy-Gruppen die Lewis-Acidität des Molybdänzentrums, so dass **106a** im Vergleich zu **87b** stabiler zu sein scheint, jedoch auch etwas geringere Aktivität aufweist.

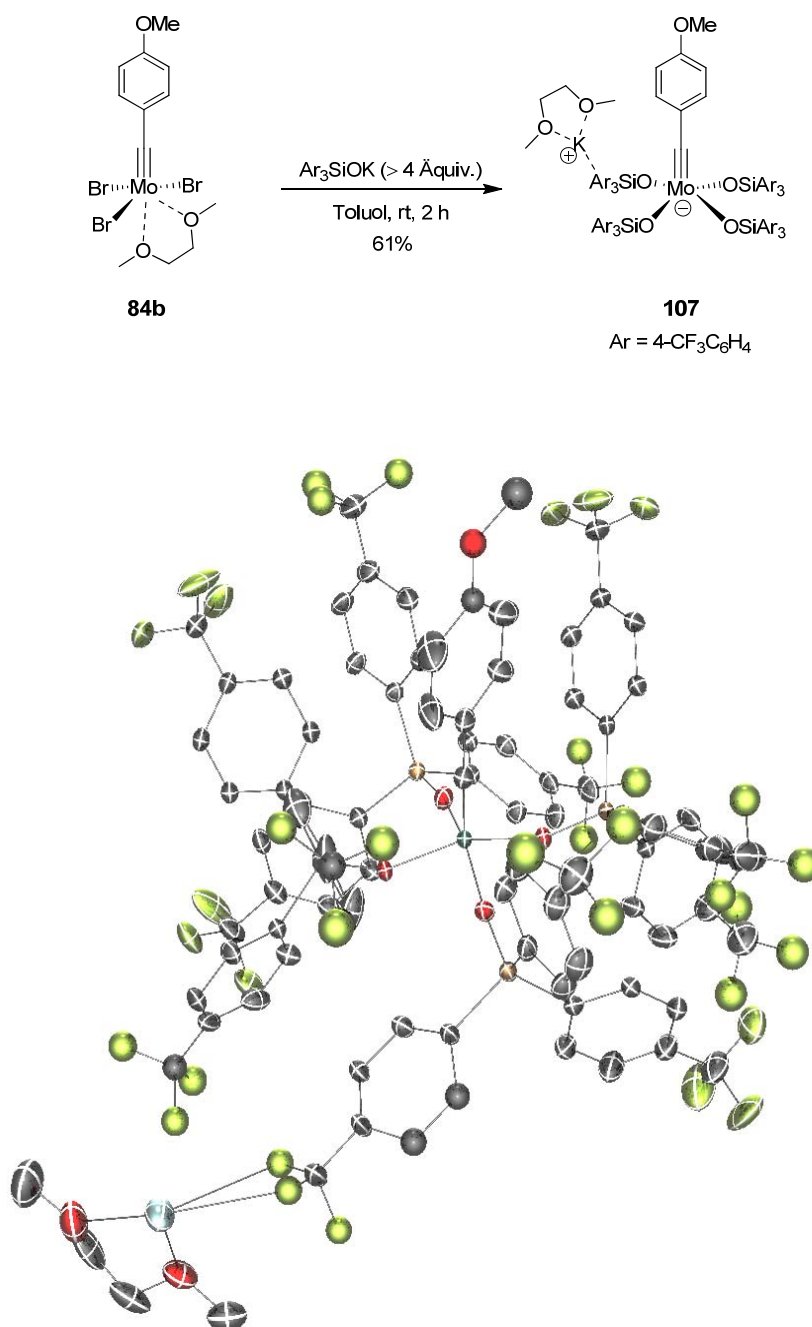


**Schema 41:** Synthese von Komplex **106a-b**.



**Abbildung 18:** Kristallstruktur von Komplex **106a**.

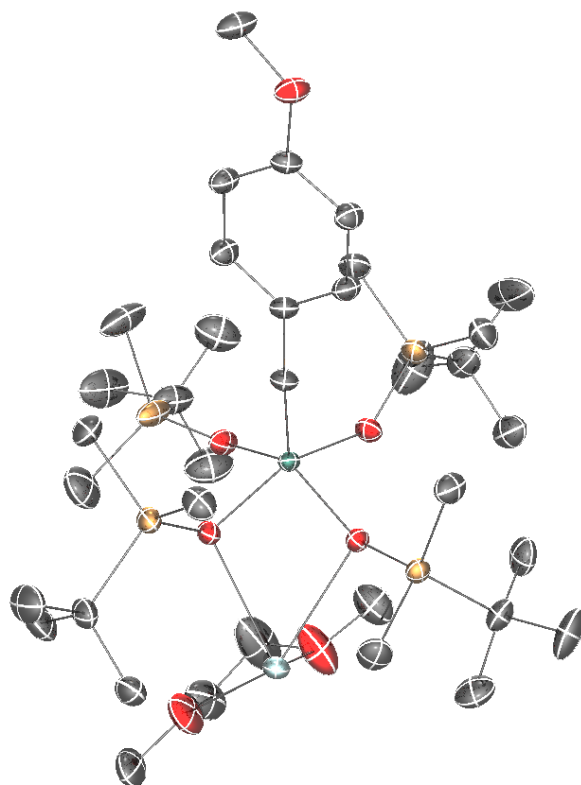
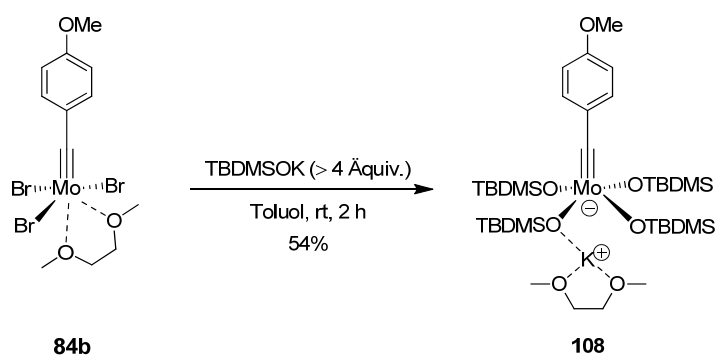
Die Synthese eines Alkylidin-at-Komplexes mit elektronenärmeren Silanolen erfolgte aus **84b** und dem Kaliumsalz von Silanol **100b** (Schema 42). Auch für Komplex **107** konnten durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung in Dichlormethan Einkristalle gewonnen werden. Im Gegensatz zu den Strukturen der bisher diskutierten Alkylidin-at-Komplexe koordiniert das Kaliumatom in der Kristallstruktur von **107** an eine der  $\text{CF}_3$ -Gruppen und wird zusätzlich durch einen DME-Liganden stabilisiert. Trotz der weiten Entfernung zur Alkylidin-Einheit ist die Molybdän-Alkylidin-Bindungslänge von **107** mit 1.741(3) Å vergleichbar zu der von **106a** (1.742(4) Å). Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die elektronenärmeren Silanol-Liganden eine weitere Erhöhung der Lewis-Acidität am Molybdänzentrum bewirken, welche jedoch die Stabilität von Komplex **107** im Vergleich zu **87** verringert.



**Schema 42:** Synthese und Kristallstruktur von Komplex **107**.

Neben den Alkylidin-at-Komplexen mit Triarylsilanolen **100** wurde exemplarisch für Alkylidin-at-Komplexe mit Trialkylsilanolen Komplex **108** ausgehend von **84b** und dem Kaliumsalz von *tert*-Butyldimethylsilanol (**101**) synthetisiert (Schema 43). Bereits in kinetischen Studien mit *in situ* hergestellten Katalysatoren wurde von Herrn Dr. Azusa Kondoh festgestellt, dass Komplexe mit Trialkyl-substituierten Silanolen geringere Aktivitäten in der Alkin-Metathese aufweisen.<sup>[110]</sup> Die Experimente mit *in situ* generiertem Komplex **108** zeigten dabei die besten Ergebnisse im Vergleich zu anderen Katalysatoren mit

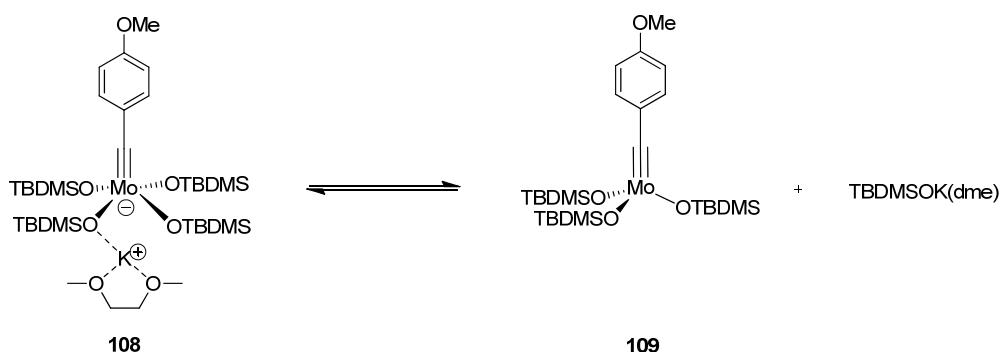
Trialkyl-substituierten Silanolen. Nach erfolgreicher Synthese von Komplex **108** konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in Pentan Einkristalle erhalten werden. In der Kristallstruktur von **108** befindet sich das Kaliumkation wie in **87a** wieder „unterhalb“ des Molybdänzentrums und geht keine direkte Wechselwirkung mit der Alkyldin-Einheit ein. Zudem werden die fehlenden Kontakte zu den Phenylringen, wie sie in **87a** beobachtet werden, durch einen DME-Liganden und der Methoxy-Gruppe des benachbarten Moleküls ausgeglichen.



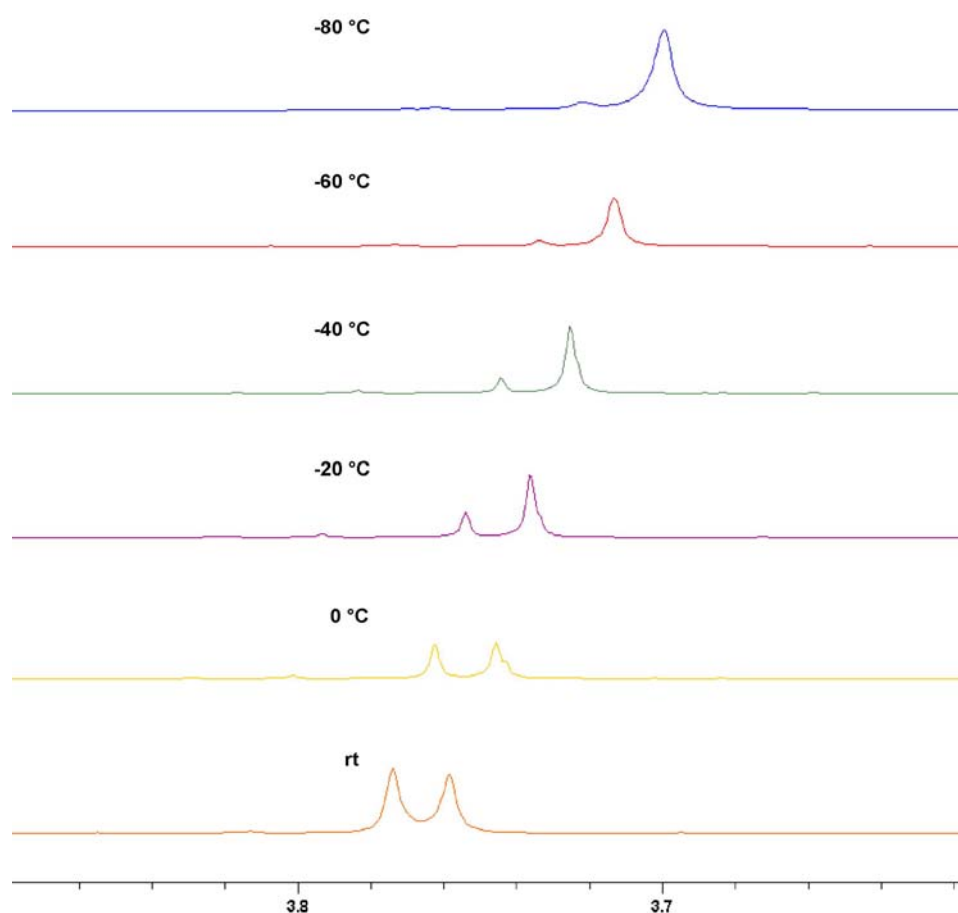
**Schema 43:** Synthese und Kristallstruktur von Komplex **108**.

In  $^1\text{H-NMR}$ -Studien der Alkyldin-at-Komplexe **106a**, **107** und **108** mit unterschiedlichen Silyloxy-Liganden konnten erstaunliche Unterschiede festgestellt werden. Während Komplex **106a** in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei tieferen Temperaturen ähnliches Verhalten wie

der Alkyldin-at-Komplex **87b** mit Triphenylsilyloxy-Liganden zeigte, konnte für Komplex **107** kein dynamisches Verhalten der Protonen-Signale in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden. Ein Grund dafür könnte in der Koordination des Kaliumkations an die CF<sub>3</sub>-Gruppen liegen, so dass dieses durch die Entfernung zum Molybdänzentrum und den Sauerstoffatomen an einem möglichen Rotationsprozess nicht beteiligt ist. Eine direkte Beteiligung des Kaliumkations an der Dynamik dieser Komplexe kann daher als sehr wahrscheinlich angesehen werden. Neben den Komplexen mit Triaryl-substituierten Silyloxy-Liganden wurde vor allem in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Komplex **108** ein überraschendes Verhalten beobachtet (Abbildung 19). Offenbar liegt Komplex **108** in Lösung bei Raumtemperatur in zwei verschiedenen Koordinationsgeometrien vor, sodass im <sup>1</sup>H-NMR jedes Signal doppelt vorhanden ist. Zudem wurden auch im <sup>13</sup>C-NMR zwei verschiedene Alkyldin-Kohlenstoff-Signale bei 290.4 ppm und 273.6 ppm gefunden. Die Differenz dieser Signale entspricht ungefähr der Differenz für die Alkyldin-Kohlenstoff-Signale von Alkyldin-Komplex **91b** (300.5 ppm) und Alkyldin-at-Komplex **87b** (283.1 ppm). Aus diesem Grund kann vermutet werden, dass Komplex **108** in Lösung ein Dissoziationsgleichgewicht mit dem entsprechenden neutralen Alkyldin-Komplex **109** bildet (Schema 44). Während die Signale bei Raumtemperatur in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen, wird der Signalsatz der einen Komponente bei abnehmender Temperatur immer kleiner und ist bei -80 °C kaum noch zu sehen. Somit konnte insbesondere für Komplex **108** gezeigt werden, dass Molybdän-Alkyldin-at-Komplexe mit Silyloxy-Liganden in Lösung unterschiedliche Koordinationsgeometrien annehmen und dadurch vermutlich in den Katalysezyklus der Alkin-Metathese eintreten können.



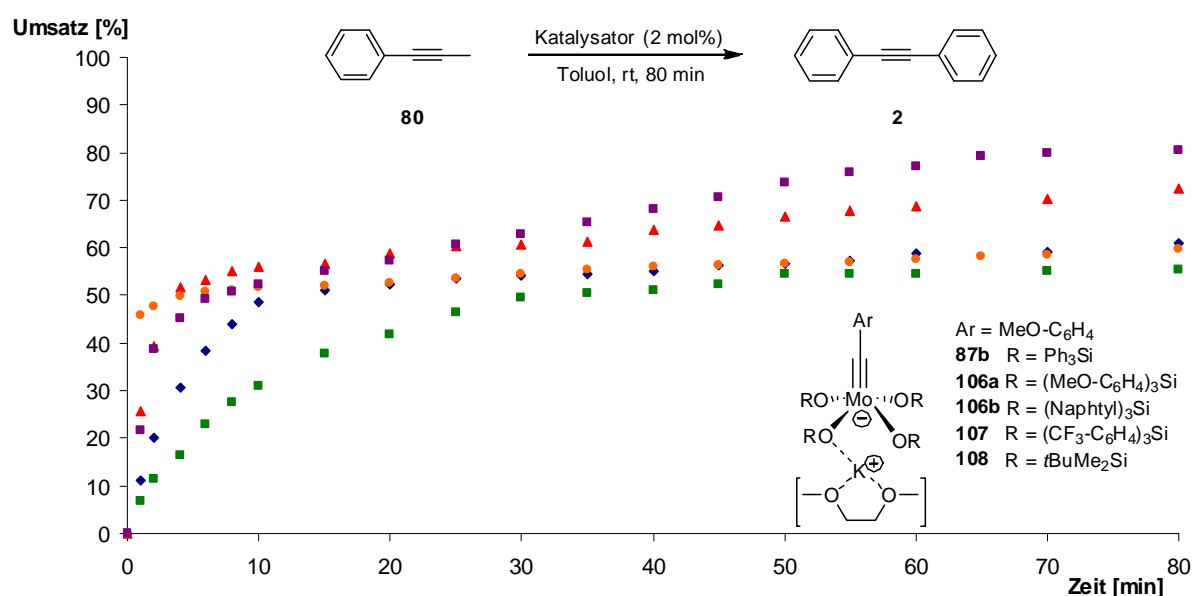
**Schema 44:** Postuliertes Dissoziationsgleichgewicht von **108** und **109**.



**Abbildung 19:**  $^1\text{H-NMR}$ -Studie zur Temperaturabhängigkeit am Beispiel der Signale der Methoxy-Gruppen von Komplex **108**.

Nach den interessanten Ergebnissen der  $^1\text{H-NMR}$ -Studien der Alkylidin-at-Komplexe **106a**, **107** und **108** sollte nun der Einfluss der Substitution am Silizium auf die katalytische Aktivität untersucht werden. Um diese zu vergleichen, wurde 1-Phenyl-1-propin (**80**) mit den Komplexen **87b**, **106a-b**, **107** und **108** zu **2** umgesetzt und für jede Reaktion ein Umsatz-Zeit-Diagramm erstellt (Abbildung 20). Erstaunlicherweise zeigte unter allen Katalysatoren Komplex **87b** mit Triphenylsilyloxy-Liganden die höchste katalytische Aktivität. Selbst Komplex **107** mit elektronenziehenden  $\text{CF}_3$ -Gruppen, welche die Lewis-Acicität des Molybdänzentrums weiter erhöhen sollten, katalysierte die Reaktion langsamer. Der Komplex **106a** mit elektronenschiebenden Methoxy-Gruppen zeigte erwartungsgemäß etwas geringere Aktivität. In weiteren Experimenten mit anspruchsvolleren Substraten wie **92** konnte die Alkin-Metathese bei Verwendung von **106a** auf Grund der geringeren Aktivität nur bei erhöhten Temperaturen (50 °C) beobachtet werden. Trotzdem überwiegen die Vorteile von Komplex **106a** im Vergleich zu den Triphenylsilyloxy-substituierten Katalysatoren bei

sehr unpolaren Substraten wegen der einfacheren chromatographischen Abtrennung der Silizium-haltigen Produkte, die bei der Aufarbeitung entstehen. Dieser Vorteil wurde bereits in einer Reihe abgeschlossener Totalsynthesen innerhalb der Fürstner-Gruppe deutlich.<sup>[100][102][111]</sup> Die Erhöhung des sterischen Anspruchs der Aryl-Gruppen der Silanole, wie beispielsweise in Komplex **106b**, führte hingegen zu weniger aktiven Katalysatoren. Zudem konnte beobachtet werden, dass Komplex **108** mit Trialkyl-substituierten Silanolaten im Vergleich zu den Komplexen mit Triaryl-substituierten Silanolaten die Reaktion langsamer katalysiert.

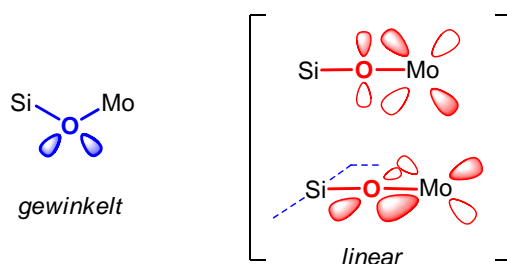


**Abbildung 20:** Umsatz-Zeit-Diagramme der Alkin-Metathese von **80** zu **2** unter Verwendung von Komplex **87b** (●), **106a** (■), **106b** (■), **107** (▲) und **108** (◆). Die Umsätze wurden mittels GC/MS gegen Biphenyl als internem Standard gemessen.

Somit kann angenommen werden, dass durch kommerzielles Triphenylsilanol eine optimale Balance der Lewis-Acidität am Molybdänzentrum und den damit verbundenen katalytischen Eigenschaften in der Alkin-Metathese erreicht wird. Es stellt sich die Frage aus welchem Grund Silanole generell, und im speziellen Triarylsilanole, solche hervorragenden Liganden für Molybdän-Alkylidin-Katalysatoren darstellen. Auch wenn die Triphenylsilyloxy-Gruppe sterisch sehr anspruchsvoll erscheint, konnte mit den Kristallstrukturen von Komplex **85a** und **87a** gezeigt werden, dass bis zu vier dieser Liganden an das Molybdänzentrum koordinieren können. Die Triphenylsilyloxy-Gruppe ist trotz des sterischen Anspruchs sehr flexibel und kann sich dem begrenzten Raum offenbar optimal anpassen. Ein weiterer Vorteil dieser massiven Abschirmung des Molybdänzentrums liegt in der höheren Stabilität der

Katalysatoren und der Erschwerung bimolekularer Stöße zweier Alkyldin-Gruppen, welche zu dimeren Komplexen und so zur Deaktivierung des Katalysators führen.

In Bezug auf die elektronischen Eigenschaften können Silyloxide als schwächere Donoren im Vergleich zu Alkoxiden eingestuft werden. Ein Grund dafür ist die Konkurrenz der  $p_{\pi} \rightarrow d$  Bindung zur Rückbindung der Elektronenpaare des Sauerstoffs in die tief liegenden Si-C  $\sigma^*$ -Orbitale. Des Weiteren stehen die Donor-Eigenschaften von Silyloxiden in starker Abhängigkeit vom Mo-O-Si-Bindungswinkel. Durch einen Winkel von  $180^{\circ}$  können beide orthogonalen Elektronenpaare des Sauerstoffs mit den d-Orbitalen des Metalls wechselwirken und eine maximale Elektronendichte übertragen (Abbildung 21). Im Gegensatz dazu kann durch Abwinkelung der Mo-O-Si-Bindung ein Elektronenpaar des Sauerstoffs nicht mehr effektiv mit den d-Orbitalen überlappen. Der Mo-O-Si-Bindungswinkel hat daher direkten Einfluss auf die Donor-Eigenschaften dieser Liganden und bestimmt somit die Lewis-Acidität des Metallzentrums.



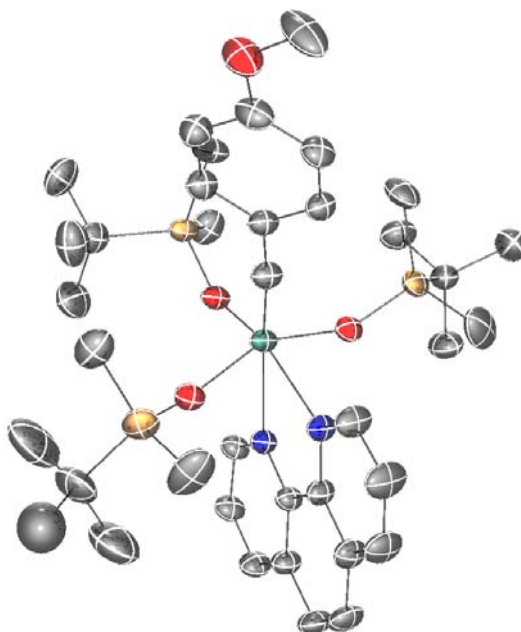
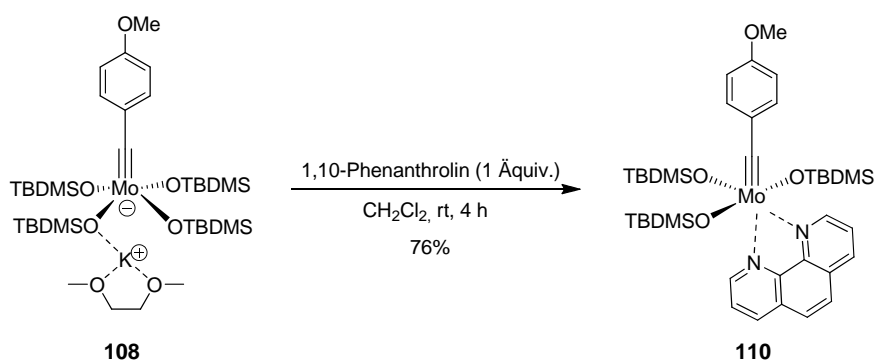
**Abbildung 21:** Abhängigkeit des Mo-O-Si-Winkels von den Donor-Eigenschaften der Silyloxide.

Eine Überprüfung dieser Hypothese kann an den Kristallstrukturen der Komplexe **85a** und **88** vorgenommen werden. Besonders für Komplex **85a** sind die Mo-O-Si-Bindungswinkel ( $167.4(1)^{\circ}$ ,  $148.4(1)^{\circ}$ ,  $138.8(1)^{\circ}$ ,  $131.0(1)^{\circ}$ ) sehr unterschiedlich und reichen von einer weitgehend gestreckten Ausrichtung bis deutlich gewinkelt. Die Bindungslängen ( $1.9325(2) \text{ \AA}$ ,  $1.962(2) \text{ \AA}$ ,  $2.009(2) \text{ \AA}$ ,  $2.022(2) \text{ \AA}$ ) der Mo-O-Bindungen korrelieren mit dem Mo-O-Si-Bindungswinkeln und bestätigen, dass mit stärkerer Winkelung die Bindungslängen zunehmen. Zudem wird der kürzeste Kalium-Sauerstoff-Bindungsabstand für das Sauerstoffatom mit dem kleinsten Winkel gefunden. Während ein Elektronenpaar des Sauerstoffs Elektronendichte in die d-Orbitale des Molybdäns überträgt, kann das andere Elektronenpaar mit dem Kaliumkation wechselwirken und dieses in der Koordinationsphäre halten. Eine sehr ähnliche Bindungssituation kann auch in Komplex **88** gefunden werden,



welcher einem Übergangszustand von Komplex **87b** bei der Generierung einer freien Koordinationsstelle sehr nahe kommen könnte. Auch für Komplex **88** finden sich ungleiche Bindungswinkel ( $164.0(1)^\circ$ ,  $154.1(1)^\circ$ ,  $134.7(1)^\circ$ ) der einzelnen Triphenylsilyloxy-Liganden. Die Kristallstrukturen von Komplex **91a** und **91b** zeigen ebenfalls gewinkelte Mo-O-Si-Bindungen, welche durch die verringerte Donor-Fähigkeit der Liganden zu einer erhöhten Lewis-Acidität des Molybdänzentrums beitragen. Eine ausreichende Lewis-Acidität ist für effektive Alkin-Metathese-Katalysatoren notwendig. Auf Grund der sehr unterschiedlichen Bindungswinkel in den zahlreichen Kristallstrukturen der Molybdän-Alkylidin-Komplexe mit Silyloxy-Liganden kann vermutet werden, dass sich der Winkel während des Katalysezyklus den jeweiligen elektronischen und sterischen Anforderungen anpasst und somit erheblich zu der Aktivität dieser Katalysatoren beiträgt. Beispielsweise könnte eine Abwinkelung durch Erhöhung der Lewis-Acidität die Koordination des Alkins und Bildung des Metallabutadiens begünstigen, während eine Streckung für die Bildung und Ablösung des Produktes von Vorteil sein dürfte.

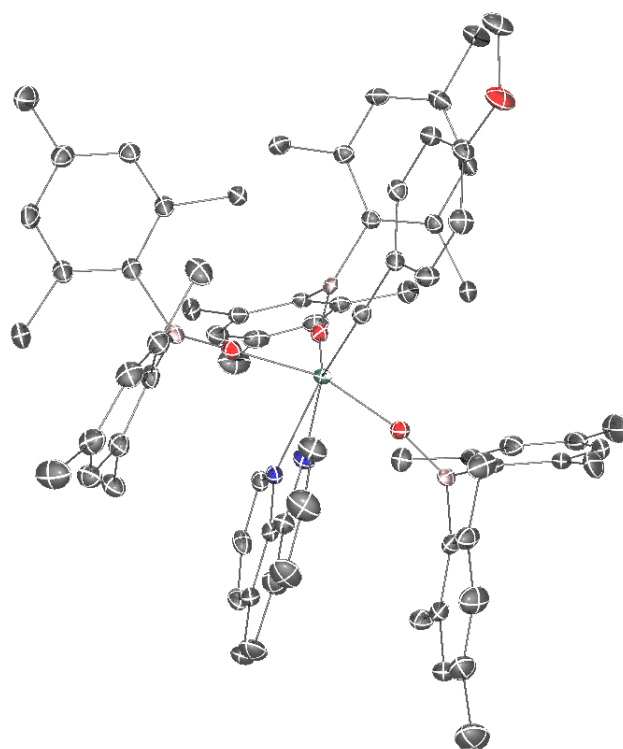
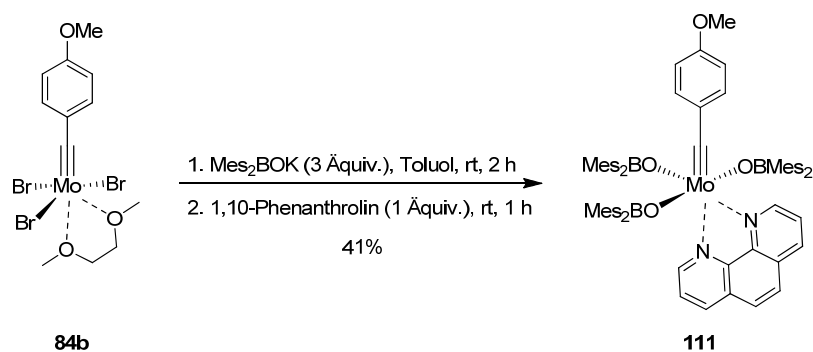
Um die Stabilisierung von Alkylidin-Komplexen mit bidentaten Stickstoff-Liganden weiter zu untersuchen, wurde Komplex **108** mit 1,10-Phenanthrolin in Toluol zur Reaktion gebracht und Komplex **110** in guter Ausbeute erhalten (Schema 44). Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung in Pentan auf  $-78^\circ\text{C}$  konnten Einkristalle gewonnen werden, welche für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Wie erwartet wurde auch für Komplex **110** eine Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie mit einer deutlichen Abwinkelung der Bindungsachse C(1)-Mo(1)-N(2) ( $167.35(13)^\circ$ ) und ungleichen Mo-N-Bindungslängen ( $2.282(3)\text{ \AA}$ ,  $2.406(3)\text{ \AA}$ ) beobachtet. Die Molybdän-Alkylidin-Bindung ist mit  $1.762(8)\text{ \AA}$  in dem Bereich von Komplex **94a** ( $1.761(3)\text{ \AA}$ ), wobei an dieser Stelle angemerkt werden sollte, dass von vier unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle hier nur eines exemplarisch diskutiert wird. Durch die Stabilisierung des Molybdänzentrums durch 1,10-Phenanthrolin konnte Komplex **110** für einige Zeit an der Luft gelagert werden, aber die Zersetzung war im  $^1\text{H-NMR}$  bereits nach wenigen Tagen deutlich sichtbar. Die sterische Abschirmung des Molybdänzentrums mit Triarylsilyloxy-Liganden ist also für die unbegrenzte Stabilität der Katalysatoren entscheidend.



**Schema 44:** Synthese und Kristallstruktur von Komplex **110**.

Neben der Verwendung von Silyloxy-Liganden in der Alkin-Metathese schien auch Bis(mesityl)borins\u00e4ure ein interessanter Kandidat. Die kommerziell erh\u00e4ltliche Bis(mesityl)borins\u00e4ure wurde mit Kaliumhydrid in das entsprechende Kaliumsalz \u00fcberf\u00fchrt und dieses mit Komplex **84b** zur Reaktion gebracht (Schema 45). Auf Grund von einigen Nebenprodukten und der guten L\u00f6slichkeit des Produkts konnte dieses nicht sauber isoliert werden. Durch Komplexierung mit 1,10-Phenanthrolin wurde jedoch Komplex **111** auskristallisiert und einer Kristallstrukturanalyse unterzogen. Die Kristallstruktur von **111** zeigt mit einer Abwinkelung der C(13)-Mo(1)-N(2)-Bindungsachse von 167.72(6) und ungleichen Mo-N-Bindungsl\u00e4ngen (2.2334(14) \u00c5, 2.3921(13) \u00c5) eine \u00e4hnliche Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie wie die Komplexe mit Silyloxy-Liganden. Die Mo(1)-C(13)-Bindung ist mit 1.7669(16) \u00c5 etwas l\u00e4nger als die von Komplex **94a** (1.761(3) \u00c5). In kinetischen Studien mit *in situ* gebildeten Komplex konnte jedoch nur geringe katalytische Aktivit\u00e4t in der Alkin-Metathese festgestellt werden. Zudem stellte sich

heraus, dass Komplex **111** bereits bei Raumtemperatur in Gegenwart von Metallsalzen innerhalb kurzer zersetzt wird.

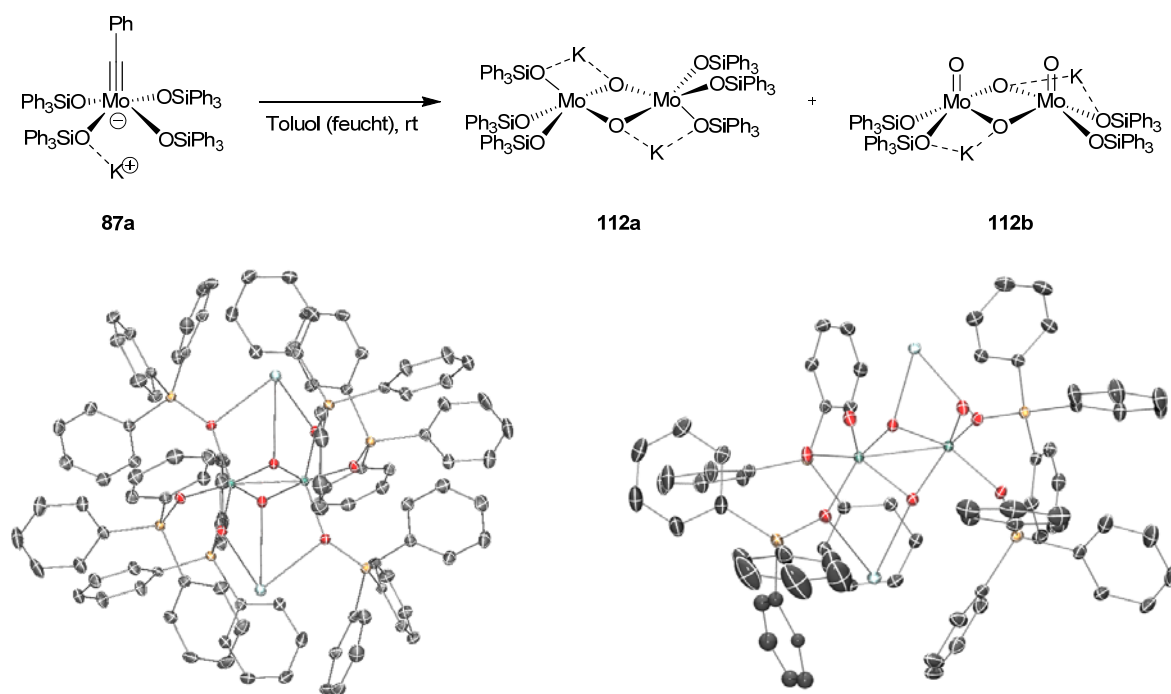


**Schema 45:** Synthese und Kristallstruktur von Komplex **111**.

### 3.1.4 Zersetzung und Deaktivierung von Alkylidin-Komplexen

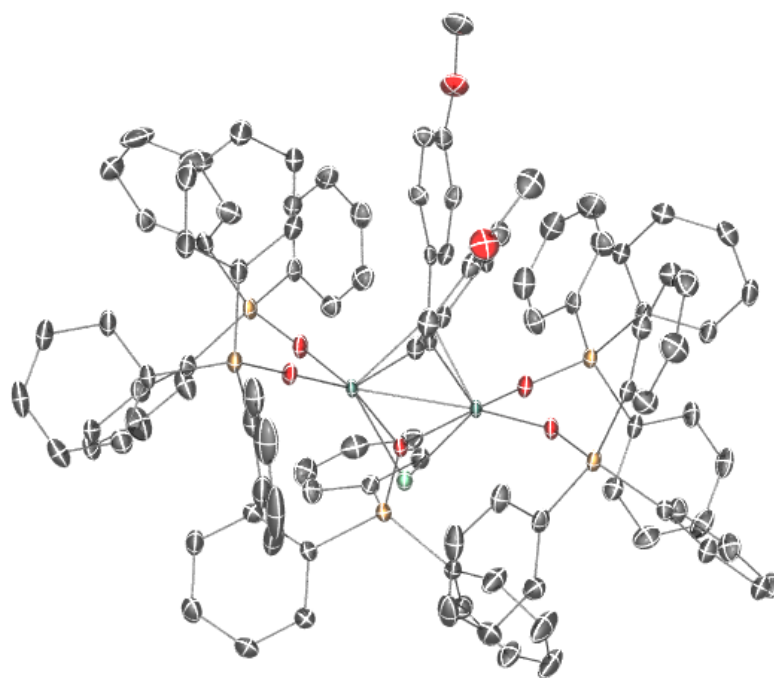
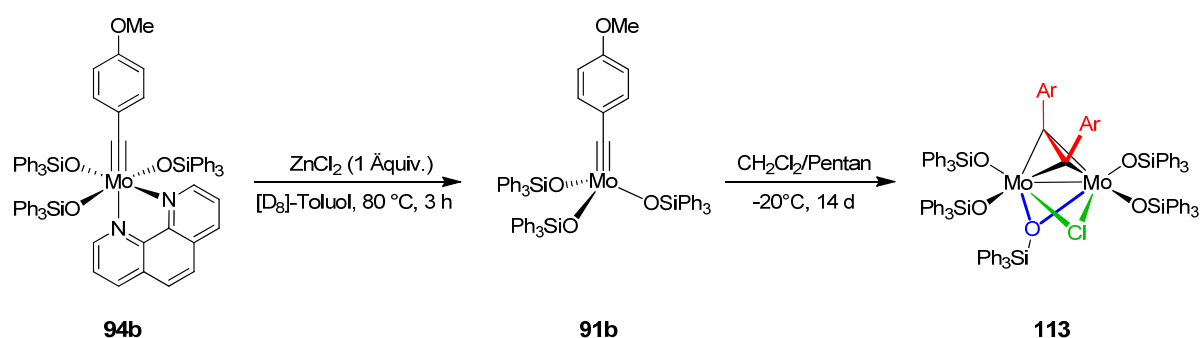
Neben der Stabilit\u00e4t von Alkylidin-Komplexen mit bidentaten Stickstoff-Liganden war auch die Stabilit\u00e4t der katalytisch aktiven Alkylidin-Komplexe **87** und **91** von Interesse. Die Stabilit\u00e4t des aktiven Katalysators bestimmt die maximale Anzahl an Katalysezyklen und hat damit gro\u00dfen Einfluss auf die notwendige Katalysatorbeladung der Reaktion. In kinetischen Studien, die von Herrn Dr. Robert Stade durchgef\u00fchrt wurden, konnte in der Testreaktion von 1-Phenyl-1-propin (**80**) zu Tolan (**2**) bereits bei 0.1 mol% Katalysatorbeladung mit **86a** nach

1 h bis zu 95% Umsatz detektiert werden.<sup>[71a]</sup> Die erhöhte Stabilität der Alkylidin-Komplexe **87** und **91** gegenüber Katalysatoren mit tertiären Alkoxiden kann durch stabilere Si-O-Mo-Bindungen im Vergleich zu C-O-M-Bindungen erklärt werden. Weiter verhindert die Abschirmung der Alkylidin-Einheit mit sterisch anspruchsvollen Silanolaten die bimolekularen Zersetzungsreaktionen der Katalysatoren. <sup>1</sup>H-NMR-Studien von Komplex **86a** in einer gesättigten [D<sub>8</sub>]-Toluol-Lösung zeigten eine Halbwertszeit von etwa 30 h. Zudem wurde in GC/MS-Messungen die Bildung von Tolan sowie *E,Z*-Stilbenen nachgewiesen. In weiteren Experimenten wurde Komplex **87a** in feuchtem Toluol aufgenommen und versucht, die Hydrolyse-Produkte zu isolieren (Schema 46). Aus einer solchen Mischung konnten Einkristalle gewonnen und Kristallstrukturanalysen vorgenommen werden. Die Oxo-verbrückten dimeren Komplexe **112a** und **112b** wiesen keine Alkylidin-Gruppe mehr auf und besaßen ein sehr unsymmetrisches Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Grundgerüst, welches sich besonders bei Komplex **112a** in den unterschiedlichen Bindungslängen (Mo(1)-O(4) 1.833(2) Å, Mo(1)\*-O(4) 2.083(2) Å) der beiden Molybdänzentren zu einem der beiden verbrückenden Sauerstoffatome widerspiegelt. Außer den erhaltenen Strukturen ist jedoch eine Vielzahl weiterer Zersetzungsprodukte möglich, welche auf Grund ihrer guten Löslichkeit nicht kristallisiert werden konnten.



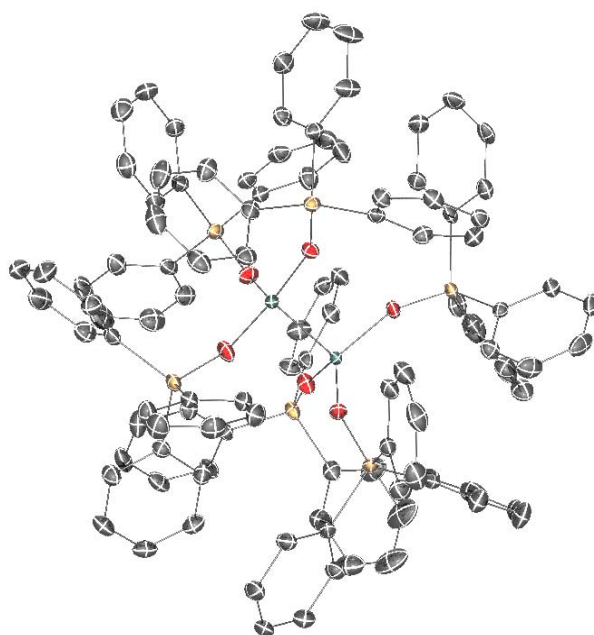
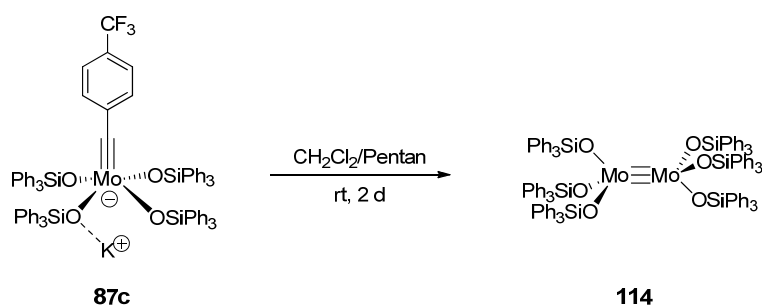
**Schema 46:** Hydrolyse-Produkte von **87a** und Kristallstrukturen von **112a** und **112b**.

Neben der Zersetzung durch Hydrolyse konnte auch Evidenz für die Deaktivierung des Katalysators durch Reaktion der Alkyldin-Einheit zu dimeren Strukturen gewonnen werden. Nach Umsetzung von Komplex **94b** mit  $\text{ZnCl}_2$  in Toluol wurde das Phenanthrolin-Zink-Addukt durch Filtration entfernt und Komplex **113** aus einem Gemisch von Dichlormethan und Pentan nach mehreren Tagen bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  auskristallisiert (Schema 47). Das Dimetallatetrahedran Grundgerüst von **113** muss durch die Reaktion zweier Alkyldin-Einheiten gebildet worden sein. Dies stimmt mit früheren Berichten von Chisholm überein, welcher den bimolekularen Stoß von Alkyldin-Komplexen in der Alkin-Metathese als Deaktivierungspfad des Katalysators beschreibt.<sup>[112]</sup> Ähnliche Strukturen wurden überdies bei Reaktion von Alkinen mit dimeren Molybdän- oder Wolfram-Komplexen wie **13** beobachtet.<sup>[22b][30][113][114][115]</sup> Der Chlor-Brückenligand in Komplex **113** ist auf Substitution eines Silyloxy-Ligand durch Chlorid aus dem zur Aktivierung von **94b** eingesetzten  $\text{ZnCl}_2$  zurückzuführen.



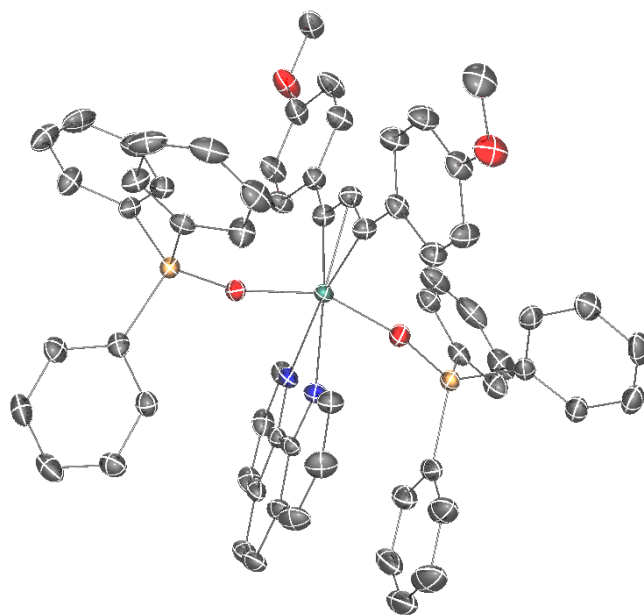
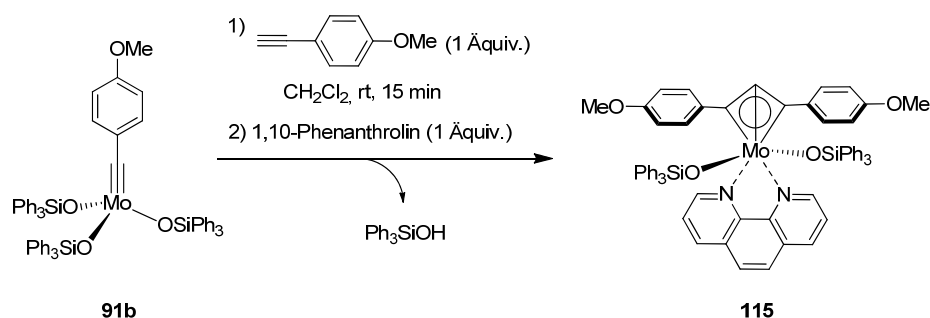
**Schema 47:** Synthese und Kristallstruktur von Dimetallatetrahedran **113**.

Zudem wurde bei Versuchen, Komplex **87c** aus einem Gemisch von Dichlormethan und Pentan zu kristallisieren, Komplex **114** erhalten (Schema 48). Die Mo-Mo-Dreifachbindung wird vermutlich durch Alkinabspaltung aus einem intermediär gebildeten Dimetallatetrahedran erhalten, ein Prozess der offenbar durch die elektronenziehenden CF<sub>3</sub>-Gruppen begünstigt wird. Die Bildung von **114** aus **87c** ist ein weiterer Hinweis, dass Dimetallatetrahedrane als Komplexe von  $\mu$ -verbrückten Alkinen angesehen werden können. In den untersuchten Systemen scheint ein elektronenreiches Alkin die Struktur des Dimetallatetrahedrans zu stabilisieren, während elektronenziehende Gruppen den Zerfall zum Alkin und dimeren Komplexen mit Mo-Mo-Dreifachbindung begünstigen. Des Weiteren wurde in <sup>1</sup>H-NMR-Studien die Zersetzung von Komplex **87c** verfolgt und erstaunlicherweise beobachtet, dass dabei zunächst langsam der neutrale Komplex **91c** entsteht. Bereits nach einem Tag bei Raumtemperatur lagen die Komplexe **87c** und **91c** in einem Verhältnis von 1 : 4 vor.



**Schema 48:** Synthese und Kristallstruktur von Dimolybdän-Komplex **114**.

Außer den Zersetzungsrouten durch bimolekulare Zusammenstöße oder Hydrolyse kommt es auch in Reaktionen mit terminalen Alkinen zur Deaktivierung des Katalysators. Nach Reaktion zum Metallacyclobutadien wird eine transannulare C-H-Aktivierung beobachtet, welche mit der Bildung von Deprotiometallacyclobutadien und dem Verlust eines Liganden einhergeht.<sup>[21][31]</sup> Auch die Alkylidin-Katalysatoren mit Silyloxy-Liganden zeigten unter den zahlreich getesteten Reaktionsbedingungen keine nennenswerte katalytische Aktivität für Substrate mit terminalen Alkinen. Vielmehr wurde die Polymerisation der Ausgangsverbindungen beobachtet. Während der Reaktion von Komplex **91b** mit *para*-Methoxyphenylacetylen konnte durch Zugabe von 1,10-Phenanthrolin der Deproto-metallacyclobutadien-Komplex abgefangen und Komplex **115** isoliert werden (Schema 49). Die erhaltene Kristallstruktur bestätigt die transannulare Deprotonierung und lässt eine  $\eta^3$ -Bindung von 1,3-Di(methoxyphenyl)prop-2-ynyliden mit hoher Symmetrie an das Molybdänzentrum erkennen.

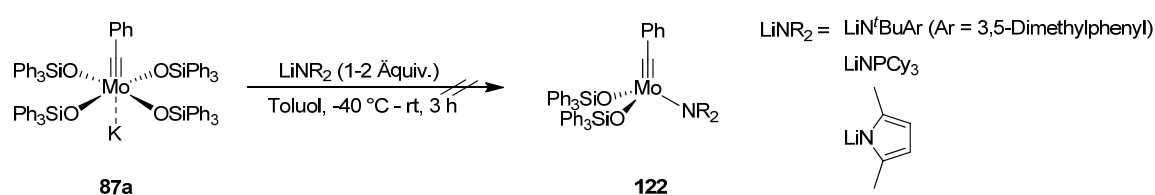


**Schema 49:** Synthese und Kristallstruktur von Komplex **115**.



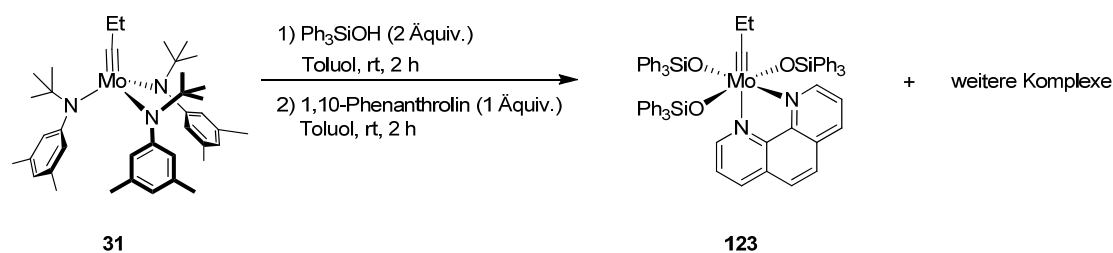


Metallacyclus destabilisieren und tragen so zur Abspaltung des Produktes bei. Die Möglichkeit der Übertragung dieses Konzeptes von der Alken- auf die Alkin-Metathese wurde bereits 2007 von Tamm und Mitarbeitern berichtet.<sup>[42]</sup> In einem ersten Ansatz zur Synthese von Katalysatoren vom Typ **122** mit zwei Silyloxy- und einem Amid-Liganden wurde Komplex **87a** mit unterschiedlichen Lithiumamiden umgesetzt (Schema 52). Dabei wurde festgestellt, dass unter allen getesteten Reaktionsbedingungen keine Substitution der Silyloxy-Liganden am Molybdänzentrum erfolgte, sondern ausschließlich Zersetzung zu beobachten war. Bei Versuchen, Komplex **122** mit 1,10-Phenanthrolin aus der Reaktionsmischung abzufangen, konnte nur Komplex **94a** als Produkt isoliert werden.

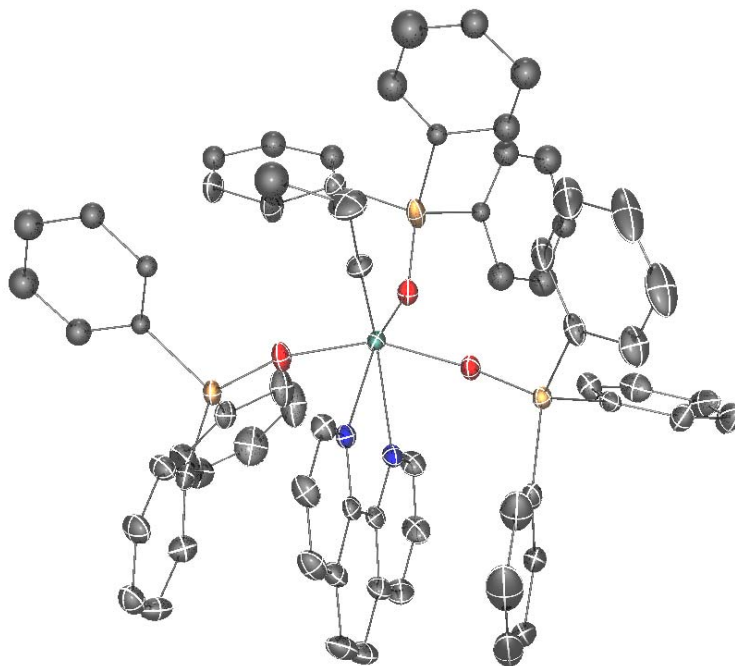


**Schema 52:** Versuche zur Synthese der Komplexe **122** ausgehend von **87a** und Lithiumamiden.

Ein alternativer Zugang zu **122** könnte sich durch Substitution von zwei Liganden des Trisamido-Alkylidin-Komplexes **31** durch Triphenylsilanol ergeben. Nach Reaktion von **31** mit zwei Äquivalenten Triphenylsilanol in Toluol konnte nach Zusatz von 1,10-Phenanthrolin zu der Reaktionsmischung jedoch ausschließlich Komplex **123** isoliert und kristallographisch analysiert werden (Schema 53 und Abbildung 22). Auch bei sehr langsamer Zugabe der Triphenylsilanol-Lösung in Toluol über 4 h zu einer stark verdünnten Lösung von Komplex **31** wurde als Hauptkomponente der Alkylidin-Komplex mit drei Silyloxy-Liganden beobachtet.

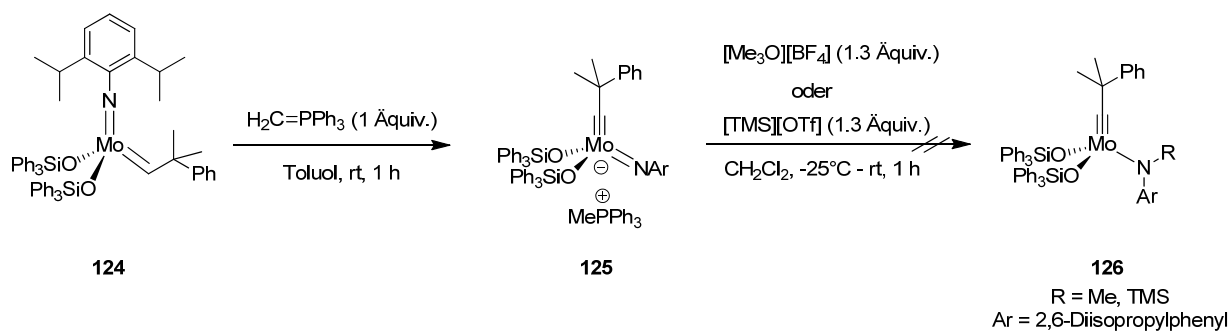


**Schema 53:** Synthese von Komplex **123**.



**Abbildung 22:** Kristallstruktur von Komplex **123**.

Des Weiteren wurde eine Synthese ausgehend vom Alkyliden-Komplex **124** untersucht. Es konnte bereits 2003 von Schrock und Mitarbeitern gezeigt werden, dass der analoge Komplex mit Hexafluoro-*tert*-butoxid-Liganden durch Deprotonierung des Alkylidens mittels Methyltriphenylphosphoran zum Alkylidin-Komplex führt.<sup>[47][117]</sup> Auf diesem Weg konnte Komplex **125** zwar dargestellt werden, doch eine Alkylierung des Imido-Liganden mit Meerweinsalz oder Silylierung mit Trimethylsilyltriflat schlug fehl (Schema 54). Die Verwendung von Meerweinsalz führte vielmehr zu Zersetzung unter Bildung von Triphenylfluorsilan, welches massenspektrometrisch nachgewiesen wurde.



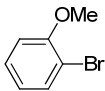
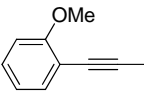
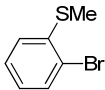
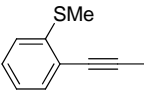
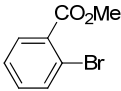
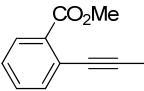
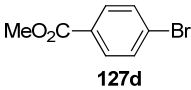
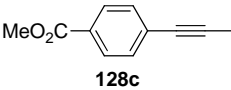
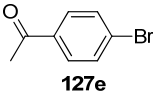
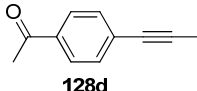
**Schema 54:** Versuche zur Synthese von Komplex **126** ausgehend vom Alkyliden-Komplex **124**.

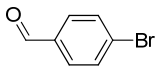
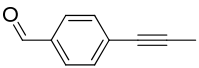
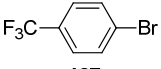
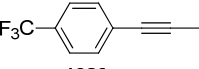
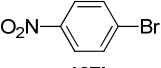
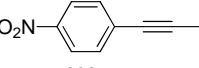
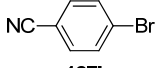
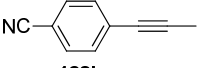

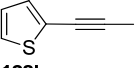

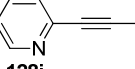

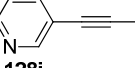
### 3.1.6 Anwendung der neu entwickelten Katalysatoren in der Alkin-Metathese

Nach der Entwicklung der neuen, sehr aktiven Katalysatoren für die Alkin-Metathese sollte nun die Substratbreite und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen untersucht werden. Dazu wurden Beispiele zu Homodimerisierung, ACM, RCAM und Cyclooligomerisierung getestet. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf Substrate mit polaren funktionellen Gruppen gelegt, welche vor allem in der organischen Synthese und Materialforschung von Bedeutung sind.

Die Ausgangsverbindungen für die Homodimerisierung wurden durch die im Arbeitskreis entwickelte Variante der Suzuki-Kupplung synthetisiert.<sup>[118]</sup> Dabei wird durch Reaktion von Natriumpropinyl mit Borsäuretrimethylester das entsprechende Boronat *in situ* gebildet und dieses anschließend mit Arylbromiden **127** in Gegenwart von Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> umgesetzt (Tabelle 1). Auf diese Weise konnten die Arylpropine **128** in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden.

**Tabelle 1:** Palladium-katalysierte Alkinylierung von Arylbromiden **127** zu **128**.

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
	$\text{Ar}-\text{Br} \xrightarrow[\text{THF, Rückfluss, 2 - 24 h}]{\begin{array}{c} \text{—}\equiv\text{—Na (1.1 Äquiv.)} \\ \text{B(OMe)}_3 \text{ (1.1 Äquiv.)} \\ \text{Pd(PPh}_3\text{)}_4 \text{ (1 mol\%)} \end{array}} \text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$			
	<b>127</b>	<b>128</b>		
<b>1</b>	 <b>127a</b>	 <b>128a</b>	12	85
<b>2</b>	 <b>127b</b>	 <b>128b</b>	12	78
<b>3</b>	 <b>127c</b>	 <b>92</b>	4	92
<b>4</b>	 <b>127d</b>	 <b>128c</b>	6	93
<b>5</b>	 <b>127e</b>	 <b>128d</b>	8	75

Eintrag	Substrat	Produkt	t [h]	Ausbeute [%]
6	 <b>127f</b>	 <b>128e</b>	12	56
7	 <b>127g</b>	 <b>128f</b>	4	80
8	 <b>127h</b>	 <b>128g</b>	4	87
9	 <b>127i</b>	 <b>128h</b>	6	92
10	 <b>127j</b>	 <b>128h</b>	12	82
11	 <b>127k</b>	 <b>128i</b>	6	61
12	 <b>127l</b>	 <b>128j</b>	4	63

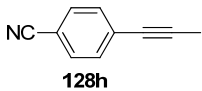
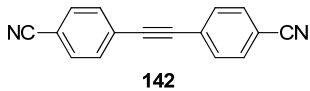
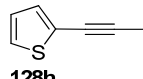
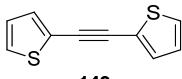
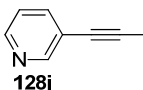
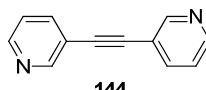
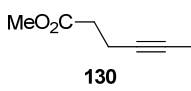
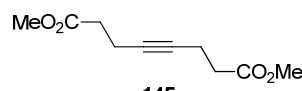
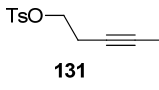
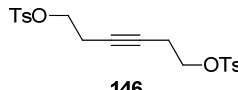
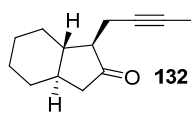
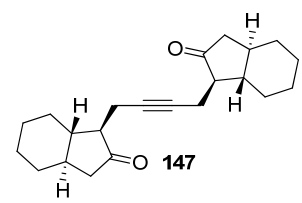
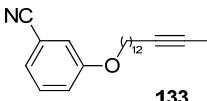
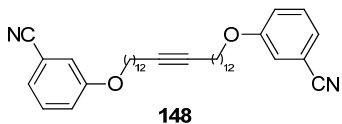
Die Arylbromide **127** wurden mit Natriumpropin (1.1 Äquiv.), Trimethylborat (1.1 Äquiv.) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1 mol%) in siedendem THF zur Reaktion gebracht.

Die Ergebnisse der Homodimerisierung unter Verwendung der neuen Katalysatoren belegen eindrucksvoll die außergewöhnliche Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen (Tabelle 2). Bei Katalysatorbeladungen von 1-2 mol% werden Substrate mit Estern, Ethern, verschiedenen Silylethern, Thioethern, Sulfonaten, Ketonen, Nitro- und Trifluoromethyl-Gruppen in sehr guten Ausbeuten umgesetzt. Insbesondere die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen in *ortho*-Position zu den getesteten Arylpropine **128** ist bemerkenswert. Lediglich Aldehyde oder Substrate mit aciden Protonen führten zur Deaktivierung des Katalysators. Des Weiteren sind Nitril-Gruppen kinetisch stabil und reagieren unter den Metathese-Bedingungen nicht mit der Alkylidin-Einheit der Katalysatoren. Auch propinylierte Heterocyclen wie beispielsweise Pyridine, Thiophene, Thiazole und Carbazole, welche die klassischen Wolfram-Alkylidin-Komplexe deaktivieren, können mit den neuen Katalysatoren in hohen Ausbeuten metathetisiert werden. Überdies blieben Chiralitätszentren neben enolisierbaren Carbonyl-Gruppen, eliminierungs-anfällige primäre Tosylate, sowie säure- und baselabile Aldol-Strukturen in allen untersuchten Substraten intakt. Für die Anwendung der luftstabilen

Katalysatoren **94** und **95** sind leicht erhöhte Katalysatorbeladungen von 5 mol% notwendig, um die Produkte innerhalb akzeptabler Reaktionszeiten mit hohen Ausbeuten zu isolieren.

**Tabelle 2:** Homodimerisierung unter Verwendung der Komplexe **87a**, **91b**, **94a** und **95a**.

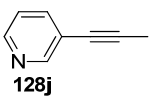
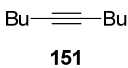
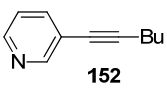
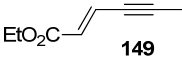
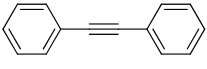
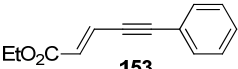
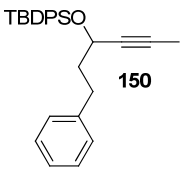
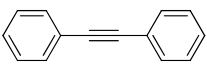
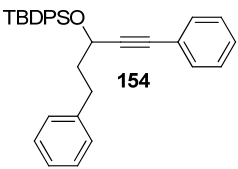
		<b>87a</b>	<b>91b</b>	<b>94a</b>	<b>95a</b>		
Nr.	Substrat	Produkt		<b>87a</b> <sup>a</sup>	<b>91b</b> <sup>a</sup>	<b>94a</b> <sup>b</sup>	<b>95a</b> <sup>b</sup>
1				99	99	99	99
	<b>80</b>	<b>2</b>					
2				99	99	98	99
	<b>129</b>	<b>134 Br</b>					
3				97	98	97	97
	<b>128a</b>	<b>135 MeO</b>					
4				98 <sup>c</sup>	98 <sup>c</sup>	96 <sup>c</sup>	95 <sup>c</sup>
	<b>128b</b>	<b>136 MeS</b>					
5				95	97	97	94
	<b>92</b>	<b>93 MeO<sub>2</sub>C</b>					
6				99	98	93	96
	<b>128c</b>	<b>137</b>					
7				84	88	84	85
	<b>128d</b>	<b>138</b>					
8				-	-	-	-
	<b>128e</b>	<b>139</b>					
9				93	97	95	94
	<b>128f</b>	<b>140</b>					
10				74 <sup>d</sup>	79 <sup>d</sup>	73 <sup>d</sup>	69 <sup>d</sup>
	<b>128g</b>	<b>141</b>					

Nr.	Substrat	Produkt	<b>87a</b> <sup>a</sup>	<b>91b</b> <sup>a</sup>	<b>94a</b> <sup>b</sup>	<b>95a</b> <sup>b</sup>
11	 <b>128h</b>	 <b>142</b>	95 <sup>c</sup>	96 <sup>c</sup>	93 <sup>c</sup>	94 <sup>c</sup>
12	 <b>128h</b>	 <b>143</b>	88	92	87	90
13	 <b>128j</b>	 <b>144</b>	90 <sup>c</sup>	91 <sup>c</sup>	88 <sup>c</sup>	89 <sup>c</sup>
14	 <b>130</b>	 <b>145</b>	89	94	91	92
15	 <b>131</b>	 <b>146</b>	92	93	92	92
16	 <b>132</b>	 <b>147</b>	92	-	88	-
17	 <b>133</b>	 <b>148</b>	87	-	89	89

a) **87a** (2 mol%), Toluol, Raumtemperatur, MS 5 Å. b) **94a** oder **95a** (5 mol%), MnCl<sub>2</sub> (5 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zugabe von Substrat und MS 5 Å und Reaktion bei Raumtemperatur. c) Bei 50 °C. d) Bei 80 °C.

Neben der Homodimerisierung von Alkinen wurden auch Alkin-Kreuz-Metathesen (ACM) untersucht. Als Testsubstrate wurden Alkine ausgewählt, welche bei Raumtemperatur keine Homodimerisierung zeigten. Unter Anwendung der Molsieb-Methode und der neu entwickelten Katalysatoren **87a**, **94a** und **95a** konnte nach Reaktion dieser Alkine mit symmetrischen Alkinen wie 5-Decin (**151**) oder Tolan (**2**) das jeweilige Produkt der Alkin-Kreuz-Metathese in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 3). Dennoch war es notwendig, das symmetrische Alkin im Überschuß (2.5 Äquiv.) einzusetzen. Wie bereits bei den Homodimerisierungs-Metathesen wurden mit allen getesteten Katalysatoren vergleichbare Ergebnisse erzielt.

**Tabelle 3:** Alkin-Kreuz-Metathese unter Verwendung der Komplexe **87a**, **94a** und **95a**.

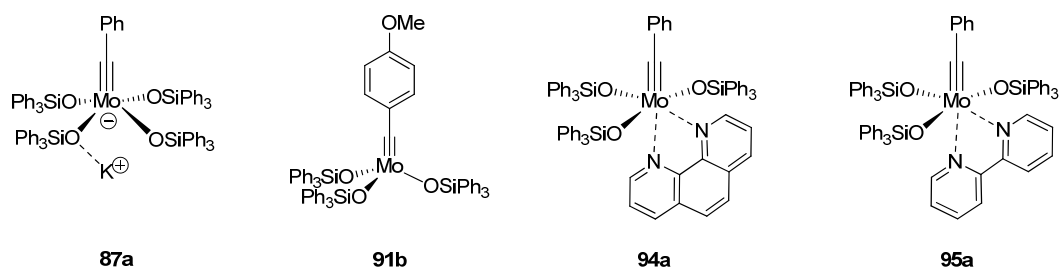
Eintrag	Substrat 1	Substrat 2	Produkt	<b>87a</b> <sup>a</sup>	<b>94a</b> <sup>b</sup>	<b>95a</b> <sup>b</sup>
1				65	72	75
2				65	62	67
3				62	61	71

a) **87a** (2 mol%), Toluol, Raumtemperatur, MS 5 Å. b) **94a** oder **95a** (5 mol%), MnCl<sub>2</sub> (5 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zugabe Substrat und MS 5 Å und Reaktion bei Raumtemperatur.

Insbesondere die Ergebnisse in der Ringschließenden-Alkin-Metathese (RCAM) waren von großem Interesse. Die Ausgangsverbindungen für einfache Testreaktionen mit verschiedenen Ringgrößen wurden aus den kommerziell erhältlichen Dicarbonsäuredichloriden und dem entsprechenden Alkinol hergestellt. Mit den Substraten **155**, **157** und **159** konnten die monomeren Makrocyclen in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 4). Die Orthogonalität der Katalysatoren für die  $\pi$ -Systeme von Alkinen und Alkenen ist besonders bemerkenswert und konnte auch für die neuen Systeme mit Alkenen in terminaler oder interner Position, unterschiedlichster Substitution und Konjugation zu Carbonyl-Gruppen beobachtet werden. Sogar 1,3-Enine sowie säure- und baselabile 1,4-Enine werden problemlos umgesetzt und illustrieren das Potential der neuen Katalysatoren. Um die Anwendbarkeit von Komplex **87a** in der organischen Synthese zu untersuchen, wurden noch vorhandene Substrate aus bereits früher abgeschlossenen Naturstoff-Totalsynthesen aus der Fürstner-Gruppe mit dem neuen Katalysatorsystem getestet. Neben den sehr guten Ergebnissen für die Cycloalkine **168** und **170** aus den Totalsynthesen von Homoepilachnen und Epothilon C ist besonders das Syntheseintermediat **173** für den Zugang zu *ent*-Amphidinolide V erwähnenswert (Tabelle 4, Eintrag 10). Trotz der hohen Dichte an reaktiven funktionellen Gruppen, wie einem Vinylepoxid, Hydroxyepoxid, Allylether, Silylether, Ester und einem 1,4-Enin, wurde Cycloalkin **174** in guten Ausbeuten erhalten. Ein weiteres interessantes Beispiel stellt die RCAM zu Cycloalkin **176** dar, welches für die Synthese des antibiotischen Naturstoffs Myxovirescin von Bedeutung ist (Tabelle 4, Eintrag 11). Auch in dieser Metathese-Reaktion konnten ein Keton, Ester, Amid, zwei

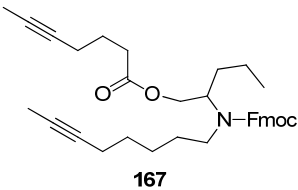
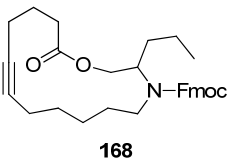
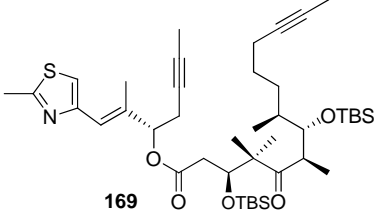
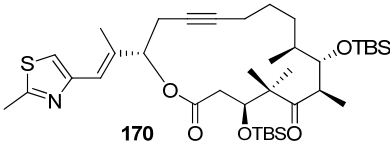
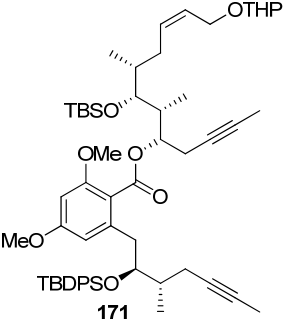
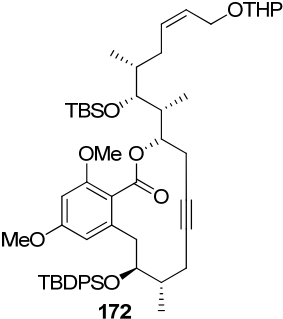
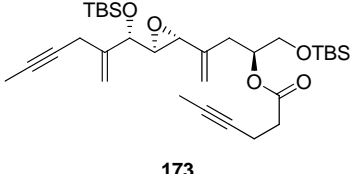
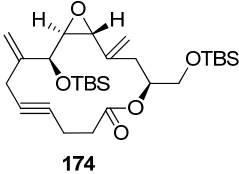
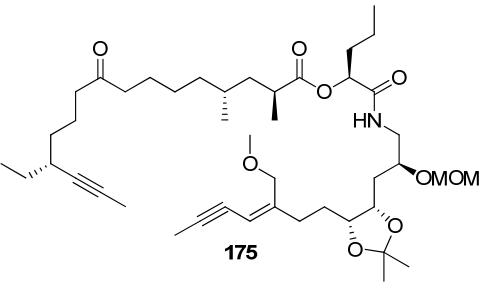
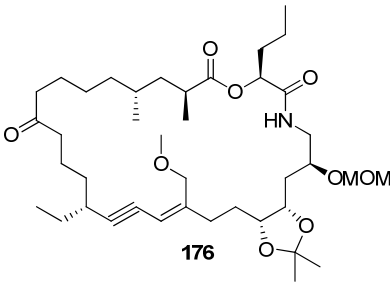
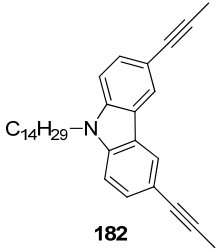
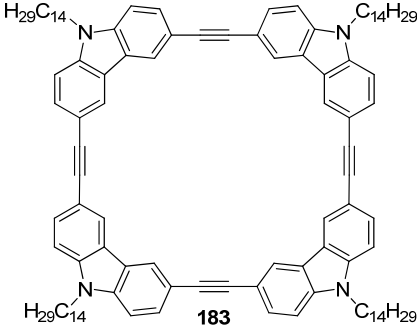
verschiedene Acetale, sieben chirale Zentren und ein 1,3-Enin problemlos toleriert werden. Ein ähnlich anspruchsvolles Substrat für die Synthese des cytotoxischen F-ATPase-Inhibitor Cruentaren A stellt Diin **171** dar (Tabelle 4, Eintrag 9). Diese hoch funktionalisierte Verbindung zeigte unter Verwendung des lewis-aciden Wolfram-Katalysators **4** nur Abspaltung der OTHP-Gruppe. Mit den in dieser Arbeit entwickelten Molybdänkatalysatoren konnte Cycloalkin **172** hingegen in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden.

**Tabelle 4:** RCAM unter Verwendung der Komplexe **87a**, **91b**, **94a** und **95a**.



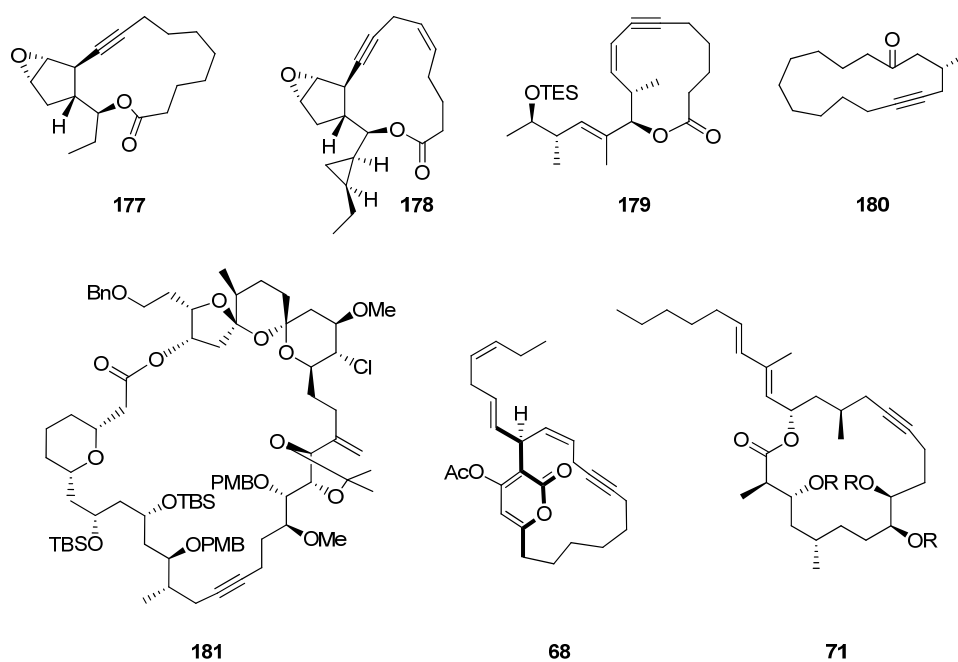
Nr.	Substrat	Produkt	<b>87a</b> <sup>a</sup>	<b>91b</b> <sup>a</sup>	<b>94a</b> <sup>b</sup>	<b>95a</b> <sup>b</sup>
1	 <b>155</b>	 <b>156</b>	91	84	87	83
2	 <b>157</b>	 <b>158</b>	85	92	90	89
3	 <b>159</b>	 <b>160</b>	97	92	94	90
4	 <b>162</b>	 <b>162</b>	85	-	-	-
5	 <b>163</b>	 <b>164</b>	-	81	78	73
6	 <b>165</b>	 <b>166</b>	72	-	-	-



Nr.	Substrat	Produkt	87a <sup>a</sup>	91b <sup>a</sup>	94a <sup>b</sup>	95a <sup>b</sup>
7	 167	 168	90	-	-	-
8	 169	 170	91	-	-	-
9	 171	 172	82 <sup>c</sup>	-	-	-
10	 173	 174	81	-	-	-
11	 175	 176	79	-	-	-
12	 182	 183	82	-	81	81

a) **87a** (2 mol%), Toluol, Raumtemperatur, MS 5 Å. b) **94a** oder **95a** (5 mol%), MnCl<sub>2</sub> (5 mol%), Toluol, 80 °C, 30 min, dann Zugabe Substrat und MS (5 Å) und Reaktion bei Raumtemperatur. c) Bei 80 °C.

Der erfolgreiche Einsatz von Komplex **87a** und **106a** in zeitlich parallel zur vorliegenden Doktorarbeit durchgeführten Totalsynthesen innerhalb der Fürstner-Gruppe bestätigen die exzellenten Eigenschaften der neuen Katalysatoren in der Alkin-Metathese. So konnten bereits die Synthesen der Naturstoffe Ecklonialacton A und B, Hybridalacton, Lactimidomycin, Muscenon, Spirastrellolide F, Neurymenolid A sowie Tulearin C mit Hilfe der neuen Katalysatoren erfolgreich abgeschlossen werden (Abbildung 23).<sup>[100][102][103d][106][111]</sup> Insbesondere das hoch funktionalisierte Cycloalkin **181** aus der Totalsynthese des Spirastrellolides F wurde mit dem neuen Katalysatorsystem in sehr guter Ausbeute erhalten und stellt das derzeit komplexeste Beispiel einer RCAM dar.<sup>[106]</sup> Des Weiteren ist zu betonen, dass neben RCAM-Reaktionen im Milligramm-Maßstab auch bei wesentlich größeren Ansätzen die exzellenten Ergebnisse reproduziert werden konnten.<sup>[103d]</sup>



**Abbildung 23:** Cycloalkine der parallel im Arbeitskreis abgeschlossenen Naturstoffsynthesen unter Verwendung der in der vorliegenden Dissertation entwickelten Katalysatoren **87a** oder **106a**.

In einigen Fällen mit propargylischen Substraten konnten trotz verschiedener Schutzgruppen auf dem Propargylalkohol nur die dimeren Produkte isoliert werden. Hier führte lediglich die Verwendung des mit Dichlormethan aktivierten Cummins-Katalysators **28** zur Bildung der monomeren Makrocyclen, wobei hohe Katalysatorbeladungen und Reaktionstemperaturen von 100 °C erforderlich waren. Allerdings wurde in aktuellen Totalsyntheseprojekten unter

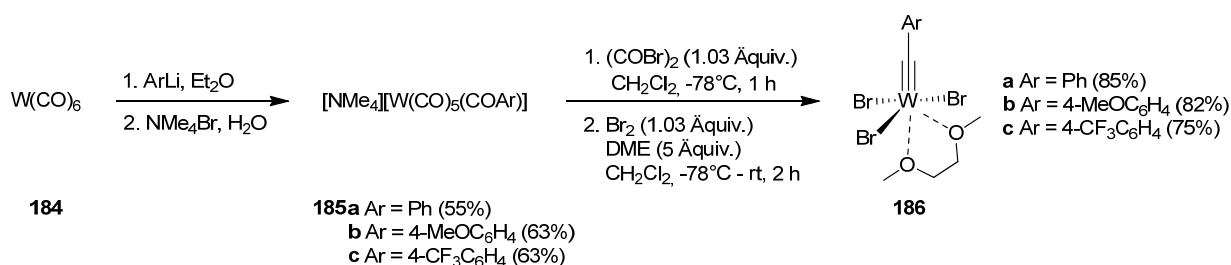
Verwendung von Komplex **91b** beobachtet, dass mit einem freien propargylischen Alkohol die gewünschten Produkte erhalten werden. Diese Ergebnisse sind ein weiterer Beleg dafür, dass von den neuen Katalysatoren auch leicht acide Protonen toleriert werden können.

Des Weiteren wurden die Komplexe **87a**, **94a** und **95a** exemplarisch in der Cyclooligomerisation von Carbazol **182** getestet (Tabelle 4, Eintrag 12). Das bei der Reaktion gebildete Tetramer **183** wurde bereits von Moore und Mitarbeitern durch den Einsatz von maßgeschneiderten Alkin-Endgruppen und dem sehr empfindlichen Alkyldin-Komplex **32** dargestellt und ist im Bereich der Materialwissenschaften von Interesse.<sup>[60]</sup> Mit Hilfe der neuen Molsieb-Methode und der Katalysatoren **87a**, **94a** und **95a** konnte das Tetramer ausgehend von dem wesentlich einfacher zugänglichen Carbazol **182** bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten hergestellt werden.

## 3.2 Neue Wolfram-Alkylidin-Katalysatoren

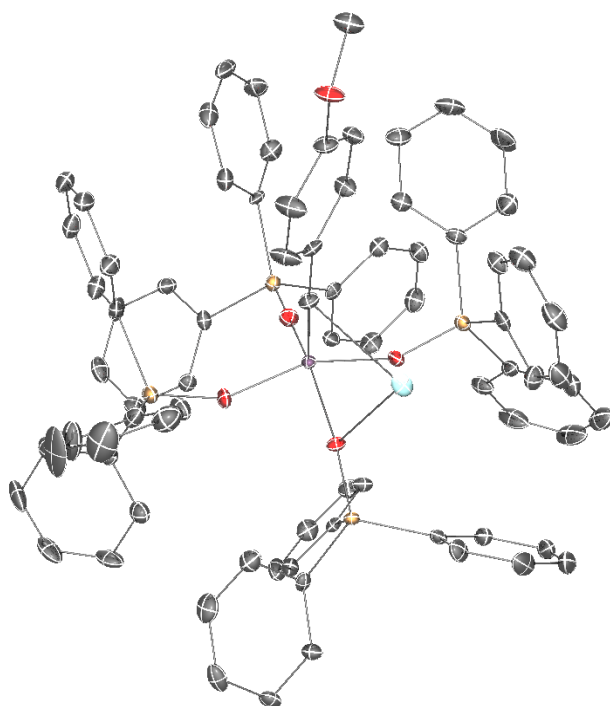
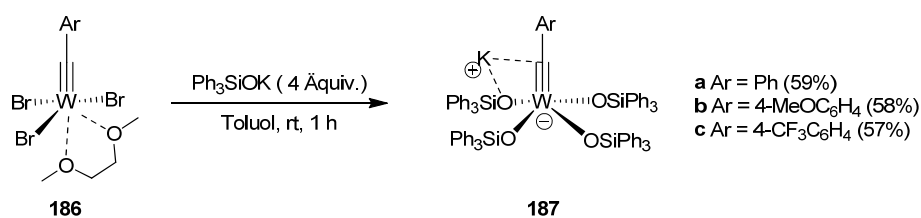
### 3.2.1 Wolfram-Alkylidin-Komplexe mit Triphenylsilyloxy-Liganden

Wegen der außergewöhnlichen Eigenschaften von Molybdän-Alkylidin-Komplexen mit Triphenylsilyloxy-Liganden als Katalysatoren in der Alkin-Metathese war es naheliegend, die entsprechenden Wolfram-Komplexe ebenfalls zu untersuchen. Um die Ausgangsverbindung **186** für die Darstellung der Wolfram-Alkylidin-Katalysatoren zu erhalten, wurde die bereits optimierte Route zu den analogen Molybdän-Komplexen unter Verwendung von Wolframhexacarbonyl (**184**) durchgeführt (Schema 55).<sup>[107]</sup> Sowohl die Fischer-Carbene **185** als auch die Alkylidin-Komplexe **186** konnten in guten Ausbeuten isoliert werden.



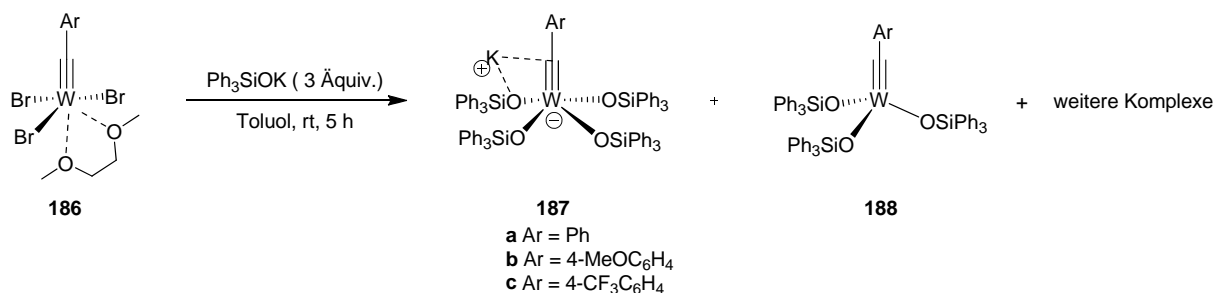
**Schema 55:** Synthese der Alkylidin-Komplexe **186**.

Anschließend wurden die Alkylidin-at-Komplexe **187** durch Reaktion von **186** mit Kaliumtriphenylsilanolat erhalten (Schema 56). Die Kristallstruktur von **187b** zeigt Si-O-W-Bindungswinkel (131.6(3)°, 150.9(3)°, 151.4(3)°, 178.9(4)°) von stark gebeugt bis nahezu linear. Das am stärksten gewinkelte Sauerstoffatom (Si(2)-O(2)-W(1) = 131.6(3)°) hat dabei den kürzesten Bindungsabstand (2.611(5) Å) zum Kaliumkation und den längsten Bindungsabstand (2.002(5) Å) zum Wolframzentrum. Des Weiteren wurde für das Sauerstoffatom mit nahezu linearem Si-O-W-Bindungswinkel (178.9(4)°) die kürzeste Wolfram-Sauerstoff-Bindung (1.929(5) Å) gefunden. Die Wolfram-Alkylidin-Bindungslänge ist mit 1.769(7) Å trotz nahezu identischer W-O-Bindungslängen deutlich größer als in dem analogen Molybdän-Komplex **85a** (1.747(6) Å). Jedoch legt der kürzere Abstand (2.994(7) Å) des Alkylidin-Kohlenstoffs zum Kaliumkation in **187b** im Vergleich zu **85a** (3.052(6) Å) auch eine stärkere Wechselwirkung nahe.



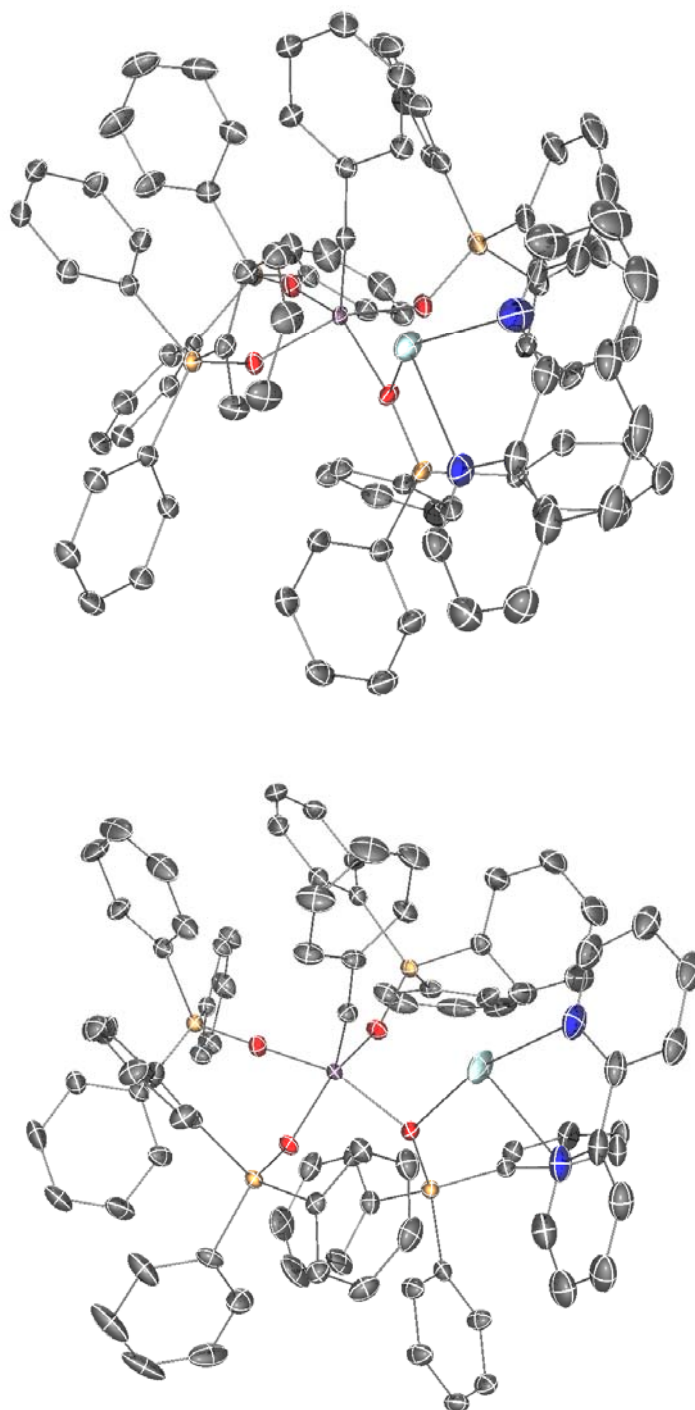
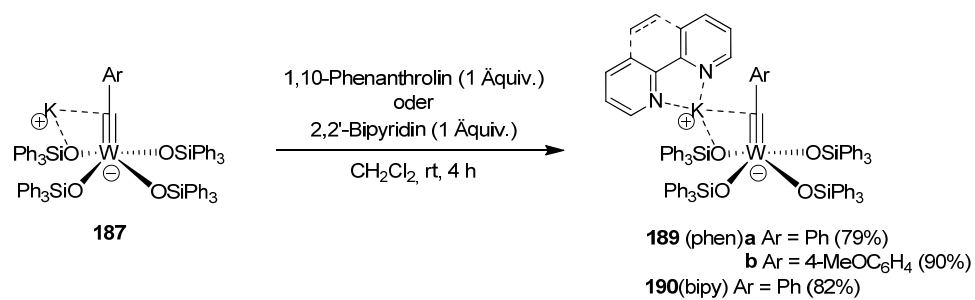
**Schema 56:** Synthese der Alkylidin-at-Komplexe **187** und Kristallstruktur von **187b**.

W\u00e4hrend die Komplexe **187** problemlos hergestellt werden konnten, war die selektive Synthese des Neutral-Komplexes **188** selbst unter sehr langsamer Zugabe von drei \u00c4quivalenten Kaliumtriphenylsilanolat zu einer verd\u00fcnnerten L\u00f6sung von **186** in Toluol nicht m\u00f6glich (Schema 57). In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionsl\u00f6sung wurde unter verschiedensten Reaktionsbedingungen immer ein Gemisch mit bevorzugter Bildung von Komplex **187** beobachtet.



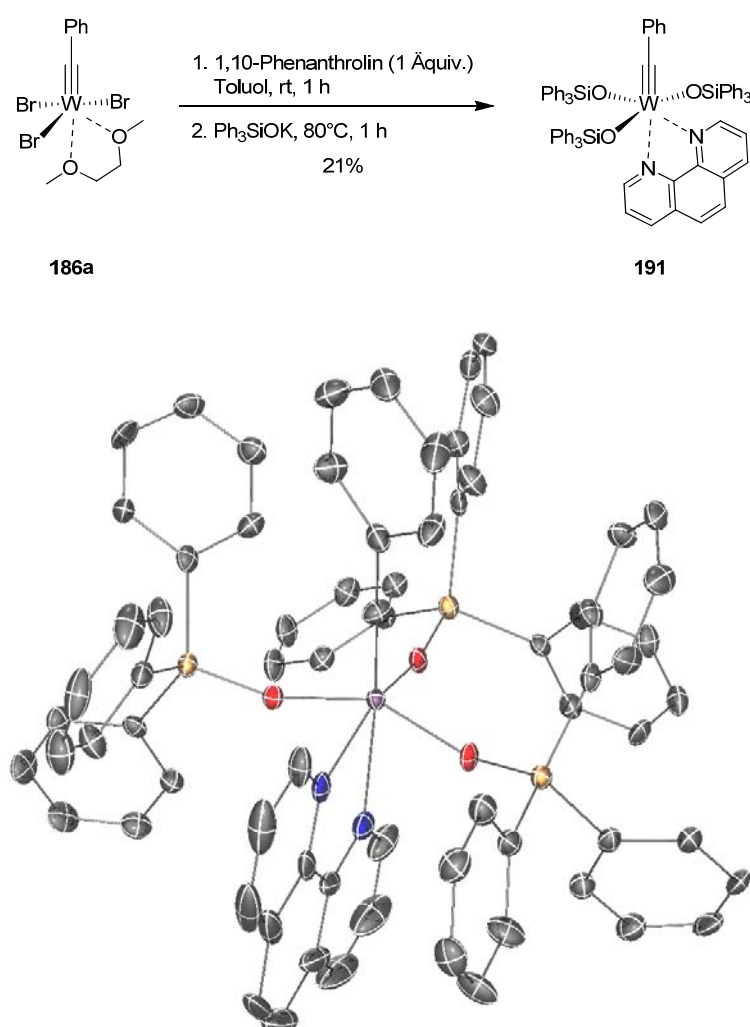
**Schema 57:** Versuche zur Synthese der Alkylidin-Komplexe **188**.

Nach der Synthese von Komplex **187b** sollte dieser nun auf seine Eigenschaften in der Alkin-Metathese untersucht werden. Erste Studien in der Testreaktion von 1-Phenyl-1-propin (**80**) zu Tolan (**2**) zeigten, dass die katalytische Aktivität von **187** bei Raumtemperatur nur sehr gering ist und nach längerer Reaktionszeit die Bildung von Polymeren zu beobachten war. Für eine präparative Nutzung von Komplex **187b** war es notwendig, die Reaktion bei 80 °C durchzuführen. Allerdings konnte auch bei erhöhter Temperatur die Bildung von Polymeren als Nebenprodukt festgestellt werden. Eine mögliche Ursache für die geringe katalytische Aktivität von Komplex **187b** im Vergleich zur analogen Molybdän-Verbindung **87b** liegt vermutlich in der Energiebarriere für die Schaffung einer freien Koordinationsstelle für das Alkin. Im Gegensatz zu Komplex **87b** konnten in den <sup>1</sup>H-NMR-Studien von Komplex **187b** keine Signale des neutralen Komplexes **188b** oder dynamische Effekte in Abhängigkeit der Temperatur nachgewiesen werden. Auch in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **187b** bei 60 °C wurde keine Veränderung der Signale beobachtet. Einen weiteren Beleg für das Unvermögen von Komplex **187**, bei Raumtemperatur eine freie Koordinationsstelle zu schaffen, lieferte die Reaktion mit 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin. Anstatt der neutralen Alkyldin-Komplexe **191** mit zweifacher Koordination des bidentaten Stickstoff-Liganden an das Wolframzentrum wurden die Komplexe **189** und **190** in guten Ausbeuten isoliert (Schema 58). Während in der gleichen Reaktion mit Molybdän-Alkyldin-Komplex **87** Kaliumtriphenylsilanolat durch den bidentaten Stickstoff-Liganden verdrängt wurde, findet bei Verwendung von Komplex **187** lediglich eine Koordination an das Kaliumkation statt. Interessanterweise ist die Kristallstruktur von **189a** mit variablen W-O-Si-Winkeln und einer Wolfram-Alkyldin-Bindung von 1.758(2) Å sehr ähnlich zu der von **85a** (1.747(6)/1.756(5) Å). Durch die Koordination des Kaliumkations an 1,10-Phenanthrolin wird dessen Wechselwirkung mit der Alkyldin-Bindung im Vergleich zu **187b** verringert, welches sich durch eine kürzere Wolfram-Alkyldin-Bindung (**189a** = 1.758(2) Å, **187b** = 1.769(7) Å) und einen größeren Abstand (**189a** = 3.315(2) Å, **187b** = 3.052(6) Å) des Alkyldin-Kohlenstoffs zum Kaliumkation ausdrückt. Weitere Versuche, eine Triphenylsilyloxy-Liganden durch erhöhte Temperatur oder Reaktion mit TMSCl abzulösen und Komplex **191** zu isolieren, verliefen nicht erfolgreich.



**Schema 58:** Synthese von **189** und **190** und Kristallstrukturen von **189a** und **190**.

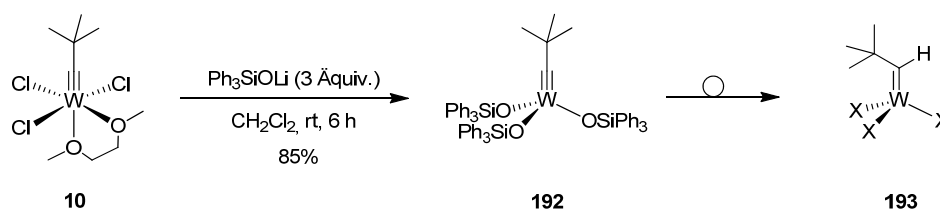
Eine alternative Strategie für die Synthese von Komplex **191** bestand darin, den bidentaten Stickstoff-Liganden zuerst an Komplex **186a** zu koordinieren und erst anschließend die Triphenylsilyloxy-Liganden einzuführen (Schema 59). Dazu wurde Komplex **186a** in Toluol mit 1,10-Phenanthrolin umgesetzt; nach Reaktion mit Kaliumtriphenylsilanolat bei 80 °C konnte Komplex **191** erhalten werden. Ein direkter Vergleich der Kristallstruktur von **191** mit der von **94a** zeigt, dass mit einer deutlichen Verringerung des Winkels der C(1)-W(1)-N(1)-Bindung auf 168.7(2)° und ungleichen Bindungslängen des Wolframzentrums zu den Stickstoffatomen des 1,10-Phenanthrolins (2.240(4) Å, 2.398(4) Å) eine sehr ähnliche Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie vorliegt. Die Wolfram-Alkyldin-Bindung ist mit 1.790(5) Å jedoch deutlich länger als in Komplex **94a** (1.761(3) Å). Die Ausbeute an **191** war sehr gering und Versuche, das 1,10-Phenanthrolin mit Metallsalzen wie ZnCl<sub>2</sub> abzulösen, waren wenig erfolgreich.



**Schema 59:** Synthese und Kristallstruktur von Alkyldin-Komplex **191**.

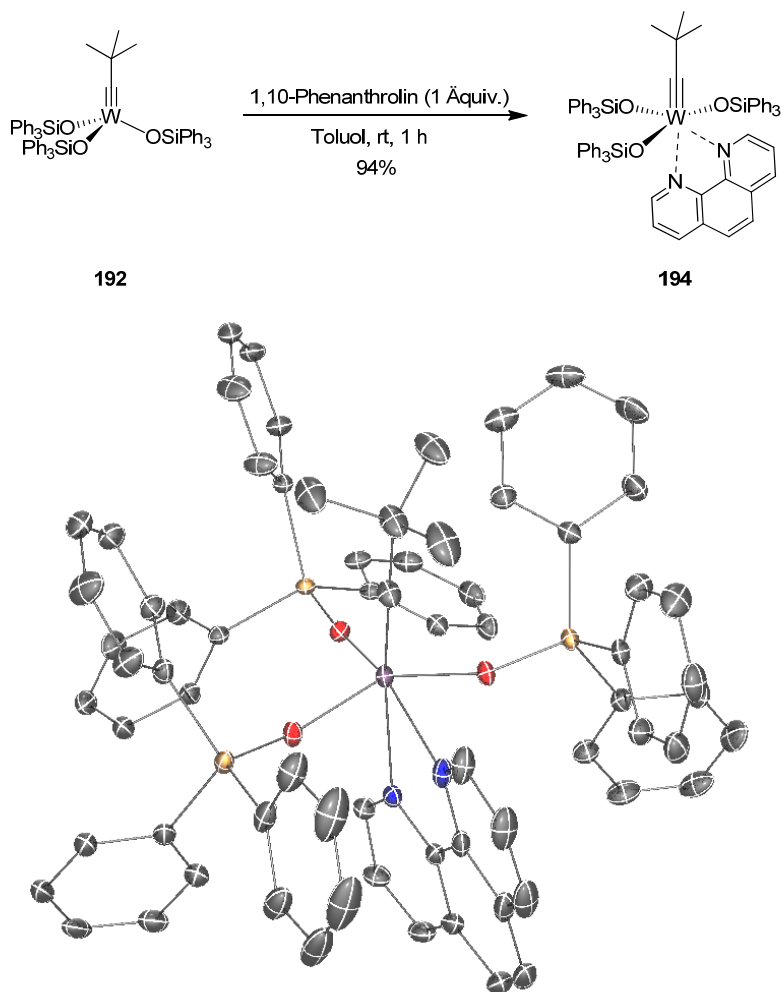


Um den neutralen Alkyldin-Komplex genauer zu untersuchen, wurde versucht, diesen über die klassische Syntheseroute von Schrock herzustellen (Schema 3).<sup>[28]</sup> Obwohl diese Synthesesequenz bereits detailliert auf großem Maßstab beschrieben wurde, ist die Durchführung sehr aufwändig und bedarf einiger Expertise. Besonders die Zersetzungsempfindlichkeit von Komplex **7** und die schwierige Destillation von Komplex **9** können Probleme bei der Herstellung von Komplex **10** bereiten. Nach Reaktion von Komplex **10** mit Lithiumtriphenylsilanolat in Dichlormethan konnte Komplex **192** als gelber Feststoff erhalten werden (Schema 60). Allerdings wurde in den NMR-Spektren von **192** schnell deutlich, dass sich dieser sowohl in Lösung als auch im festen Zustand langsam in einen Alkylden-Komplex **193** umlagert. Dies wird im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ersichtlich an dem Singulett bei  $\delta = 9.83$  ppm und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum an dem Alkylden-Kohlenstoffsignal bei  $\delta = 296.2$  ppm, welche beide in einem typischen Bereich für Alkyldene liegen. Das Alkyldin-Kohlenstoffsignal von **192** hingegen befindet sich mit  $\delta = 276.4$  ppm bei deutlich höherem Feld. Bereits nach einem Tag lagen die Komplexe **192** und **193** in einem Verhältnis von ca. 3 : 1 vor. Das Alkylden-Proton wird bei dieser Umlagerung vermutlich aus einer C-H-Aktivierung einer der Phenylringe gewonnen. Die genaue Struktur von **193** konnte bisher allerdings noch nicht ermittelt werden.



**Schema 60:** Synthese von Alkyldin-Komplex **192**.

Durch Stabilisierung von Komplex **192** mit 1,10-Phenanthrolin konnte diese Umlagerung unterdrückt und der lagerfähige Komplex **194** erhalten werden (Schema 61). Auch von Komplex **194** ließen sich Einkristalle herstellen, welche sich für eine Kristallstrukturanalyse eignen. Neben der Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie ( $C(13)-W(1)-N(1) = 169.90(6)^\circ$ ,  $W(1)-N(2) = 2.2467(12)$  Å,  $W(1)-N(1) = 2.4157(12)$  Å) wurde wieder eine verlängerte Wolfram-Alkyldin-Bindung von  $1.7821(14)$  Å gefunden. In dem sehr ähnlichen Molybdän-Komplex **123** mit Ethyl-substituiertem Alkyldin liegt eine deutlich kürzere Bindung von  $1.757(2)$  Å vor.



**Schema 61:** Synthese und Kristallstruktur von Komplex **194**.

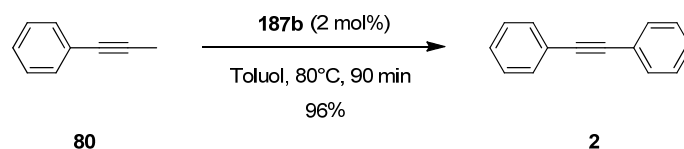
Zudem konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, dass der Phenanthrolin-Ligand von **194** mit  $\text{ZnCl}_2$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 1 h vollständig abgelöst wird (Schema 62). Jedoch wurde auch hier nach vollständigem Umsatz NMR-spektroskopisch ein Verhältnis der Komplexe **192** und **193** von ca. 4 : 1 beobachtet.



**Schema 62:** Aktivierung von Komplex **194** mit  $\text{ZnCl}_2$  bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .



erklärt werden, dass der vierte Silyloxy-Ligand zum einen das Zentrum nach erfolgter Metallacyclobutadienbildung vor weiterer Insertion von Alkinen abschirmt; zum anderen wird durch Erhöhung der Elektronendichte am Wolframzentrum die Cycloreversion begünstigt.



**Schema 65:** Homodimerisierung von **80** zu **2** unter Verwendung von Komplex **187b**.

Auf Grund der notwendigen Reaktionstemperatur von 80 °C konnte zur Durchführung der Alkin-Metathese mit **187b** auf den Zusatz von Molsieb verzichtet und auch in den Versuchen zur RCAM die Produkte in guten Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 5). Wenn hingegen in der Homodimerisierung von **80** zu **2** mit at-Komplex **187b** Molsieb (5 Å) als Additiv zugegeben wurde, konnte innerhalb von 10 Minuten vollständiger Umsatz beobachtet und das Polymer anschließend in 85% Ausbeute isoliert werden.

**Tabelle 5:** RCAM unter Verwendung von Komplex **187b** (5 mol%) in Toluol bei 80 °C ohne Zusatz von MS (5Å).

Eintrag	Substrat	Produkt	<b>187b</b>
1	 <b>155</b>	 <b>156</b>	75
2	 <b>157</b>	 <b>158</b>	86
3	 <b>159</b>	 <b>160</b>	79

Nach dem erfolgreichen Einsatz von **187b** in der Alkin-Metathese wurden als nächstes die Eigenschaften von **192** in der Polymerisation von **80** genauer untersucht. Dazu wurde die Polymerisationsreaktion von **80** zu **195** mit unterschiedlichen Konzentrationen, Temperaturen und Katalysatorbeladungen durchgeführt. Die Molekulargewichte der Polymere **195** konnten mittels GPC-Messungen in Bezug zu Polystyrol als Standard bestimmt werden (Tabelle 6), wobei sehr variable Molekulargewichtsmittel zwischen 124000 g/mol und 489000 g/mol festgestellt wurden. Während mit höherer Katalysatorbeladung, wie erwartet, die Molekulargewichtsmittel abnehmen, konnte für verschiedene Reaktionstemperaturen oder -konzentrationen kein eindeutiger Trend beobachtet werden. Die Molekulargewichtsverteilung war unter allen getesteten Bedingungen relativ breit und führte zu einem hohen Polydispersitätsindex (PDI) der Polymere.

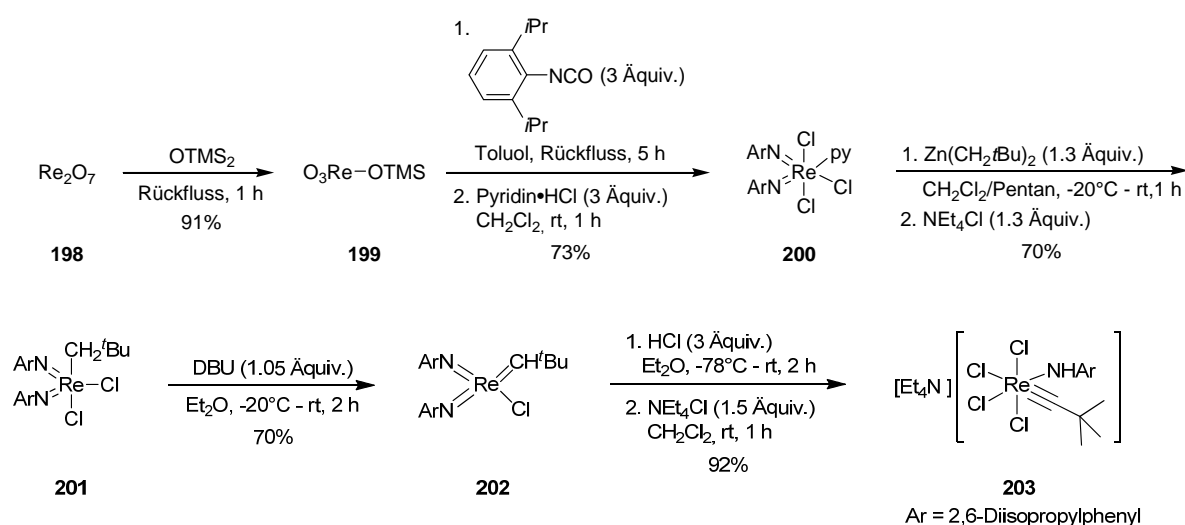
**Tabelle 6:** Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Molekulargewichtsverteilung der Polymere **195** relativ zu Polystyrol. Die Polymerisation von 1-Phenyl-1-propin (**80**) zu **195** mit **192** wurde in allen Versuchen in Toluol durchgeführt.

Nr.	Katalysatorbeladung [mol%]	Temperatur [°C]	Konzentration [mol/L]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>
<b>1</b>	1	rt	0.2	266482	99047	2.690
<b>2</b>	1	rt	0.5	489627	194526	2.517
<b>3</b>	1	rt	1	352229	137108	2.568
<b>4</b>	1	rt	2	219386	101829	2.154
<b>5</b>	2	rt	0.5	153755	93638	1.642
<b>6</b>	5	rt	0.5	124005	78663	1.576
<b>7</b>	1	50	0.2	318583	175675	1.813
<b>8</b>	1	80	0.2	185917	86228	2.156

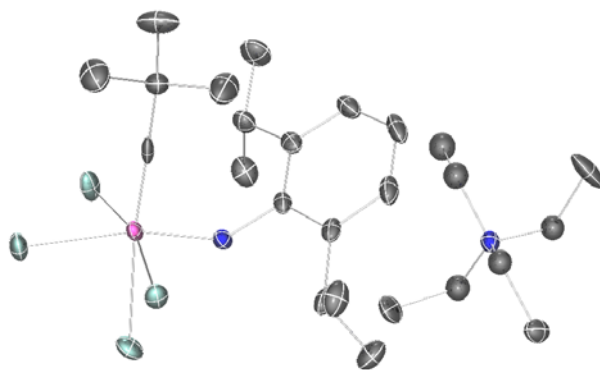
### 3.3 Rhenium-Alkylidin-Katalysatoren in der Alkin-Metathese

Nach den interessanten Ergebnissen unter Verwendung von Triphenylsilyloxy-Liganden in der Molybdän- und Wolfram-katalysierten Alkin-Metathese sollte untersucht werden, ob Rhenium-Katalysatoren mit Triphenylsilyloxy-Liganden ebenfalls verbesserte katalytische Eigenschaften aufweisen. Die Synthese von Rheniumkatalysatoren für die Alkin-Metathese wurde erstmalig 1991 von Schrock und Mitarbeitern berichtet.<sup>[23a]</sup> Ausgehend von Rheniumoxid (**198**) können Monoimido-Alkylidin-Komplexe **6** mit fluorierten Alkoxy-Liganden in sieben Stufen dargestellt und für die Alkin-Metathese eingesetzt werden.<sup>[119][120]</sup> Allerdings können die Alkine bei diesen Katalysatoren von zwei unterschiedlichen Seiten (C/O/O oder C/N/O) an das Metallzentrum koordinieren, wobei nur eines der beiden möglichen Metallacyclobutadiene zu einer produktiven Metathese führt. Es sollte geprüft werden, ob durch sterisch anspruchsvolle Liganden wie Triphenylsilanol der produktive Mechanismus jedoch begünstigt werden kann.

Für die Synthese der Ausgangsverbindung **203** wurde zuerst das dimere Rheniumoxid (**198**) durch Reaktion mit Hexamethyldisiloxan zu Trimethylsilylperrhenat (**199**) gespalten (Schema 66).<sup>[119a]</sup> Dieser wurde in der folgenden Stufe nacheinander mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat und Pyridinium-Hydrochlorid umgesetzt und Komplex **200** in guten Ausbeuten isoliert.<sup>[120]</sup> Anschließend Substitution mit Neopentylzink führte zur Bildung von Komplex **201**, welcher durch Reaktion mit DBU weiter zu Komplex **202** umgesetzt werden konnte. Nach Reaktion von Komplex **202** mit HCl bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und Kationenaustausch mit Tetraethylammoniumchlorid wurde Komplex **203** als Ausgangsverbindung für weitere Rhenium-Alkylidin-Katalysatoren in guten Ausbeuten hergestellt.<sup>[23a]</sup>

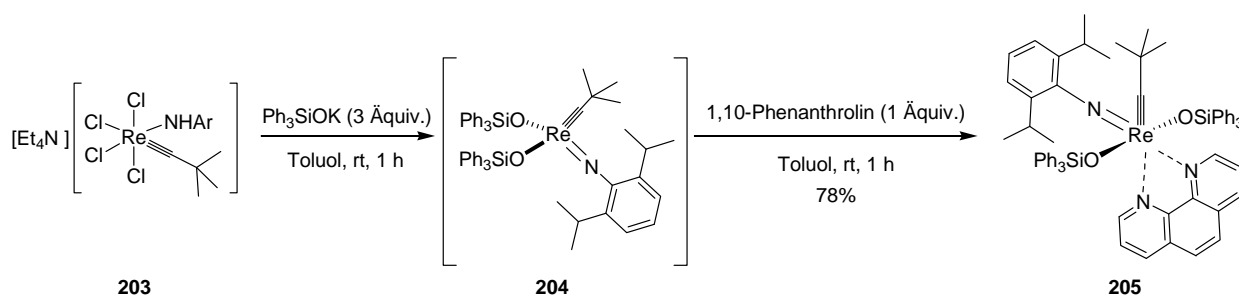


**Schema 66:** Synthese des Rhenium-Alkylidin-Komplexes **203**.

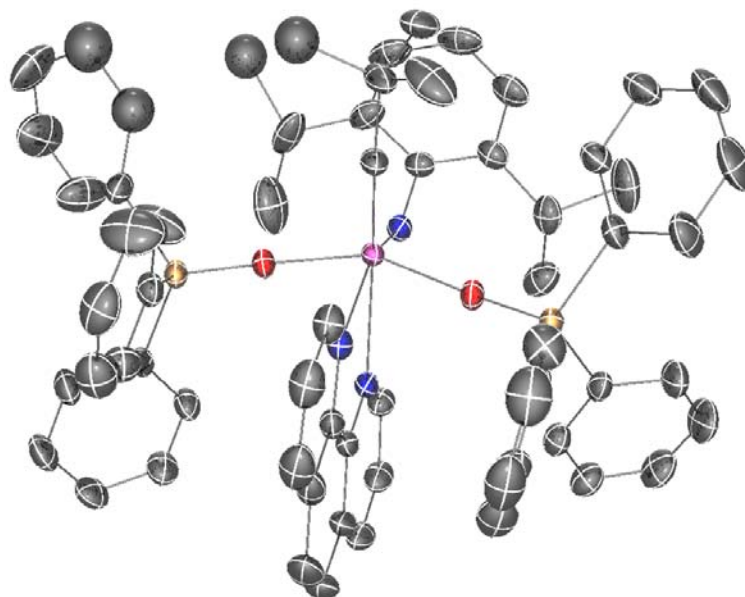


**Abbildung 24:** Kristallstruktur von Komplex **203**.

Nach erfolgreicher Synthese der benötigten Ausgangsverbindung wurde Komplex **203** mit drei Äquivalenten Kaliumtriphenylsilanolat in Toluol zur Reaktion gebracht, wobei ein Äquivalent für die Deprotonierung des Amido-Liganden notwendig ist (Schema 67). Trotz zahlreicher Versuche konnte Komplex **204** nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Durch Zugabe von 1,10-Phenanthrolin zu der Reaktionsmischung wurde jedoch Komplex **205** in guten Ausbeuten erhalten. Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung von Komplex **205** in Dichlormethan konnten Einkristalle gewonnen werden. In der Kristallstruktur von **205** wurde mit einem Si(1)-O(1)-Re(1)-Bindungswinkel von  $171.85(6)^\circ$  und Re-N-Bindungslängen zum 1,10-Phenanthrolin-Liganden von  $2.3265(12)$  Å und  $2.3819(11)$  Å erneut eine Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie beobachtet (Abbildung 25). Durch den *trans*-Einfluss des Imido-Liganden wird für die äquatoriale Re(1)-N(3)-Bindung ein vergrößerter Bindungsabstand gefunden. Die Si-O-Re-Bindungswinkel sind mit  $170.43(7)^\circ$  und  $159.33(7)^\circ$  wie bereits in den Molybdän- und Wolfram-Komplexen sehr unterschiedlich. Die Rhenium-Alkylidid-Bindungslänge ist mit  $1.7396(14)$  Å hingegen kürzer als in dem vergleichbaren Molybdän-Komplex **123** ( $1.757(2)$  Å).

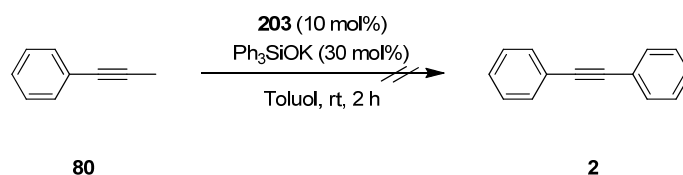


**Schema 67:** Synthese von Komplex **205**.



**Abbildung 25:** Kristallstruktur von Komplex **205**.

In den Versuchen den Phenanthrolin-Liganden durch Reaktion mit Metallsalzen wieder abzulösen, wurde hingegen ausschließlich Zersetzung von Komplex **205** beobachtet. Allerdings zeigten auch die Versuche der Homodimerisierung von **80** zu **2** mit *in situ* generiertem Komplex **204** keinen Umsatz (Schema 68).



**Schema 68:** Versuche zur Homodimerisierung von **80** zu **2** unter Verwendung von Komplex **203** (10 mol%) und  $\text{Ph}_3\text{SiOK}$  (30 mol%).

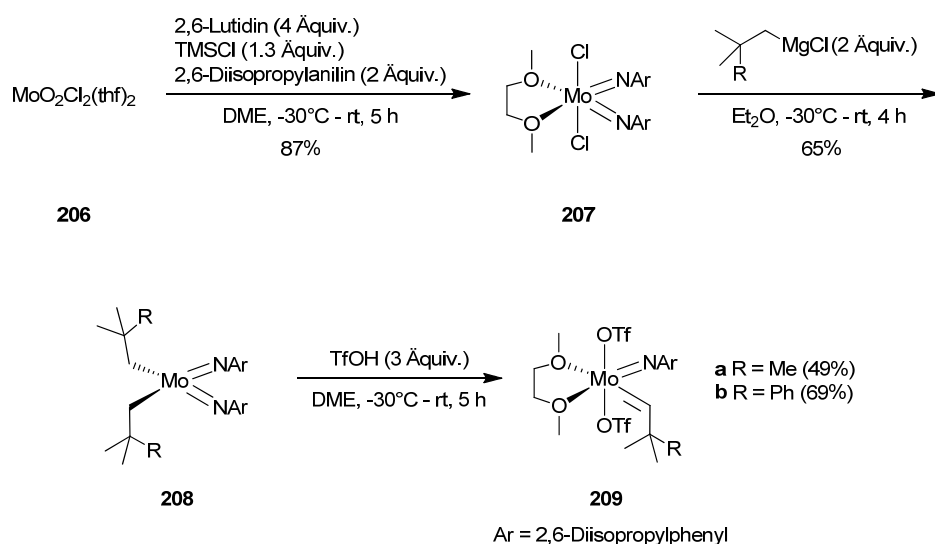
Somit konnte in den untersuchten Rhenium-Alkylidin-Komplexen mit Triphenylsilyloxy-Liganden keine katalytische Aktivität für die Alkin-Metathese festgestellt werden. Jedoch wurde auch in den Experimenten von **203** und dem Kaliumsalz von Hexafluor-*tert*-butanol in Gegenwart von **80** keine Alkin-Metathese beobachtet, obwohl der zu erwartende, *in situ* gebildete Komplex **204** laut Berichten von Schrock und Mitarbeitern aktiv sein sollte. Weitere Rhenium-Alkylidin-Komplexe mit zusätzlichem Alkyliden-Liganden wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.<sup>[23b]</sup> Diese Komplexe wurden bereits auf Silica immobilisiert und zeigten hohe katalytische Aktivität, so dass entsprechende Komplexe mit Silyloxy-Liganden sehr vielversprechend sein könnten.



### 3.4 Benutzerfreundliche Schrock-Katalysatoren für die Alken-Metathese

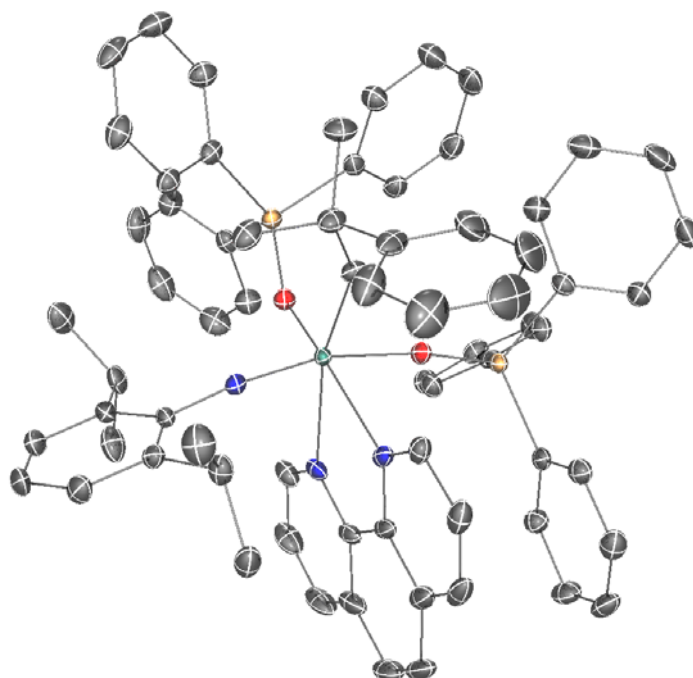
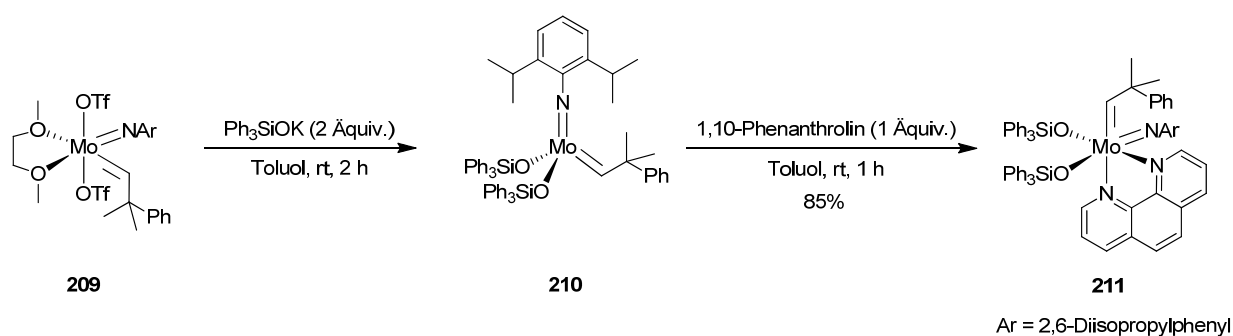
#### 3.4.1 Stabilisierung von Molybdän-Alkyliden-Komplexen

Nachdem es gelungen war, hoch sensible Alkyliden-Komplexe durch Stabilisierung mit bidentaten Stickstoff-Liganden ohne besondere Vorkehrungen an der Luft lagerungsfähig zu machen, sollte nun überprüft werden, ob auch Alkyliden-Komplexe des Molybdäns auf diese Weise stabilisiert werden können.<sup>[24][98][121][122][123][124][125]</sup> Des Weiteren sollten die Eigenschaften von Komplexen mit Triphenylsilyloxy-Liganden in der Alken-Metathese untersucht werden. Für die Synthese der Alkyliden-Katalysatoren wurde Komplex **209** als Ausgangsverbindung nach der Vorschrift von Schrock in drei Stufen dargestellt (Schema 69).<sup>[1]</sup> Dazu wurde zuerst Verbindung **206** in 1,2-Dimethoxyethan mit 2,6-Diisopropylanilin in Gegenwart von 2,6-Lutidin und TMSCl zu Komplex **207** umgesetzt. Anschließend wurde **207** mit Neopentylmagnesiumchlorid zur Reaktion gebracht und **208** in guten Ausbeuten erhalten. Schließlich konnte daraus Komplex **209** durch Reaktion von **208** mit Trifluormethansäure in 1,2-Dimethoxyethan in moderaten Ausbeuten dargestellt werden. Die letzte Stufe der Synthesesequenz kann als Schlüsselschritt angesehen werden, da die Reaktionsführung sehr aufwändig ist und das Rohprodukt mehrmals aus Diethylether umkristallisiert werden muss.



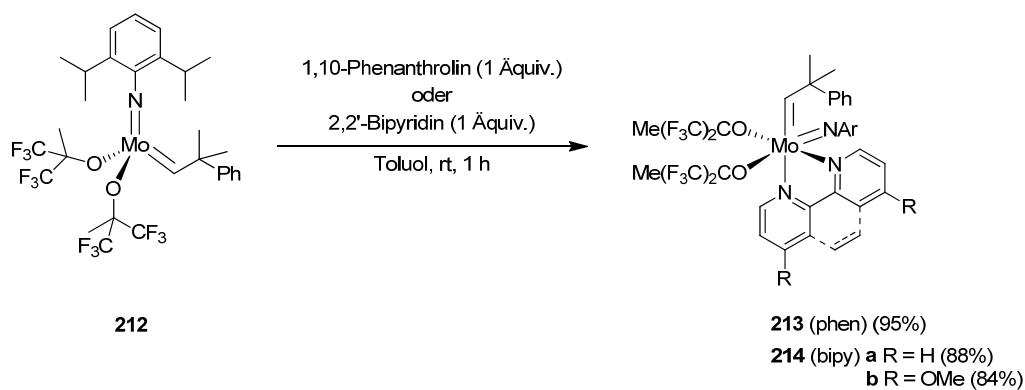
**Schema 69:** Synthese von Alkyliden-Komplex **209**.

Ausgehend von Komplex **209** konnte durch Reaktion mit Kaliumtriphenylsilanolat der Katalysator **210** für die Alken-Metathese erhalten werden (Schema 70). In ersten Testreaktionen von **196** zu **197** zeigte sich jedoch, dass der klassische Katalysator **212** mit Hexafluoro-*tert*-butoxid-Liganden im Vergleich zu Komplex **210** deutlich aktiver ist. Die höhere Aktivität in der Alken-Metathese von Molybdän-Alkyliden-Komplexen mit fluorierten Alkoxiden gegenüber solchen mit Silanolaten wurde bereits von Schrock und Mitarbeitern berichtet und steht in Übereinstimmung mit den von uns erhaltenen Ergebnissen.<sup>[126]</sup> Nach Komplexierung von **210** mit 1,10-Phenanthrolin konnte Komplex **211** in guten Ausbeuten erhalten werden. Erste Untersuchungen zeigten, dass auch die Molybdän-Alkyliden-Komplexe durch Stabilisierung mit bidentaten Stickstoff-Liganden wie 1,10-Phenanthrolin an Luft gelagert werden können.<sup>[127]</sup>



**Schema 70:** Synthese und Kristallstruktur von Alkyliden-Komplex **211** mit Triphenylsilyloxy-Liganden.

Im Anschluß sollte nun überprüft werden, ob eine Komplexierung des klassischen Schrock-Katalysators **212** mit 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin möglich ist und die gebildeten Komplexe stabil genug sind, um an der Luft gelagert zu werden.<sup>[128]</sup> Für die Synthese wurde Komplex **212** in Toluol mit den entsprechenden bidentaten Liganden umgesetzt und die Komplexe **213** und **214** in sehr guten Ausbeuten erhalten (Schema 71). Die Kristallstruktur von Komplex **214a** wies eine verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie am Molybdänzentrum auf (Abbildung 26). Der Bindungswinkel des Imido-Liganden (N3-Mo1-O2 = 167.04(4)°) und des *trans*-ständigen Hexafluoro-*tert*-butoxid-Liganden, sowie der Winkel zwischen dem Alkyliden-Kohlenstoff (C19-Mo1-N2 = 167.02(4)°) und dem *trans*-ständigen Stickstoff des Bipyridins weichen stark von 180° ab. Zudem wird die verzerrte Geometrie durch die unterschiedlichen Bindungslängen des Molybdänzentrums zu den beiden Stickstoffatomen des 2,2'-Bipyridins deutlich. Während die Mo1-N1-Bindungslänge bei 2.2462(10) Å liegt, ist der Mo1-N2-Bindungsabstand (2.3503(11) Å) wesentlich größer und spiegelt den *trans*-Einfluss der Alkyliden-Einheit wider.<sup>[129]</sup> Weiter konnte eine Molybdän-Alkyliden-Bindungslänge (1.9361(12) Å) im normalen Bereich sowie eine zu erwartende *syn*-Ausrichtung des Neopentylidens zum Imido-Liganden festgestellt werden. Die erhaltenen Kristallstrukturen von Komplex **211**, **213** und **214b** weisen jeweils eine verzerrte oktaedrische Geometrie, ungleiche Bindungsabstände des Molybdänzentrums zu den Stickstoffatomen des bidentaten Liganden und eine *syn*-Orientierung der Alkyliden-Einheit zum Imido-Liganden auf. Im Gegensatz zu den bekannten Addukten von Schrock-Alkyliden-Komplexen mit monodentaten Donoren (Ether, Phosphin, Pyridin, Quinuclidin) wurde in den NMR-Spektren der Komplexe **213** und **214** keine partielle Abdissoziation des Liganden in Lösung beobachtet.<sup>[130]</sup>



**Schema 71:** Synthese der luftstabilen Alkyliden-Komplexe **213** und **214**.

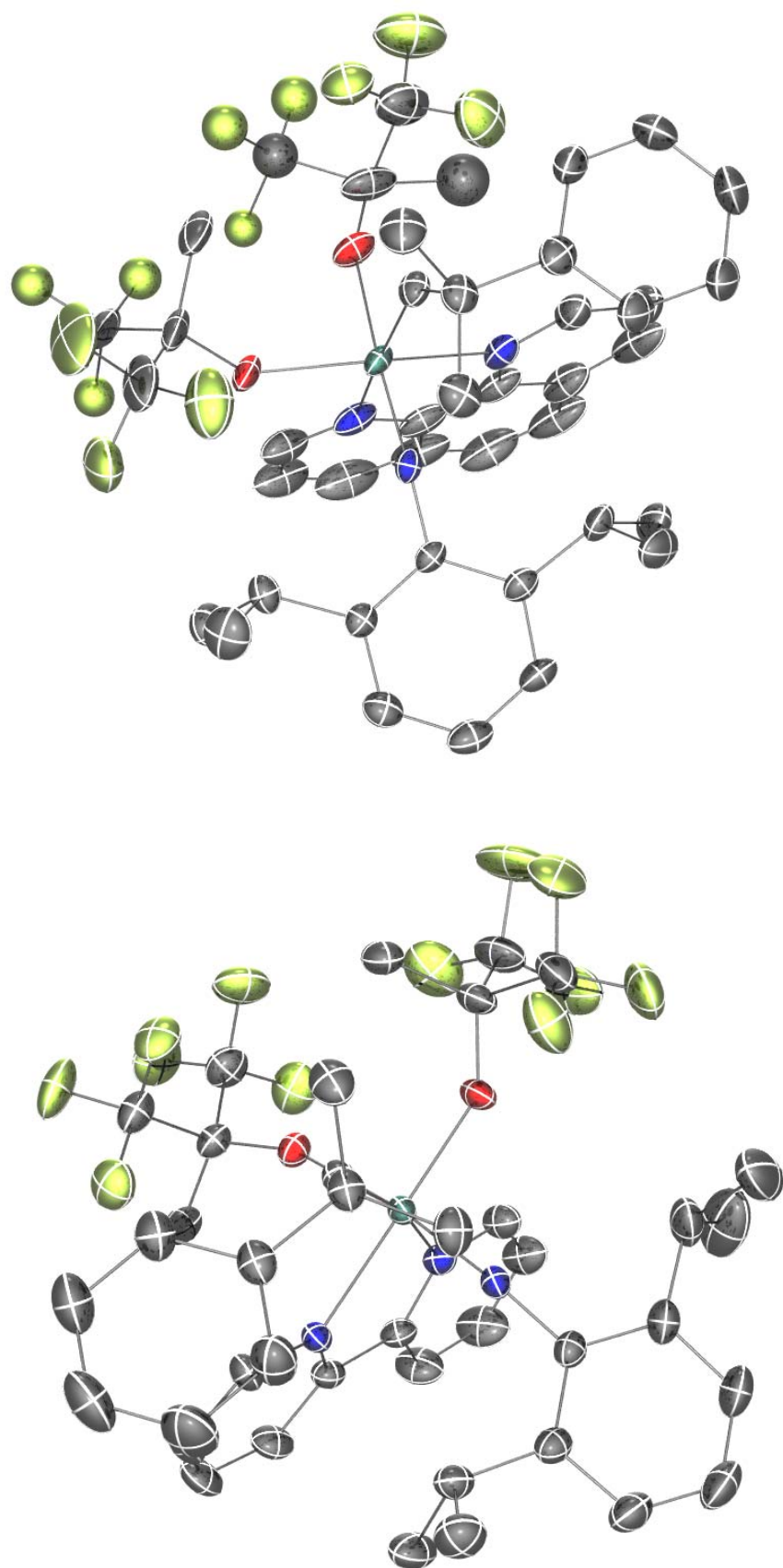
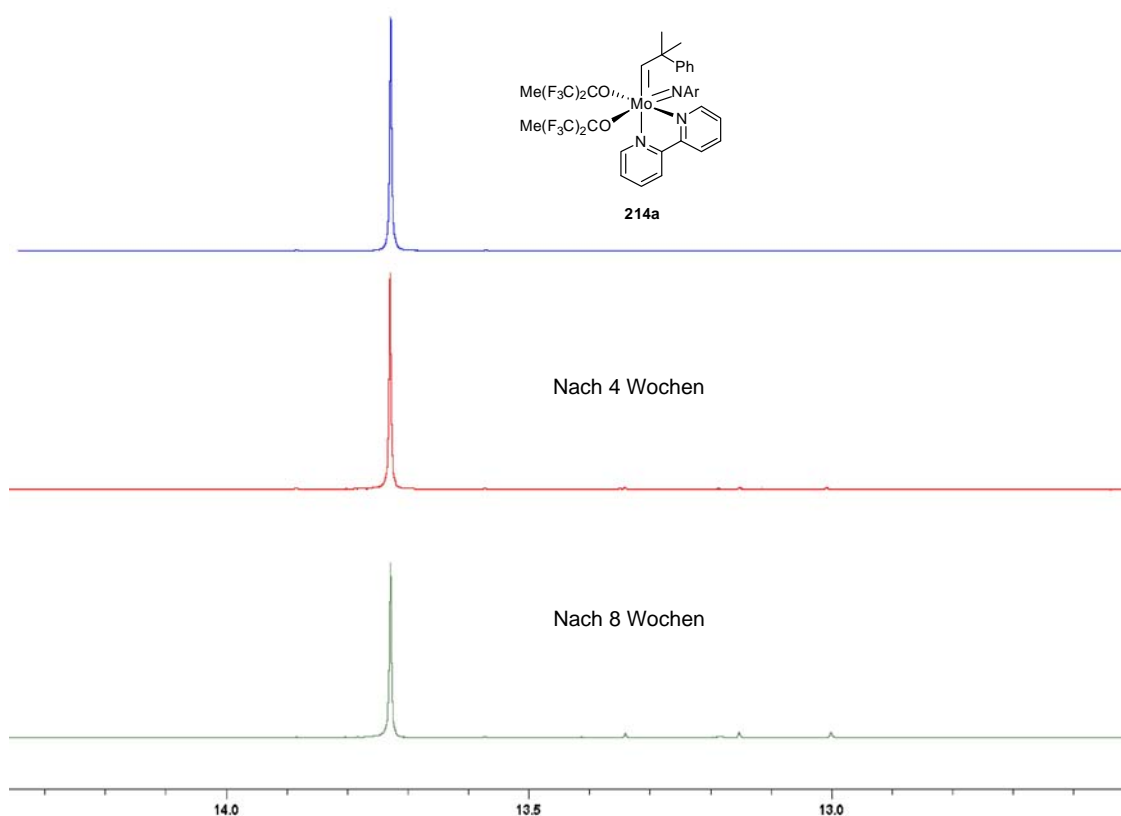


Abbildung 26: Kristallstrukturen von Komplexe **213** und **214a**.

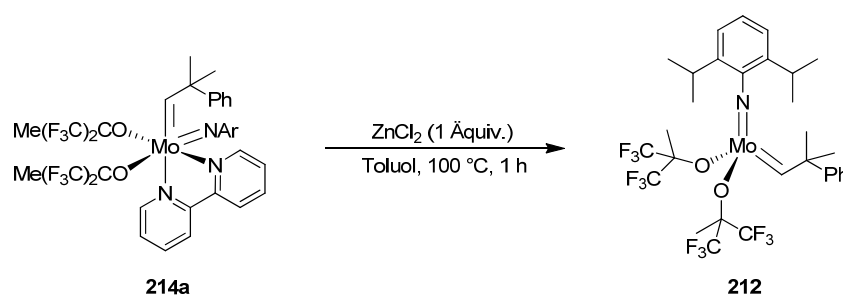
Erste Studien zeigten, dass die Komplexe **213** und **214** ebenfalls eine erhöhte Stabilität aufweisen.<sup>[127]</sup> Für eine genauere Untersuchung wurden die Proben über längere Zeit an der Luft gelagert und in regelmäßigen Zeitabständen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen. Vor allem anhand der charakteristischen Signale der Alkyliden-Protonen bei  $\delta = 13.88$  ppm für **213** und  $\delta = 13.74$  ppm für **214a** ließ sich die Unversehrtheit der Komplexe gut überprüfen. Allerdings wurde im Gegensatz zu den Ergebnissen der stabilisierten Alkylidin-Komplexe festgestellt, dass 2,2'-Bipyridin Komplex **212** im Vergleich zu 1,10-Phenanthrolin wesentlich effizienter stabilisiert. Ein Grund dafür könnte eine bessere Abschirmung durch die leichte Verdrehung der beiden Pyridinringe zueinander sein. Während für Komplex **213** bereits nach acht Wochen über 50% Zersetzung nachgewiesen wurde, war für Komplex **214a** noch über 95% des Ausgangsmaterials intakt (Abbildung 27).



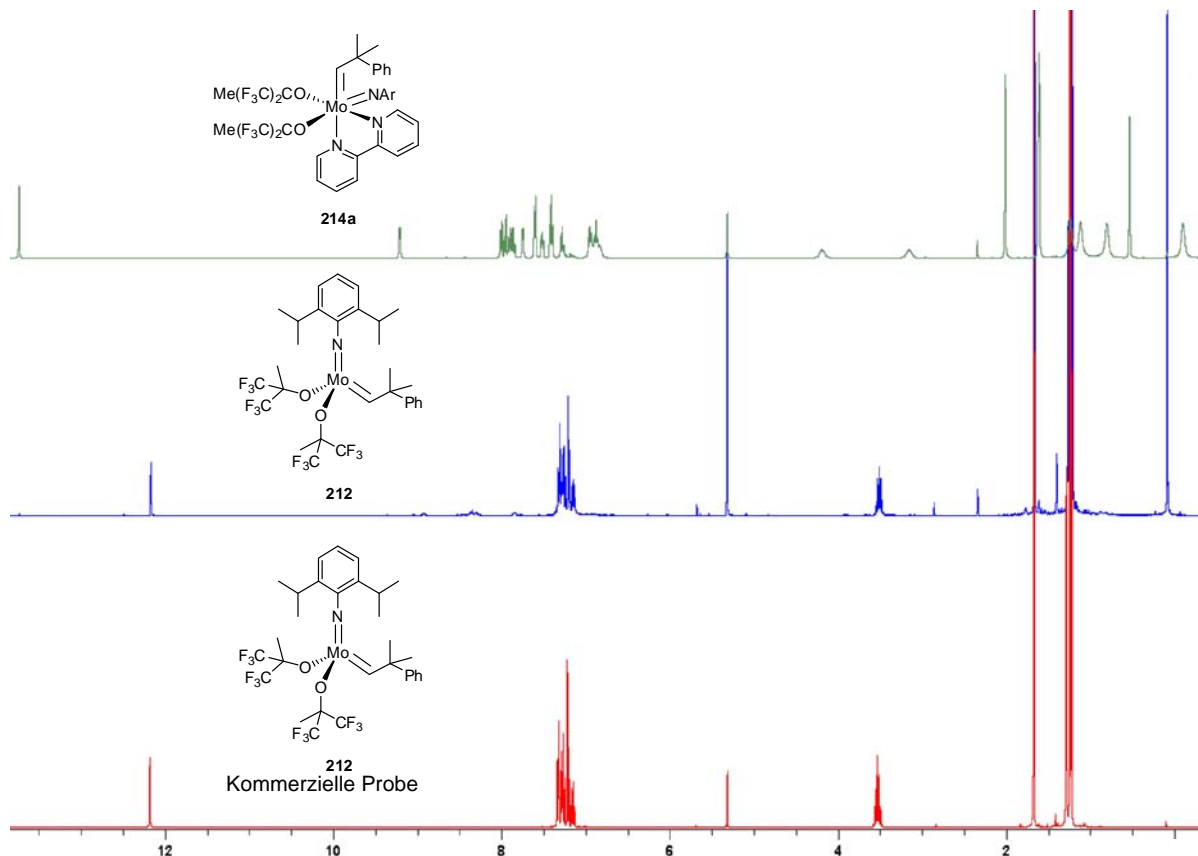
**Abbildung 27:** <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung zur Stabilität von Komplex **214a** an der Luft.

Jedoch zeigten die Komplexe **213** und **214** durch die Komplexierung mit dem bidentaten Stickstoff-Liganden keine katalytische Aktivität in Gegenwart von Alkenen. Eine effektive Ablösung des bidentaten Stickstoff-Liganden konnte für **213** durch Reaktion mit ZnCl<sub>2</sub> bei 100 °C erreicht und die Bildung von ZnCl<sub>2</sub>(phen) massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Schema 72). In <sup>1</sup>H-NMR-Studien wurde beobachtet, dass bei der Reaktion von

Komplex **214a** mit einem Äquivalent  $\text{ZnCl}_2$  bereits nach 1 h Reaktionszeit vollständiger Umsatz erreicht wird (Abbildung 28). Auf Grund der sehr unterschiedlichen Signallagen der Alkyliden-Protonen in den Komplexen **212** und **214a** ließ sich die Reaktion sehr gut durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgen. Während die Signale der Alkyliden-Protonen für **213** bei  $\delta = 13.88$  ppm und für **214a** bei  $\delta = 13.74$  ppm liegen, wird das entsprechende Signal für Komplex **212** bei deutlich höherem Feld ( $\delta = 12.19$  ppm) beobachtet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung war nach vollständigem Umsatz im direkten Vergleich zu dem von Komplex **212** nahezu identisch und zeigte keine nennenswerten Mengen an Zersetzungsprodukten.



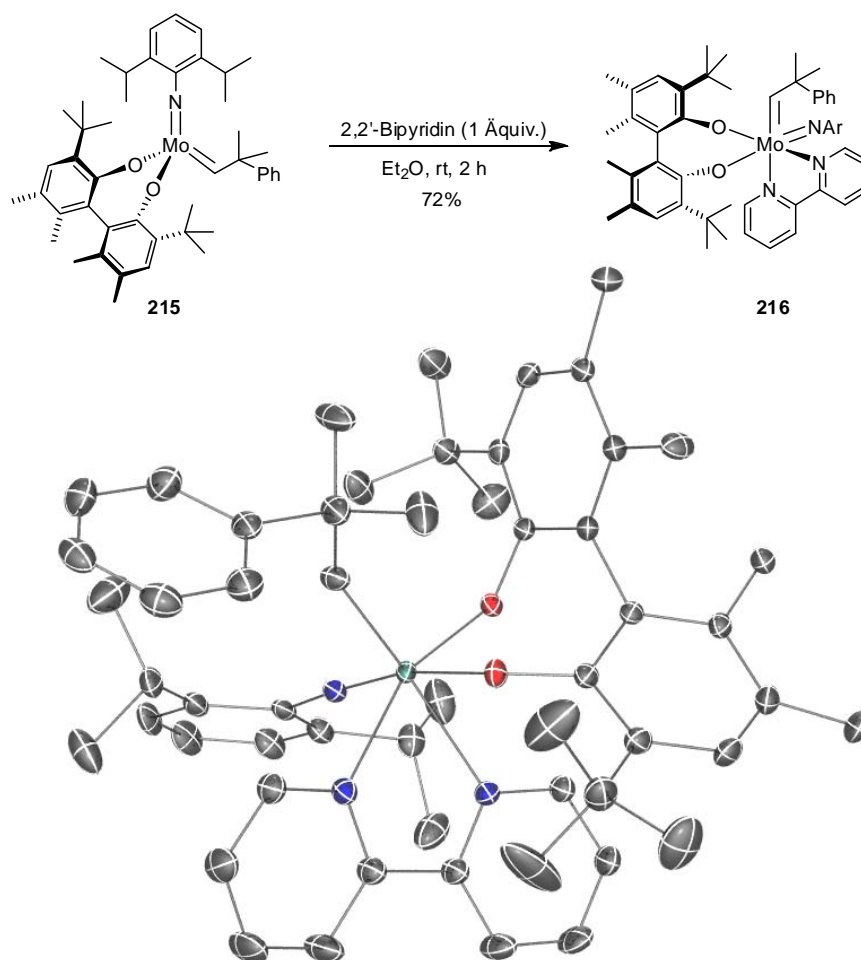
**Schema 72:** Aktivierung von Komplex **214a** mit  $\text{ZnCl}_2$  in Toluol bei  $100^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 28:**  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung zur Aktivierung von Komplex **214a** mit  $\text{ZnCl}_2$  in  $[\text{D}_8]\text{-Toluol}$  bei  $100^\circ\text{C}$ .

Die Dekomplexierung der Komplexe **213** und **214** mit  $\text{ZnCl}_2$ , ohne die katalytisch aktive Struktur von **212** zu verändern, unterscheidet die in dieser Arbeit entwickelte Methode deutlich von vorherigen Ansätzen, Alkyliden-Komplexe mit zusätzlichen Donor-Liganden zu stabilisieren. Insbesondere Hydrotris(1-pyrazolyl)borat und dessen Derivate sind dafür bekannt, mit Schrock-Alkylidenen luftstabile Adukte zu bilden. Allerdings wird durch Reaktion mit Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  lediglich ein Gemisch an undefinierten, katalytisch wenig aktiven Komplexen erhalten.<sup>[131][132]</sup>

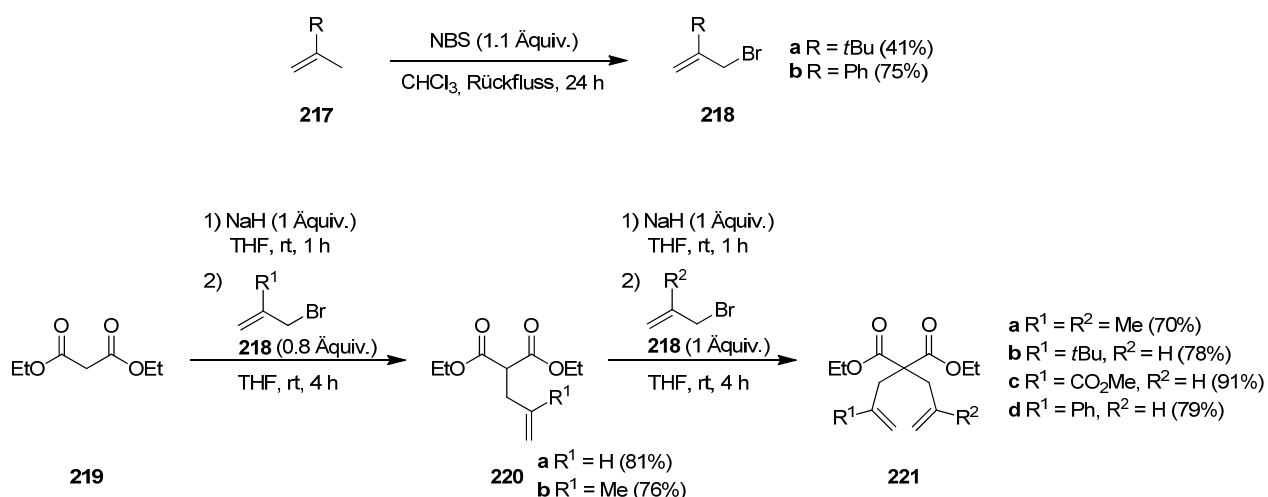
Um das Konzept der Stabilisierung von Alkyliden-Komplexen durch 2,2'-Bipyridin weiter zu untersuchen, wurde Komplex **215** mit 2,2'-Bipyridin in Diethylether zur Reaktion gebracht und Komplex **216** in guten Ausbeuten dargestellt (Schema 73).<sup>[133]</sup> Dessen Kristallstruktur zeigt eine verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie ( $\text{C}(11)\text{-Mo}(1)\text{-N}(2) = 168.12(7)^\circ$ ,  $\text{N}(3)\text{-Mo}(1)\text{-O}(2) = 169.57(7)^\circ$ ), ungleiche Bindungsabstände ( $2.2561(17) \text{ \AA}$ ,  $2.3352(17) \text{ \AA}$ ) des Molybdänzentrums zu den Stickstoffatomen des 2,2'-Bipyridins, und eine *syn*-Orientierung der Alkyliden-Einheit zum Imido-Liganden. Die Molybdän-Alkyliden-Bindung ist mit  $1.967(2) \text{ \AA}$  etwas länger im Vergleich zu jener von **214a** ( $1.9361(12) \text{ \AA}$ ).



**Schema 73:** Synthese und Kristallstruktur des chiralen Alkyliden-Komplexes **216**.

### 3.4.2 Anwendung der neuen (Prä)Katalysatoren in der Alken-Metathese

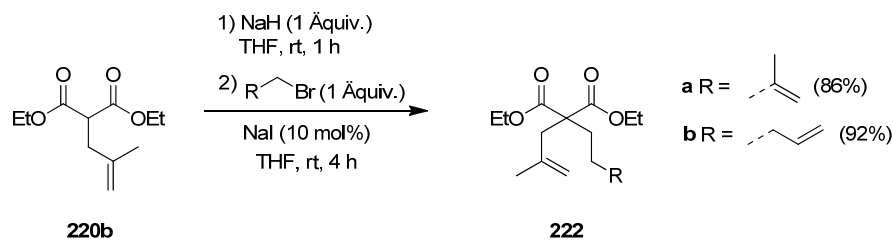
Um die Vorteile von Komplex **214a** zu verdeutlichen, sollte das neue Katalysatorsystem in einigen exemplarischen Alken-Metathesen eingesetzt werden. Dazu wurden speziell Substrate ausgewählt, welche für die luftstabilen Ruthenium-Katalysatoren problematisch sind.<sup>[134]</sup> So können besonders Verbindungen mit höher substituierten Doppelbindungen in einigen Fällen mit den kommerziellen Grubbs-Katalysatoren nicht erfolgreich umgesetzt werden. Zur Substratsynthese wurde zunächst Malonsäurediethylester (**219**) mit Natriumhydrid deprotoniert, im Anschluss mit verschiedenen Allylbromiden alkyliert, und die jeweiligen monoalkylierten Malonsäurediethylester **220** in guten Ausbeuten erhalten (Schema 74). Die nicht kommerziell erhältlichen Allylbromide **218** konnten aus den entsprechenden Alkenen **217** durch allylische Bromierung mit NBS synthetisiert werden.<sup>[135]</sup> Nach Deprotonierung von **220** mit Natriumhydrid und Alkylierung mit **218** wurden die Diallylmalonsäurediethylester **221** in guten Ausbeuten dargestellt.



**Schema 74:** Synthese der Allylbromide **218** und Diallylmalonsäurediethylester **221**.

Des Weiteren sind höher substituierte Cyclohexene und -heptene durch Alken-Metathese unter Verwendung von Grubbs-Katalysatoren häufig nicht zugänglich. Die Ausgangsverbindungen **222** für diese Metathese-Reaktionen wurden durch Alkylierung von **220b** mit den entsprechenden Alkylbromiden in Gegenwart von katalytischen Mengen Natriumiodid erhalten (Schema 75).<sup>[136]</sup>



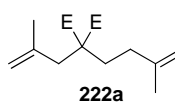
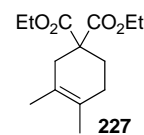
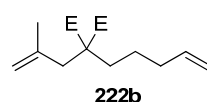
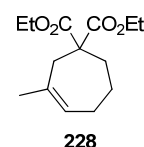


**Schema 75:** Synthese der Ausgangsverbindungen **222** für die RCM zu Cyclohexenen und -heptenen.

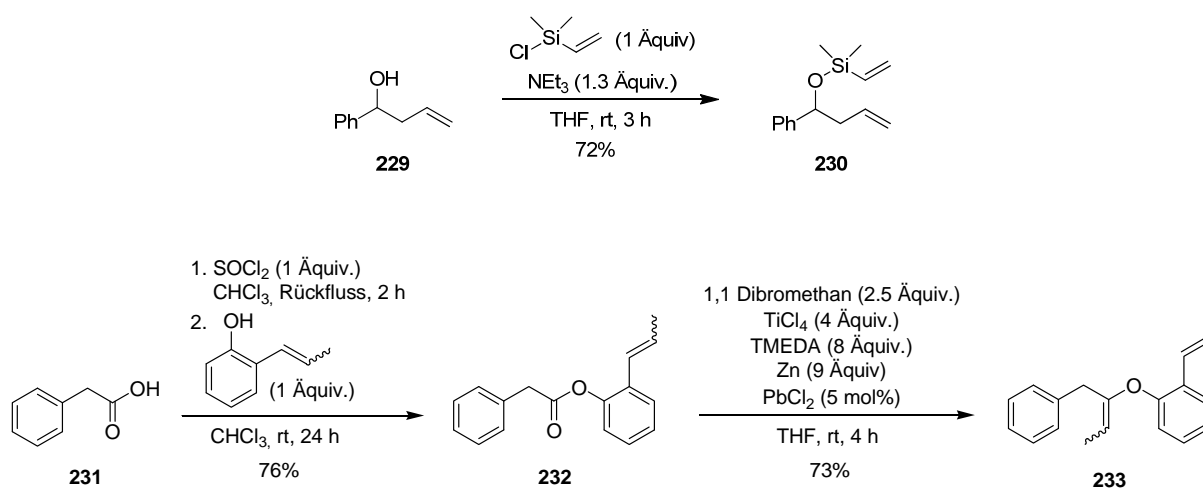
Für die RCM der Substrate **196**, **221** und **222** wurde Komplex **214a** (5 mol%) mit  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) in Toluol bei 100 °C für 1 h aktiviert und anschließend die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei konnte in allen untersuchten RCM-Reaktionen das Produkt in sehr guter Ausbeute isoliert werden (Tabelle 7).

**Tabelle 7:** RCM unter Verwendung der Komplexe **214a** (5 mol%) nach Aktivierung mit  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) in Toluol bei 100 °C.

Eintrag	Substrat	Reaktionszeit	Produkt	Ausbeute [%]
1	 <b>196</b>	10 min	 <b>197</b>	98
2	 <b>221a</b>	12 h	 <b>223</b>	94
3	 <b>221b</b>	12 h	 <b>224</b>	95
4	 <b>221c</b>	3 h	 <b>225</b>	93
5	 <b>221d</b>	12 h	 <b>226</b>	98

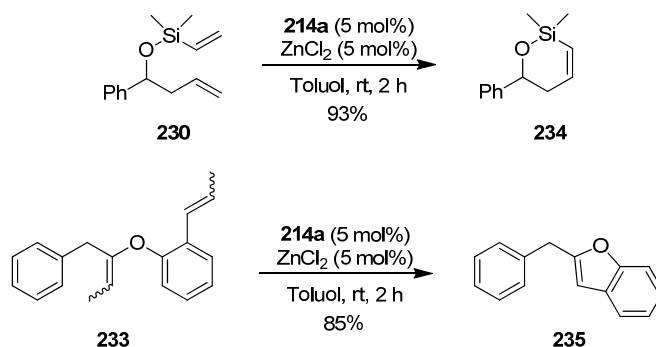
Eintrag	Substrat	Reaktionszeit	Produkt	Ausbeute [%]
6	 222a	12 h	 227	95
7	 222b	1 h	 228	96

Substrate mit polarisierten Doppelbindungen wie Enolether und Vinylsilane lassen sich in der Alken-Metathese meist nur unter Verwendung von Komplex **212** umsetzen. Während das Vinylsilan **230** durch Reaktion von Alkohol **229** und Dimethylvinylchlorsilan in Gegenwart von Triethylamin einfach zugänglich war, musste der Enolether **233** in einer dreistufigen Synthesesequenz hergestellt werden (Schema 76).<sup>[137][138]</sup> Dazu wurde zuerst 2-Phenyllessigsäure (**231**) mit Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt, und dieses im Anschluß mit 2-(Prop-1-en)phenol zu **232** verestert. Aus dem Ester **232** konnte nach Reaktion mit TiCl<sub>4</sub>, Zink und katalytischen Mengen Blei(II)chlorid der Enolether **233** in guten Ausbeuten erhalten werden.<sup>[139]</sup>



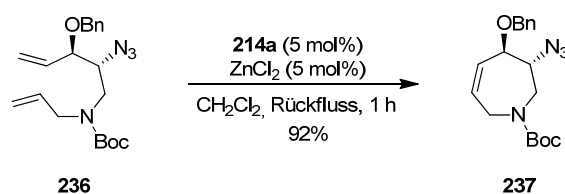
**Schema 76:** Synthese von Vinylsilan **230** und Enolether **233**.

Nach Aktivierung von Komplex **214a** (5 mol%) mit ZnCl<sub>2</sub> (5 mol%) in Toluol bei 100 °C konnten sowohl **230** als auch **233** erfolgreich zu den Cycloalkenen **234** und **235** in guten Ausbeuten umgesetzt werden (Schema 77).



**Schema 77:** RCM von **230** zu **234** und **233** zu **235**.

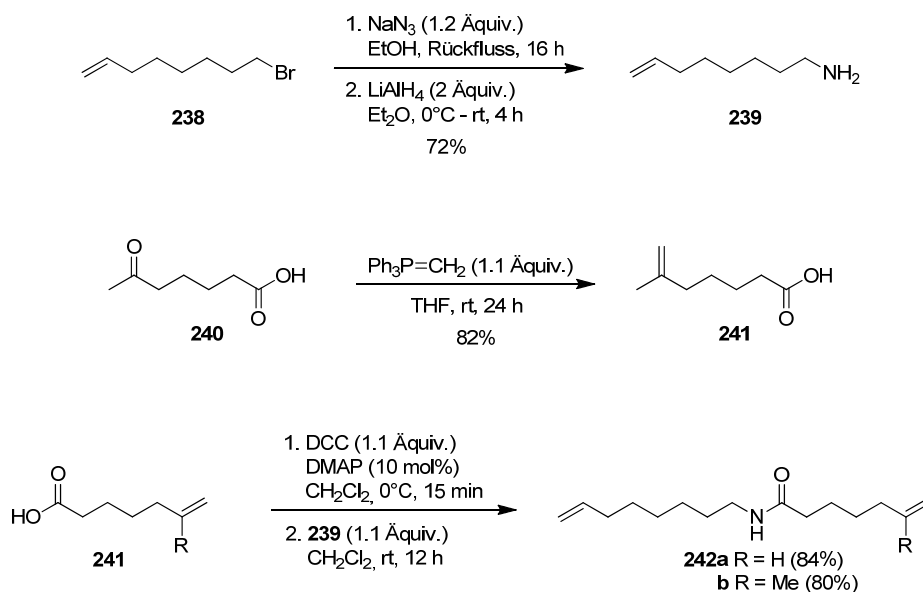
Ein weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit der neu entwickelten (Prä)Katalysatoren wurde der Synthese des Naturstoffs (-)-Balanol entnommen.<sup>[140]</sup> Auf Grund der Azid-Gruppe in Verbindung **236** konnten Grubbs-Katalysatoren für die Ringschluss-Metathese nicht eingesetzt werden. Wegen der Phosphin-Liganden dieser Ruthenium-Katalysatoren läuft bei Substraten mit Azid-Gruppen die Staudinger-Reaktion ab, wodurch das Azid zum Amin reduziert wird. Nach Aktivierung von Komplex **214a** (5 mol%) mit  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) in Dichlormethan und anschließender RCM konnte hingegen Cycloalken **237** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 78).



**Schema 78:** RCM von **236** zu **237**.

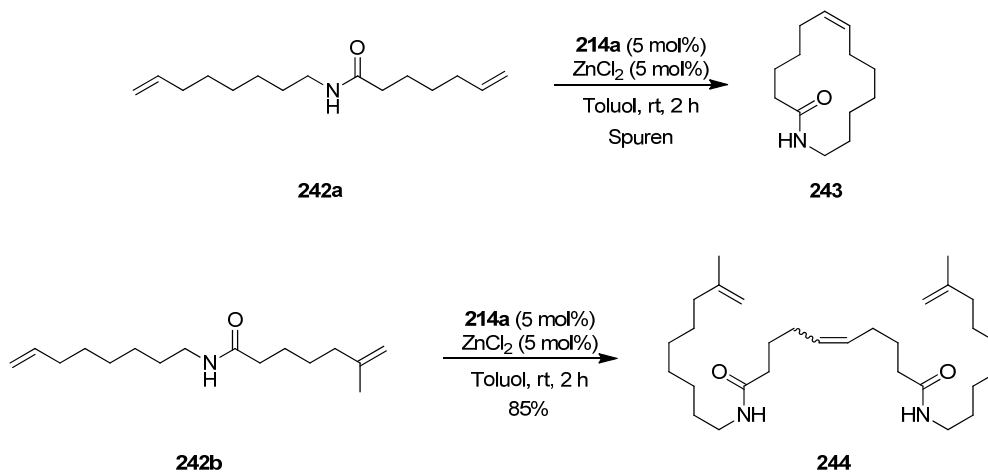
Neben Ringschlüssen zu 5-7 gliedrigen Cycloalkenen sollte auch die Möglichkeit für die Herstellung makrocyclischer Produkte untersucht werden. Als Testsubstrat wurde Amid **242** in drei Stufen hergestellt. Dieses entspricht dem Grundgerüst des Naturstoffs Fluvirucin B<sub>1</sub>, welches von Hoveyda und Mitarbeitern unter Verwendung von Komplex **212** erfolgreich synthetisiert wurde.<sup>[141]</sup> Für die Synthese von Amin **239** wurde das Alkylbromid **238** in Ethanol mit Natriumazid zur Reaktion gebracht und das erhaltene Azid im Anschluß mit  $\text{LiAlH}_4$  zu dem Amin **239** reduziert (Schema 79).<sup>[142]</sup> Die Carbonsäure **241** konnte nach Wittig-Olefinierung von 6-Oxoheptansäure (**240**) mit Methyltriphenylphosphoran in guten Ausbeuten isoliert werden. Schließlich wurden die Carbonsäuren **241** mit DCC in Gegenwart

von DMAP aktiviert und nach Reaktion mit Amin **239** die Ausgangsverbindungen für die RCM zu makrocyclischen Produkten **242** erhalten.



**Schema 79:** Synthese von Amid **242**.

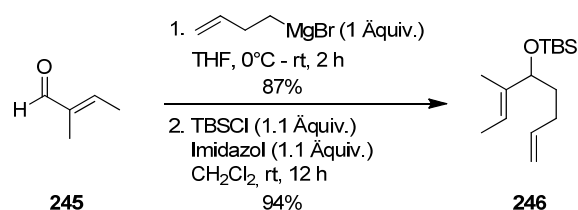
Während für Amid **242a** nach RCM unter Verwendung von **214a** (5 mol%) und  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) der Makrocyclus **243** nur in Spuren nachgewiesen werden konnte, führte die zusätzliche Methyl-Gruppe von **242b** ausschließlich zur Bildung des Dimers **244** (Schema 80). Allerdings muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass nur sehr wenige Beispiele von macrocyclischen Ringschlüssen unter Verwendung von Molybdän-Alkyliden-Komplexen bekannt sind und stattdessen häufig die entsprechenden Dimere beobachtet werden.



**Schema 80:** RCM von **242a** zu **243** und **242b** zu **244**.

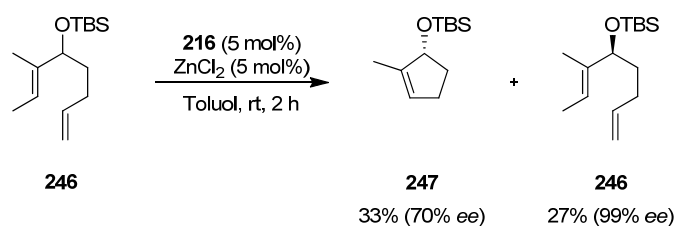
Ein weiterer interessanter Alken-Metathese-Katalysator, welcher für die Durchführung asymmetrischer Alken-Metathesen genutzt werden kann, ist Komplex **216**. Bei diesen Reaktionen werden Enantiomeren-angereicherte Produkte durch kinetische Racematspaltung von Dienen oder durch Desymmetrisierung von Trienen erhalten.<sup>[133][143][144]</sup>

Die Ausgangsverbindung **246** für eine kinetische Racematspaltung wurde durch Reaktion von *trans*-2-Methyl-2-butenal (**245**) mit 1-But-3-enylmagnesiumbromid und anschließender TBS-Schätzung synthetisiert (Schema 81).<sup>[133]</sup>



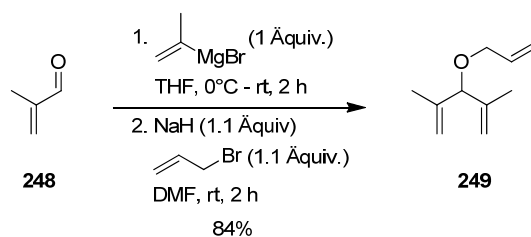
**Schema 81:** Synthese von Dien **246**.

Nach Aktivierung von Komplex **216** (5 mol%) mit  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) in Toluol bei 60 °C und Reaktion mit **246** bei Raumtemperatur konnte das Enantiomeren-angereicherte Ausgangsmaterial **246** mit 99% *ee* und das Produkt **247** mit 70% *ee* isoliert werden (Schema 82). Die Aktivierung von Komplex **216** wurde bei 60 °C durchgeführt, um eine mögliche Racemisierung des chiralen Liganden am Molybdänzentrum zu vermeiden. Der geringere Enantiomerenüberschuss von **247** erklärt sich mit der generellen Schwierigkeit dieser Methode, die optimale Reaktionszeit zu bestimmen.



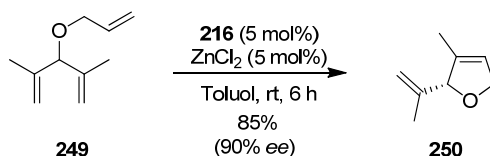
**Schema 82:** Kinetische Racematspaltung von Dien **246** durch RCM unter Verwendung von Komplex **216** (5 mol%) und  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%).

In der Synthese der Ausgangsverbindung **249** für eine Desymmetrisierung eines Triens wurde Methacrolein (**248**) mit 2-Prop-1-enylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht und der erhaltene Alkohol ohne weitere Reinigung mit Allylbromid alkyliert (Schema 83).<sup>[143a]</sup>



**Schema 83:** Synthese von Trien **249**.

Nach Aktivierung von Komplex **216** (5 mol%) mit  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) in Toluol bei 60 °C und RCM mit **249** konnte Dihydrofuran **250** in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>[143a]</sup> mit 84% Ausbeute und einem Enantiomerenüberschuss von 90%*ee* erhalten werden (Schema 84).



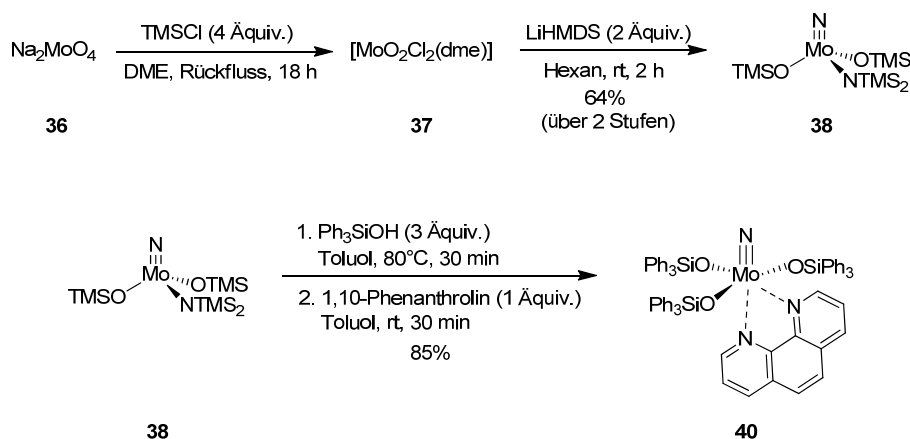
**Schema 84:** Desymmetrisierung von Trien **249** durch RCM unter Verwendung von Komplex **216** (5 mol%) und  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%).

Somit konnte sowohl für Komplex **214a** als auch für **216** gezeigt werden, dass Molybdän-Alkyliden-Komplexe nach Koordination von 2,2'-Bipyridin an der Luft lagerungsfähig sind, und die ursprüngliche katalytische Aktivität durch Aktivierung der Addukte mit  $\text{ZnCl}_2$  regeneriert werden kann. Damit sollte ihr Einsatz in der organischen Chemie für den Benutzer wesentlich einfacher werden und könnte in Zukunft zu vermehrter Anwendung führen.

In jüngsten Arbeiten von Schrock und Hoveyda konnte die Stabilisierung von Alkylidin-Komplexen mit 2,2'-Bipyridin auch dazu genutzt werden, um bislang unzugängliche Bispyrrol-Komplexe zu synthetisieren.<sup>[145]</sup> Durch Reaktion der stabilisierten Komplexe mit  $\text{ZnCl}_2$ (dioxan) in Gegenwart eines Alkohols wurde ein Pyrrolid substituiert und ein hoch aktiver Alkyliden-Komplex erhalten. Des Weiteren konnte durch Koordination von 2,2'-Bipyridin die Synthese für Wolfram-Alkyliden-Komplexe optimiert werden.<sup>[146]</sup>

## 4 Zusammenfassung

Mit der Entdeckung wohldefinierter Katalysatoren für die Alken- und Alkin-Metathese wurde eine sehr effiziente Methode für die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen entwickelt. Während die Alken-Metathese bereits breite Anwendung in der organischen Synthese und Polymerchemie findet, wird die Alkin-Metathese trotz eines ähnlichen Potentials weit weniger genutzt. Die Gründe dafür liegen in der schwierigen Synthese und Handhabung der nötigen Katalysatoren, welche zudem häufig eine begrenzte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen. In einem ersten Versuch, diese Situation zu ändern, wurden von Fürstner *et al.* luftstabile Nitrido-Komplexe **40** mit Triphenylsilyloxy-Liganden entwickelt (Schema 85).<sup>[71]</sup> Diese können nach Aktivierung mit Metallsalzen wie  $\text{CuCl}_2$  und Reaktion mit einem Alkin die katalytisch aktiven Alkylidin-Komplexe für die Alkin-Metathese *in situ* generieren. Der Nitrido-Komplex **40** lässt sich dabei im Multigramm-Maßstab in drei Stufen ausgehend von günstigem Natriummolybdat (**36**) synthetisieren.

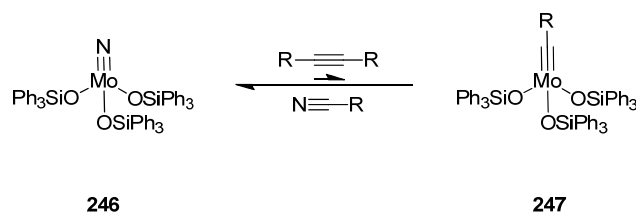


**Schema 85:** Synthese des luftstabilen Komplexes **40**.

Die Nitrido-Komplexe mit Triphenylsilyloxy-Liganden tolerierten viele funktionelle Gruppen und konnten bereits in einigen Naturstoff-Synthesen erfolgreich eingesetzt werden.<sup>[147]</sup> Jedoch waren hohe Katalysatorbeladungen (10-20 mol%) und eine Reaktionstemperatur von  $80^\circ\text{C}$  notwendig, um sie präparativ für die Alkin-Metathese nutzen zu können.

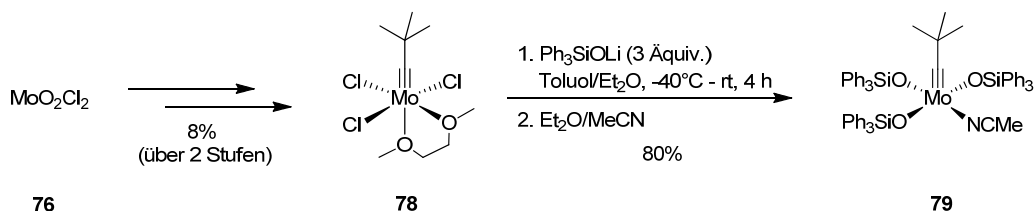
Eine genaue Untersuchung der Reaktion von Nitrido-Komplex **246** mit Triphenylsilyloxy-Liganden und 1-Decin unter Bildung des Alkylidin-Komplexes **247** ergab, dass im Gleichgewicht der Reaktion Verbindung **247** nur in Spuren vorlag.<sup>[71a]</sup> Dennoch zeigte das

Gemisch eine hohe katalytische Aktivität (Schema 86). Daraus wurde geschlossen, dass Molybdän-Alkylidene mit Triphenylsilyloxy-Liganden ausgezeichnete Eigenschaften haben sollten. Ziel dieser Arbeit war es daher solche Komplexe gezielt herzustellen und auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Alkin-Metathese im Detail zu untersuchen.



**Schema 86:** Gleichgewichtsreaktion zwischen Nitrido- und Alkylidin-Komplexen mit Triphenylsilyloxy-Liganden.

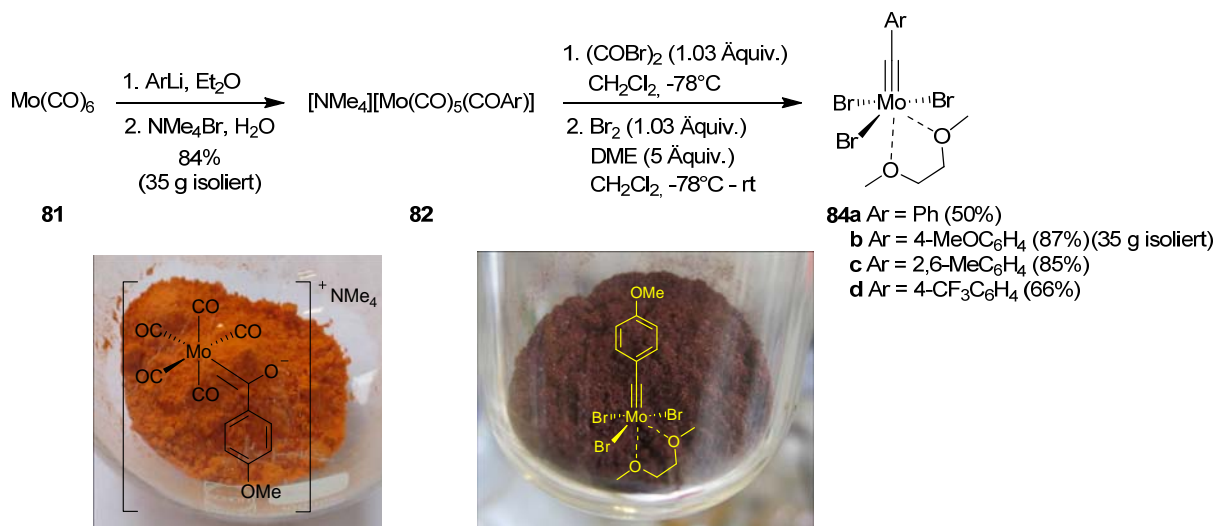
In den ersten Syntheseversuchen wurde der Molybdän-Alkylidin-Komplex **79** mit Triphenylsilyloxy-Liganden nach der klassischen Syntheseroute von Schrock aus **78** hergestellt (Schema 87). Komplex **79** zeigte in der Metathese-Testreaktion von 1-Phenyl-1-propin **80** zu Tolan **2** eine außergewöhnliche hohe katalytische Aktivität, doch die Synthese von **78** war sehr aufwendig und ineffizient.



**Schema 87:** Synthese von Molybdän-Alkylidin-Komplex **79**.

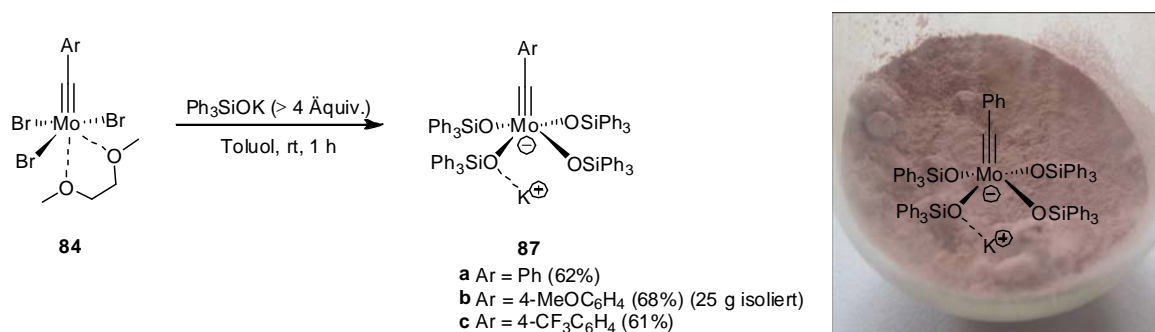
Ein wesentlich besserer Zugang zu den Molybdän-Alkylidin-Komplexen konnte in den Arbeiten von Fischer sowie Mayr gefunden werden. Nach Optimierung der einzelnen Syntheseschritte wurden sowohl das Fischer-Carben **82** als auch der Molybdän-Alkylidin-Komplex **84** im Multigramm-Maßstab in guten Ausbeuten dargestellt (Schema 88). Der Schlüsselschritt der Synthesesequenz war die Oxidation von **82** zu **84**, welche nur mit einem leichten Überschuss der Oxidationsmittel und unter strikter Temperaturkontrolle zu hohen Ausbeuten führte.





**Schema 88:** Effiziente Synthese der Komplexe **84a-d**.

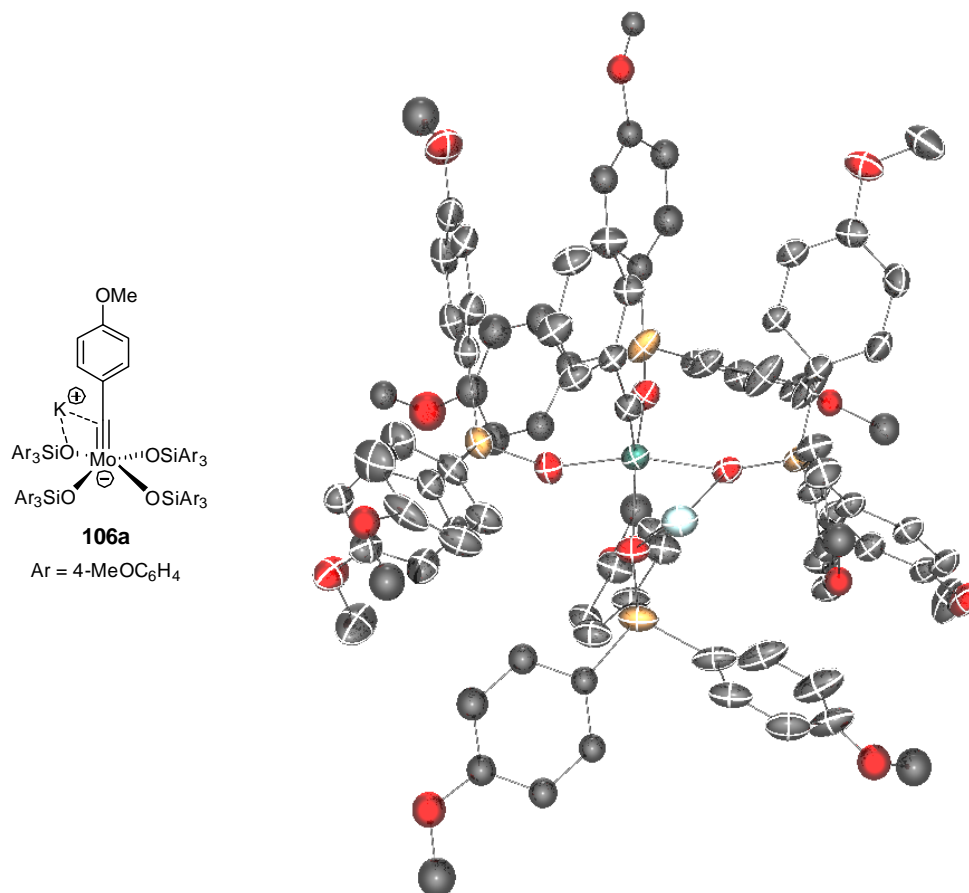
Ausgehend von Komplexen **84** konnten anfangs nur at-Komplexe **87** mit vier Triphenylsilyloxy-Liganden in der Koordinationssphäre des Molybdäns in guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 89). Diese erwiesen sich als sehr effiziente Katalysatoren für die Alkin-Metathese, welche in großen Mengen verfügbar sind und die Reaktion bei geringer Katalysatorbeladung und Raumtemperatur katalysieren.



**Schema 89:** Synthese von Molybdän-Alyklidin-at-Komplex **87**.

In kinetischen Studien unter Verwendung von Molybdän-Alyklidin-at-Komplexen mit verschiedenen Silyloxy-Liganden konnte gezeigt werden, dass Triarylsilyloxide im Vergleich zu Trialkylsilyloxiden zu deutlich aktiveren Katalysatoren führen. Unter den getesteten Triarylsilyloxiden wurde die höchste katalytische Aktivität für die Komplexe mit Triphenylsilyloxy-Liganden gefunden. Offenbar wird durch die Triphenylsilyloxy-Liganden ein optimal ausbalanciertes Level an Lewis-Acidität am Molybdänzentrum erreicht. In einigen Ringschließenden-Alkin-Metathesen (RCAM) mit sehr unpolaren Substraten konnte das bei der Aufarbeitung der Gemische freigesetzte Triphenylsilanol jedoch nicht

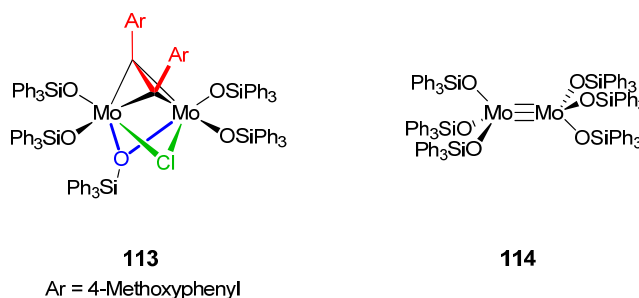
säulenchromatographisch von den Produkten der Reaktion abgetrennt werden. Durch die Verwendung von Komplex **106a** mit deutlich polareren Silyloxy-Liganden wurde das saubere, gewünschte Produkt erhalten (Abbildung 29).<sup>[100][102][111]</sup>



**Abbildung 29:** Struktur und Kristallstruktur von Komplex **106a**.

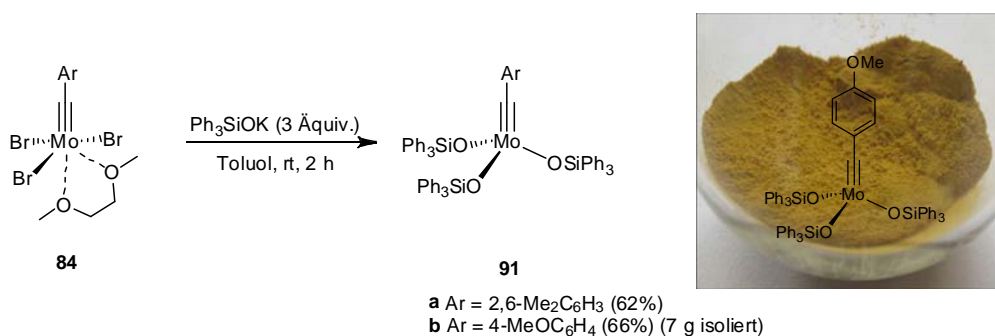
In zahlreichen Kristallstrukturen der Molybdän-Alkyldin-Komplexe wurde gefunden, dass der Mo-O-Si-Winkel sehr flexibel ist und sich vermutlich während des Katalysezyklus durch Beugung oder Streckung den elektronischen Anforderungen des Metallzentrums anpasst. Dabei wird durch Beugung dieses Winkels die Lewis-Acidität erhöht und die Koordination des Alkins sowie Bildung des Metallacyclobutadiens erleichtert. Durch Streckung hingegen nimmt die Elektronendichte am Metallzentrum zu, was die Cycloreversion sowie Ablösung des Produktes begünstigt. Außerdem werden durch die sterische Abschirmung der Alkyldin-Einheit mit Triarylsilyloxy-Liganden bimolekulare Zusammenstöße verhindert und die Stabilität der Komplexe erhöht. Trotzdem konnten einige Zersetzungsprodukte auskristallisiert und analysiert werden. Dabei wurden zum einen dimere Molybdän-Komplexe mit verbrückenden Sauerstoffatomen, und zum anderen das Dimetalltetrahedran **113**

gefunden, welches sich durch Reaktion von zwei Alkyldinen gebildet haben muss (Abbildung 30). Durch Einführung elektronenziehender Gruppen kann das Dimetalltetrahedran destabilisiert und nach Abspaltung des Alkins Komplex **114** mit einer Mo-Mo-Dreifachbindung beobachtet werden.



**Abbildung 30:** Dimere Molybdän-Komplexe **113** und **114**.

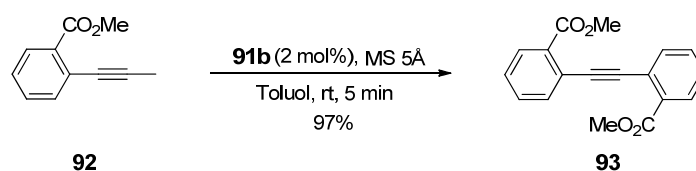
Durch die Einführung von Methyl-Gruppen oder einer Methoxy-Gruppe an der Benzylidin-Einheit konnten schließlich auch neutrale Alkyldin-Komplexe **91** hergestellt werden (Schema 90). Ein direkter Vergleich von Komplex **87** und **91** in der Homodimerisierung von 1-Phenyl-1-propin (**80**) zeigte, dass der Neutral-Komplex **91** durch seine frei zugängliche Koordinationstelle eine höhere katalytische Aktivität als der at-Komplex **87** aufweist.



**Schema 90:** Synthese der neutralen Alkyldin-Komplexe **91**.

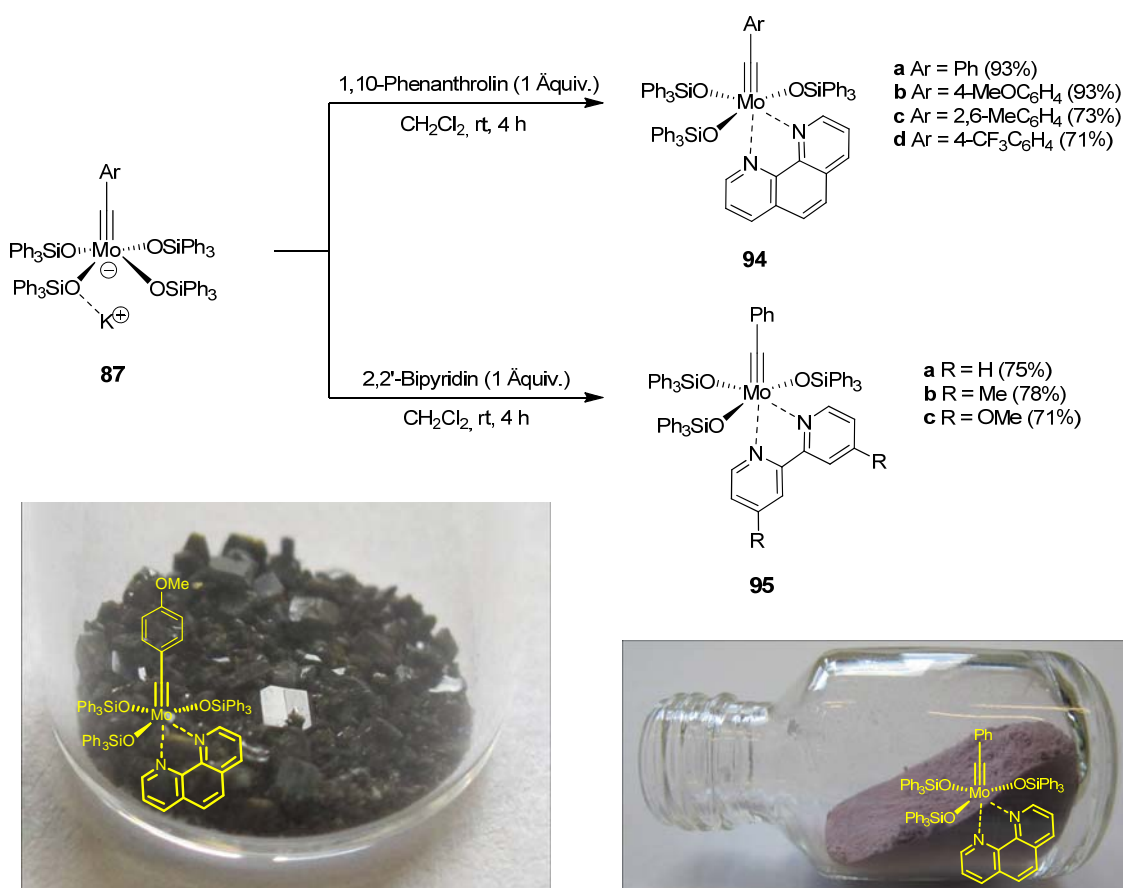
Auf Grund der Reversibilität der Alkin-Metathese muss eines der beiden gebildeten Produkte aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, um das Gleichgewicht zu stören und vollständigem Umsatz zu erreichen. Das bei der Reaktion von Alkinen mit Methyl-Endgruppen als Nebenprodukt gebildete 2-Butin ist bei Raumtemperatur flüssig, weshalb die Alkin-Metathese häufig unter Vakuum oder bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird. Da die neuen Katalysatoren aber bei Raumtemperatur hoch aktiv sind, war eine elegantere

Methode wünschenswert. In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Robert Stade und Herrn Dr. Volker Hickmann konnte im Rahmen dieser Arbeit die „Molsieb-Methode“ entwickelt werden. Dabei wird die Alkin-Metathese-Reaktion in Gegenwart von gepulvertem Molsieb (5 Å) durchgeführt, das das während der Reaktion freiwerdende 2-Butin durch Adsorption in seinen Poren effektiv aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der Komplex **91** - in Kombination mit der Molsieb-Methode - stellt den derzeit aktivsten Katalysator für Alkin-Metathese dar. Selbst elektronenarme Alkine wie **92** werden unter Verwendung von Komplex **91b** (2 mol%) in Gegenwart von Molsieb (5 Å) innerhalb von 5 min vollständig umgesetzt (Schema 91). Die besonderen Vorteile dieser neuen Methode, welche sich durch eine effektive Bindung des 2-Butins mit gleichzeitiger Erhöhung der Katalysatoraktivität auszeichnet, wurden in Folge der Veröffentlichung unserer Ergebnisse auch von anderen Gruppen genutzt.<sup>[148]</sup>



**Schema 91:** Homodimerisierung von **92** zu **93** unter Verwendung von **91b** (2 mol%) und MS (5 Å) in Toluol.

Des Weiteren wurden nach Reaktion von Komplex **87** mit 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin die luftstabilen Komplexe **94** und **95** in guten Ausbeuten hergestellt (Schema 92). Diese waren unter den Reaktionsbedingungen der Alkin-Metathese inaktiv. Durch Aktivierung mit Metallsalzen wie ZnCl<sub>2</sub> oder MnCl<sub>2</sub> bei 80 °C konnte allerdings der bidentate Ligand vom Molybdänzentrum abgelöst und dadurch die katalytisch aktive Spezies regeneriert werden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Aktivierung von Komplex **94b** auch in Gegenwart des Substrats bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Versuche, eine effektivere Aktivierung bei Raumtemperatur durch 2,2'-Bispyrimidin oder Neocuproin zu erreichen, waren hingegen nur teilweise erfolgreich.

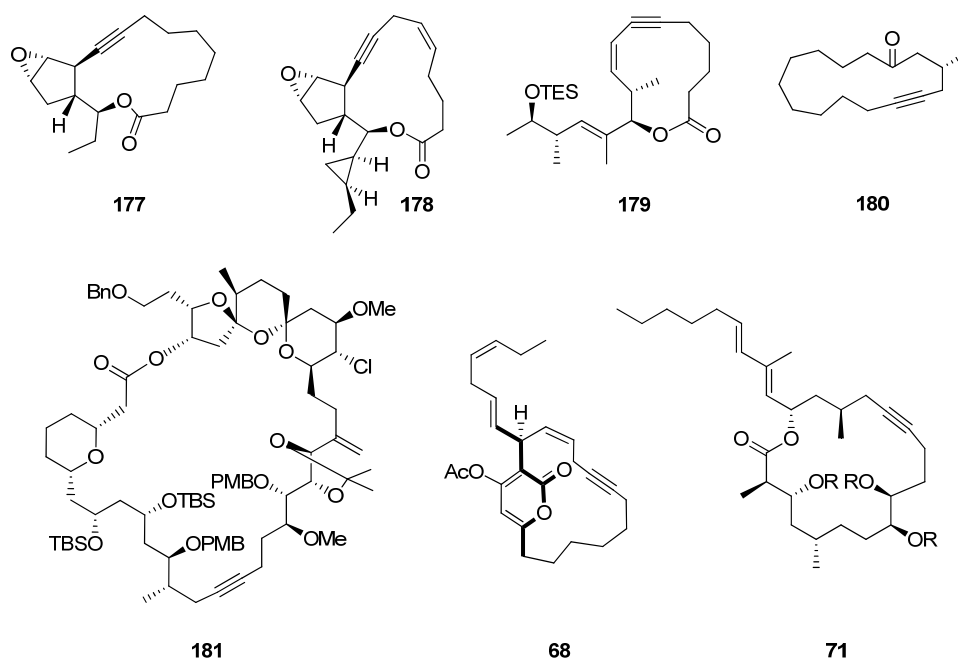


**Schema 92:** Synthese der luftstabilen Alkylidin-Komplexe **94** und **95**.

Um die Anwendbarkeit der neuen Molybdän-Alkylidin-Katalysatoren mit Triarylsilyloxy-Liganden in der organischen Synthese zu demonstrieren, wurden diese in der Homodimerisierung, Alkin-Kreutz-Metathese (ACM) und Ringschließenden-Alkin-Metathese (RCAM) eingesetzt. Dabei wurden in der Homodimerisierung bei geringen Katalysatorbeladungen (1-2 mol%) Substrate mit Estern, Ethern, verschiedenen Silylethern, Thioethern, Sulfonaten, Ketonen, Nitrilen, Nitro- und Trifluoromethyl-Gruppen innerhalb kurzer Zeit in sehr guten Ausbeuten umgesetzt. Auch in exemplarischen ACM-Reaktionen wurden gute Resultate erzielt, wobei eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen für die ACM noch aussteht. Des Weiteren konnten in der RCAM sowohl einfache Testsubstrate als auch hoch funktionalisierte Syntheseintermediate vorausgegangener Naturstoffsynthesen der Fürstner-Gruppe in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Cycloalkinen umgesetzt werden. Zudem wurde auch ein erfolgreicher Einsatz der neuen Katalysatoren in der Cyclooligomerisierung von Dialkinen gezeigt.

Die neuen Molybdän-Alkylidin-Komplexe mit Triarylsilyloxy-Liganden stellen somit außerordentlich effektive Katalysatoren für die Alkin-Metathese dar, welche bereits in parallel

laufenden Totalsynthesen von Kollegen im Arbeitskreis erfolgreich eingesetzt wurden. So konnten die Synthesen der Naturstoffe Ecklonialacton A und B, Hybridalacton, Lactimidomycin, Muscenon, Spirastrellolide F, Neurymenolid A sowie Tulearin C mit Hilfe der neuen Katalysatoren erreicht werden (Abbildung 31).<sup>[100][102][103d][106][111]</sup> Insbesondere das hoch funktionalisierte Cycloalkin **181** der Totalsynthese des Spirastrellolides F wurde mit dem neuen Katalysatorsystem in sehr guter Ausbeute erhalten und stellt das derzeit komplexeste Beispiel einer RCAM dar.<sup>[106]</sup>

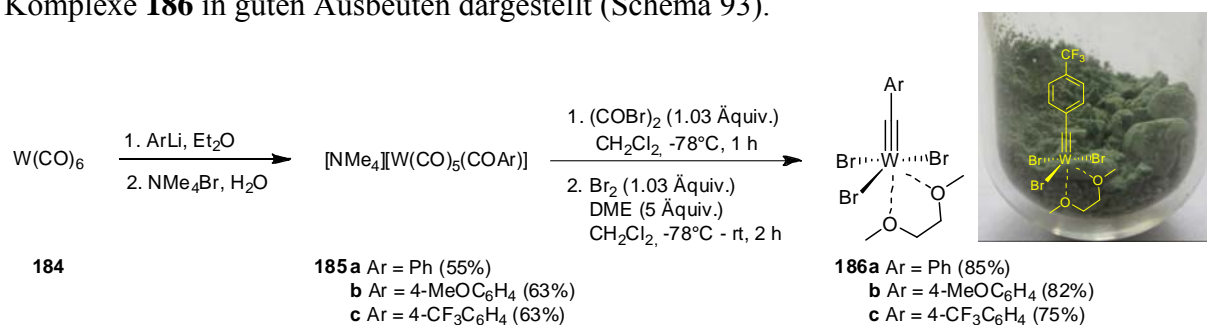


**Abbildung 31:** Cycloalkine aus parallel durchgeführten Totalsynthesen, die unter Verwendung von **87a** oder **106a** erhalten werden konnten.

Besonders Komplex **94b** sollte durch seine einfache Handhabbarkeit - in Kombination mit der hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und exzellenter Aktivität - zu vermehrter Anwendung der Alkin-Metathese in der organischen Synthesechemie führen. Das Konzept, Alkylidin-Katalysatoren mit Silyloxy-Liganden zu versehen, wurde auf Grund der veröffentlichten Ergebnisse dieser Arbeit auch bereits von einigen anderen Gruppen übernommen.<sup>[94][148][149][150]</sup>

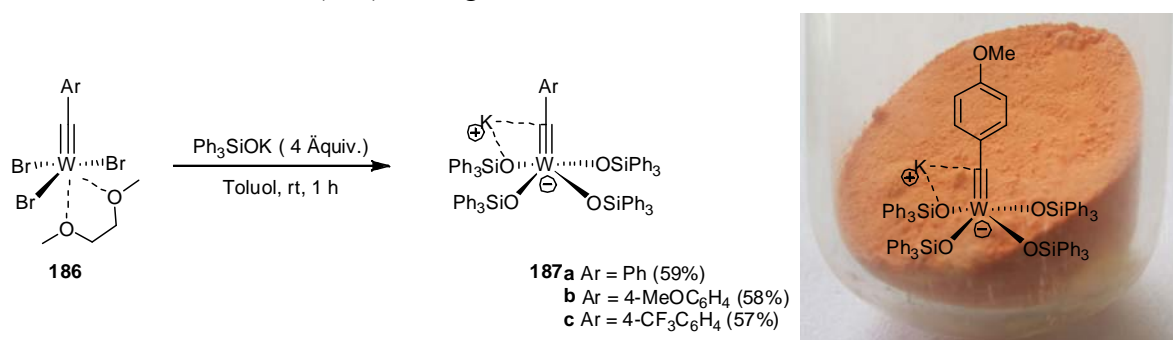
Nach der Entwicklung hoch effizienter Molybdän-Alkylidin-Komplexe mit Triarylsilyloxy-Liganden für die Alkin-Metathese sollten die analogen Wolfram-Komplexe synthetisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht werden. Dazu wurden gemäß der optimierten

Syntheseroute für Molybdän-Alkylidin-Komplexe die analogen Wolfram-Alkylidin-Komplexe **186** in guten Ausbeuten dargestellt (Schema 93).



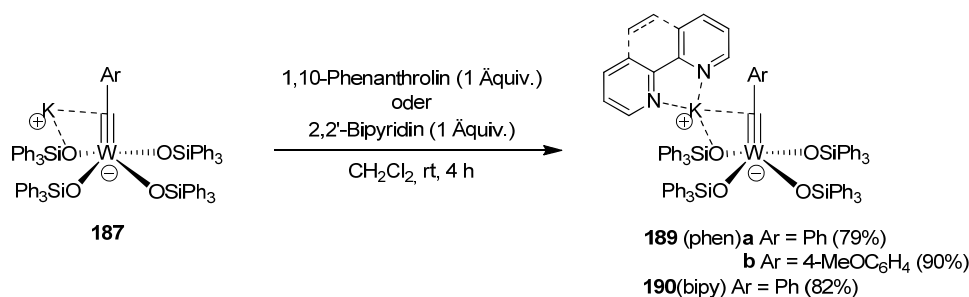
**Schema 93:** Synthese der Wolfram-Alkylidin-Komplexe **186**.

Ausgehend von **186** wurden Alkylidin-at-Komplexe **187** hergestellt und ihre katalytischen Eigenschaften überprüft (Schema 94). Im Gegensatz zum Molybdän-Komplex **87** konnte für **187** bei Raumtemperatur keine katalytische Aktivität festgestellt werden. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C wurde in der Testreaktion von **80** zu **2** die Alkin-Metathese beobachtet und das Produkt in guten Ausbeuten erhalten. Um eine Polymerisation der Substrate zu unterdrücken, mussten die Reaktionen jedoch bei hoher Verdünnung und in Abwesenheit von Molsieb (5 Å) durchgeführt werden.



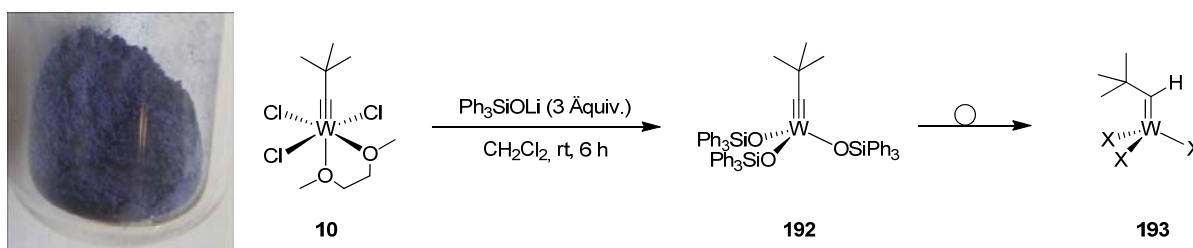
**Schema 94:** Synthese der Wolfram-Alkylidin-at-Komplexe **187**.

In den Versuchen, das Wolfram-Zentrum von **187** mit 1,10-Phenanthrolin zu stabilisieren, wurde der vierte Silyloxy-Ligand nicht durch den bidentaten Stickstoff-Liganden verdrängt, sondern stattdessen Komplex **189** isoliert (Schema 95).



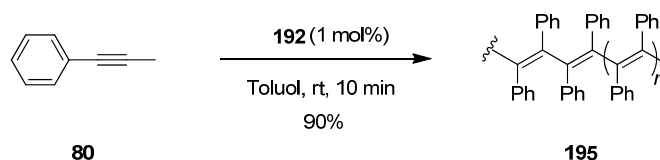
**Schema 95:** Synthese von **189** und **190**.

Um die neutralen Wolfram-Alkylidin-Komplexe mit drei Triphenylsilyloxy-Liganden näher zu untersuchen, wurde Komplex **187** nach der klassischen Syntheseroute von Schrock hergestellt (Schema 96).



**Schema 96:** Synthese von Alkylidin-Komplex **192**.

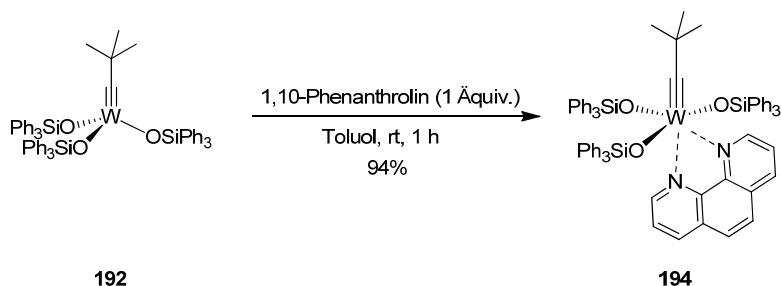
Erste Versuche machten jedoch schnell deutlich, dass Komplex **192** nicht stabil ist und sich langsam in einen Alkyliden-Komplex **193** umlagert, dessen katalytische Aktivität in der Alken-Metathese nachgewiesen wurde. In den Testreaktionen mit 1-Phenyl-1-propin (**80**) erfolgte unter Verwendung von **192** als auch von **193** vollständige Polymerisation (Schema 97).



**Schema 97:** Versuche zur Alkin-Metathese von **80** unter Verwendung von Komplex **192**.

Durch die Komplexierung und Stabilisierung des Wolframzentrums von **192** mit 1,10-Phenanthrolin konnte die Umlagerung zum Alkyliden verhindert werden und der stabile Komplex **194** erhalten werden (Schema 98).



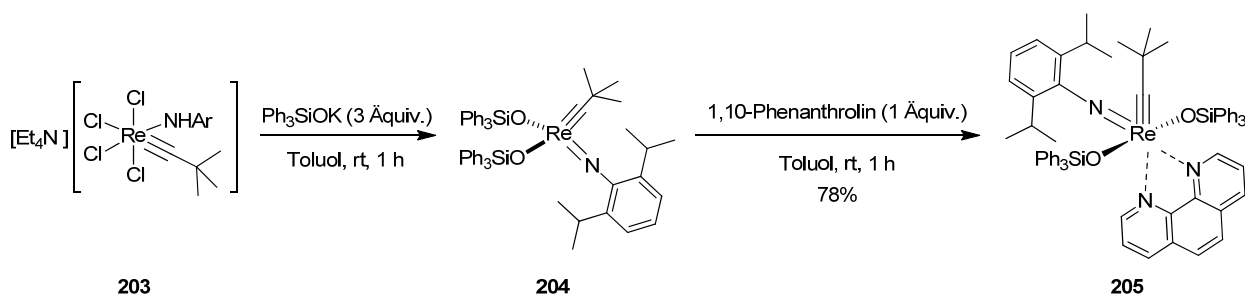


**Schema 98:** Synthese von Komplex **194**.

Die in dieser Arbeit hergestellten Wolfram-Alkylidin-Komplexe **187** und **192** mit Triphenylsilyloxy-Liganden wiesen erstaunliche Unterschiede in der Alkin-Metathese auf. Während für Komplex **187** die Alkin-Metathese von **80** zu **2** bei 80 °C vollständig ablief, konnte unter Verwendung von Komplex **192** ausschließlich Polymerisation des Substrats beobachtet werden. Der zusätzliche Triphenylsilyloxy-Ligand scheint die Alkin-Metathese durch eine Erhöhung der Elektronendichte und der sterischen Abschirmung am Metallzentrum zu begünstigen. Der Mechanismus der Polymerisation von Alkinen unter Verwendung von Komplex **192** konnte hingegen noch nicht vollständig aufgeklärt werden.

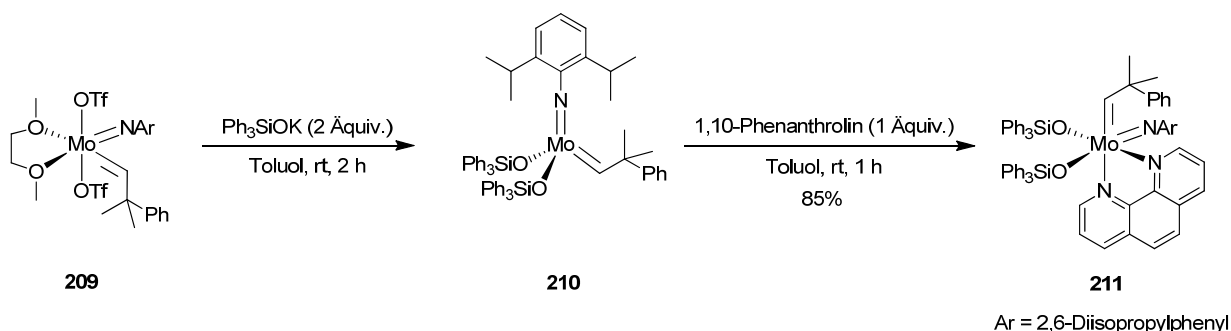
Neben Alkylidin-Komplexen mit Triphenylsilyloxy-Liganden des Molybdäns und des Wolframs sollten im Rahmen dieser Arbeit auch entsprechende Rhenium-Alkylidin-Komplexe synthetisiert und in der Alkin-Metathese eingesetzt werden.<sup>[23a]</sup>

Auf Grund der hohen Löslichkeit von Komplex **204** wurde dieser nicht isoliert, sondern direkt mit 1,10-Phenanthrolin zu Komplex **205** umgesetzt (Schema 99). In den Versuchen, den bidentaten Stickstoff-Liganden durch Metallsalze wie  $\text{ZnCl}_2$  wieder abzulösen, wurde bereits bei Raumtemperatur schnelle Zersetzung beobachtet. Allerdings wurde auch in den Experimenten zur Alkin-Metathese mit *in situ* generiertem Komplex **204** keine katalytische Aktivität festgestellt.



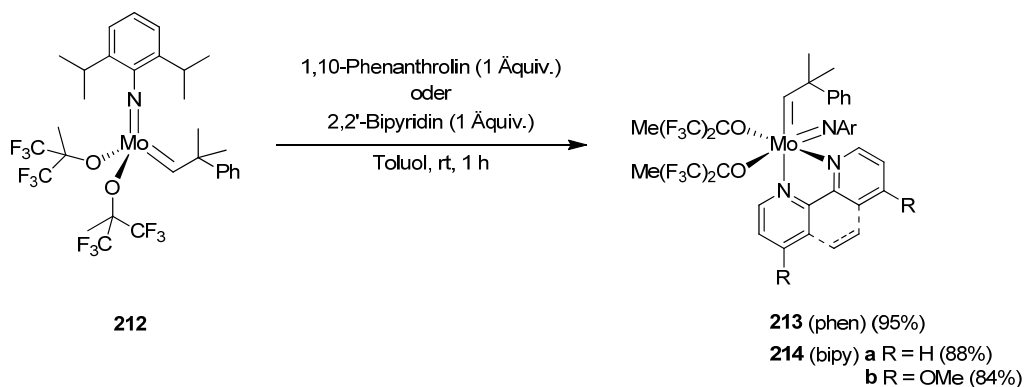
**Schema 99:** Synthese von Komplex **205**.

Abschließend wurde in dieser Arbeit die Stabilisierung von Molybdän-Alkyliden-Komplexen mit Hilfe bidentater Stickstoff-Liganden wie 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin überprüft. Dazu wurden ausgehend von **209** zuerst die Komplexe **210** und **211** mit Triphenylsilyloxy-Liganden synthetisiert (Schema 100). Während die von Schrock beobachtete geringere katalytische Aktivität in der Alken-Metathese von Alkyliden-Komplexen mit Silyloxy-Liganden im Vergleich zu Komplex **212** bestätigt werden konnte, wurde nach Komplexierung mit 1,10-Phenanthrolin auch für die Alkyliden-Komplex **211** eine erhöhte Stabilität gefunden.



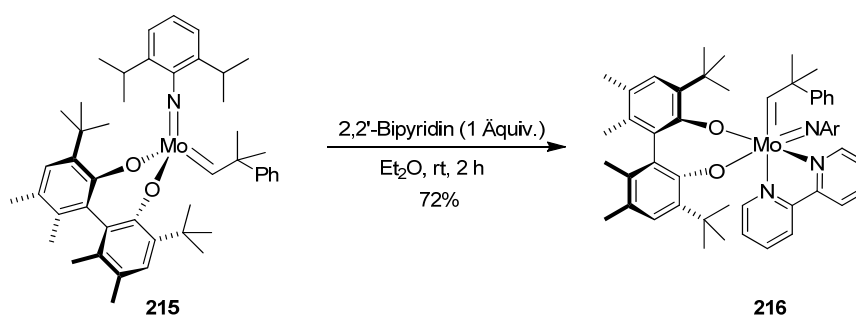
**Schema 100:** Synthese von Alkyliden-Komplex **211**.

Nach erfolgreicher Synthese von **211** wurde der klassische Alkyliden-Komplex **212** mit 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin umgesetzt und die Addukte **213** und **214** in guten Ausbeuten erhalten (Schema 101). Ein direkter Vergleich von **213** und **214a** zeigte, dass die Stabilisierung im Falle der Alkyliden-Komplexe durch 2,2'-Bipyridin wesentlich effektiver war. Während für Komplex **213** bereits nach zwei Monaten Lagerung an der Luft über 50% Zersetzung nachgewiesen werden konnte, waren zu diesem Zeitpunkt im Fall von **214a** noch über 95% des Komplexes intakt.



**Schema 101:** Synthese der luftstabilen Alkyliden-Komplexe **213** und **214**.

Die Komplexe **213** und **214** sind unter den Reaktionsbedingungen der Olefin-Metathese inaktiv. Nach Reaktion von **214a** mit  $\text{ZnCl}_2$  bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  konnte aber die katalytische Aktivität regeneriert und der Katalysator in der RCM bei Raumtemperatur eingesetzt werden. Um die Anwendbarkeit der neuen (Prä)Katalysatoren in der Alken-Metathese zu illustrieren, wurden Substrate mit höher substituierten oder elektronisch ungünstigen Doppelbindungen synthetisiert und unter Verwendung von Komplex **214a** (5 mol%) und  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) in RCM-Reaktionen umgesetzt. Dabei konnte in allen getesteten Reaktionen das entsprechende Cycloalkan in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Außerdem konnte auch der chirale Alkylden-Komplex **215** durch Reaktion mit 2,2'-Bipyridin in den luftstabilen Alkylden-Komplex **216** überführt und dessen Anwendbarkeit in der asymmetrischen Alken-Metathese bewiesen werden (Schema 102). Dazu wurde Komplex **216** (5 mol%) mit  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) unter milderen Bedingungen ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) aktiviert und anschließend exemplarisch in einer kinetischen Racematspaltung sowie einer Desymmetrisierung eines Triens eingesetzt. Die Produkte der Reaktionen konnten mit dem zu erwartenden Enantiomerenüberschuss in guten Ausbeuten isoliert werden.



**Schema 102:** Synthese des chiralen Alkylden-Komplexes **216**.

Durch die Übertragung des Stabilisierungs-Konzeptes von Molybdän-Alkyldin-Komplexen mit 2,2'-Bipyridin auf die Alkylden-Komplexe **212** und **215** konnten diese hoch aktiven Katalysatoren für die Alken-Metathese luftstabil und dadurch wesentlich einfacher handhabbar gemacht werden. Des Weiteren wurde die von uns entwickelte Methode der Stabilisierung von Alkylden-Komplexen mit 2,2'-Bipyridin in neueren Arbeiten von Hoveyda und Schrock bereits für die Synthese von Pyrrolid-substituierten Alkylden-Komplexen sowie einer verbesserten Synthese von Wolfram-Alkyldinen angewendet.<sup>[145][146]</sup>

In Summe wurden in dieser Arbeit hoch aktive Molybdän-Katalysatoren mit Silyloxy-Liganden entwickelt, welche mit einer optimierten Synthesesequenz nun in großen Mengen

zugänglich sind. Ein Vergleich der Molybdän-Alkylidin-Komplexe mit verschiedenen Silyloxy-Liganden ergab, dass der Triphenylsilyloxy-Ligand ein optimal ausbalanciertes Maß an Lewis-Acidität am Molybdänzentrum schafft. Des Weiteren konnten anhand von zahlreichen Kristallstrukturen Einblicke in die Ursachen der außergewöhnlichen Aktivität, den Mechanismus der Reaktion und mögliche Deaktivierungspfade dieser Systeme gewonnen werden. Die exzellente Aktivität und Selektivität der neuen Katalysatoren wurde in der Folge in einigen Totalsynthesen mit hoch funktionalisierten Substraten genutzt. Zudem ist es gelungen, durch Komplexierung mit 1,10-Phenanthrolin, die Alkylidin-Komplexe luftstabil zu machen. Dadurch ergibt sich für die Benutzer der neuen Katalysatorsysteme eine sehr einfache Handhabung mit luftstabilen Komplexen, welche vor der Anwendung lediglich mit Metallsalzen wie  $\text{ZnCl}_2$  aktiviert werden müssen. Zusätzlich konnten auch Molybdän-Alkyliden-Komplexe für die Alken-Metathese durch Koordination von 2,2'-Bipyridin in luftstabile und somit anwenderfreundliche Komplexe überführt werden.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Arbeitstechniken

#### Allgemeines

Arbeiten mit luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden mit Hilfe von Standard *Schlenk*-Techniken durchgeführt. Dies trifft auf alle Reaktionen mit metallorganischen Reagenzien zu und wird im Folgenden nicht mehr explizit erwähnt. Dabei wurden die Reaktionen in Glasapparaturen durchgeführt, die zuvor dreimal im Hochvakuum mit einem Heißluftfön ausgeheizt und anschließend mit Argon befüllt wurden. Die zur Überführung von Reagenzien und Lösungen verwendeten Kanülen und Spritzen wurden ebenfalls vor Gebrauch mit Argon gespült.

#### Reagenzien und Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel und organischen Basen wurden nach Trocknung über folgenden Reagenzien destilliert und unter Argonatmosphäre gelagert: Methanol und Ethanol (Mg); Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril, Triethylamin und Pyridin (CaH<sub>2</sub>); Diethylether, Tetrahydrofuran, Hexan, Pentan, Toluol und Benzol (Na/K).

#### Chromatographie

Säulenchromatographische Trennungen wurden bei leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie) an 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.

Die Reaktionskontrolle erfolgte auf Fertigfolien für Dünnschichtchromatographie (40 x 80 mm, Polygram<sup>®</sup> SIL G/UV254 bzw. Polygram<sup>®</sup> Alox N/UV254 der Firma Macherey-Nagel). Die Detektion erfolgte unter UV-Licht (254 oder 366 nm) oder durch Eintauchen in wässrige, schwefelsaure Cer(IV)ammoniumnitrat/Ammoniummolybdat-Lösung oder basische Kaliumpermanganatlösung und Anfärben in der Hitze.

#### Gehaltsbestimmung metallorganischer Reagenzien

Der Gehalt von Lithium- und Magnesiumorganischen Verbindungen wurde nach der Methode von *Paquette* durch Titration<sup>[151]</sup> oder mit Hilfe von Iod bestimmt.<sup>[152]</sup>

### **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 Sublimation unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) gereinigt und getrocknet. Die eingesetzten Molsiebe wurden vor der Verwendung bei 200 °C (Sandbad) für 24 h unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet und unter einer Argon-Atmosphäre gelagert.

## **5.2 Analytik**

### **Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

NMR-Spektren wurden an FT-NMR-Geräten der Firma Bruker im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen: DPX 300 bzw. AMX 300 ( $^1\text{H}$ : 300.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75.5 MHz) AMX 400 bzw. AV 400 ( $^1\text{H}$ : 400.1 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz) und DMX 600 ( $^1\text{H}$ : 600.2 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150.9 MHz). Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$  sowie  $^{13}\text{C}$ ) bzw.  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ , externer Standard) und Kopplungskonstanten ( $J$ ) in Hertz (Hz) angegeben. Als Referenz wurden die entsprechenden Restprotonengehalte verwendet:  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{\text{C}}$  77.0 ppm,  $\delta_{\text{H}}$  7.26 ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta_{\text{C}}$  53.8 ppm,  $\delta_{\text{H}}$  5.32 ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta_{\text{C}}$  128.1 ppm,  $\delta_{\text{H}}$  7.16 ppm;  $[\text{D}_8]$ -Toluol:  $\delta_{\text{C}}$  20.7 ppm,  $\delta_{\text{H}}$  2.09 ppm. Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplet, q: Quartett, pent: Quintett, sept: Septett, m: Multiplett, br.: breit.

### **Infrarotspektroskopie (IR)**

IR-Spektren wurden mittels ATR (attenuated total reflection) mit einem Spectrum One (Perkin-Elmer) Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen. Die Proben wurden direkt aufgetragen und die charakteristischen Absorptionsbanden in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Der Aufnahmebereich erstreckte sich von 650 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Massenspektrometrie (MS)**

Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte mit einem Finnigan MAT 8200 oder an einem Finnigan MAT 8400 Spektrometer. ESI-Messungen wurden mit 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 mit einem Finnigan MAT 95 Spektrometer (EI) oder einem Bruker APEX III FT-ICR-MS (ESI) gemessen.

### **Gaschromatographie (GC)**

Zur Analyse der Reaktionsmischungen wurde die analytische Gaschromatographie mit einem Hewlett Packard HP 6890-Gerät mit Detektor HP 5973 (GC/MS) durchgeführt. Zur Detektion der getrennten Verbindungen wurden Flammenionisationsdetektoren (FID) eingesetzt. Als interner Standard wurde Biphenyl verwendet.

### **Schmelzpunkte**

Schmelzpunkte wurden in einer offenen Kapillare auf einem Gerät der Firma Büchi (*B-540*) gemessen.

### **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.

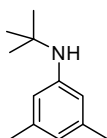
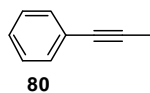
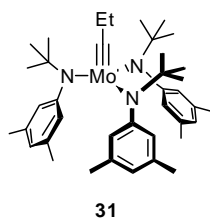
### **Gelpermeationschromatographie**

Zur Analyse der Polymere wurde eine analytische Gelpermeationschromatographie an einer Shimadzu LC-10 Anlage mit SPD-M10AVP Diodenarraydetektor durchgeführt. Dabei wurde eine Vorsäule (Agilent PLgel 5  $\mu\text{m}$  Guard, 50 x 7.5 mm) und Säule (Agilent PLgel 5  $\mu\text{m}$  MIXED-D, 300 x 7.5 mm) von Agilent verwendet. Die Auswertung der Chromatogramme wurde mit der Software Shimadzu LCsolution GPC Option vorgenommen, wobei die Molekulargewichtsverteilung der Probe relativ zu Polystyrol-Standards berechnet wurde.

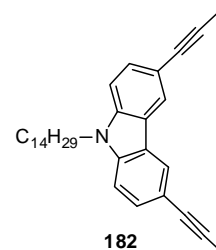
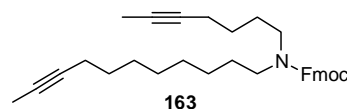
### 5.3 Arbeitskreisinterne Chemikalien

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

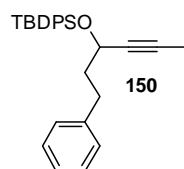
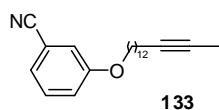
G. Seidel



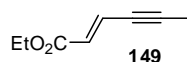
T. Scholl



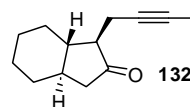
E. Heilmann



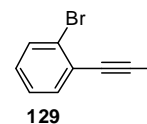
D. Clark



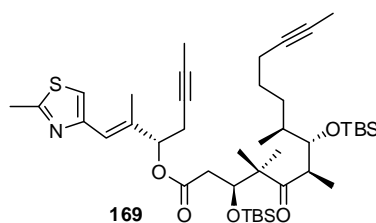
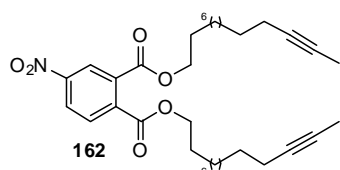
A. Jantsch



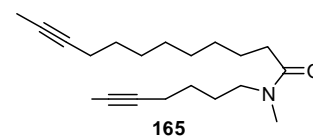
A. Martin-Lasanta



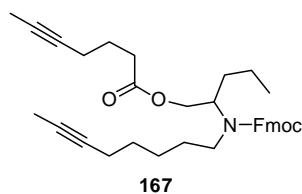
C. Mathes



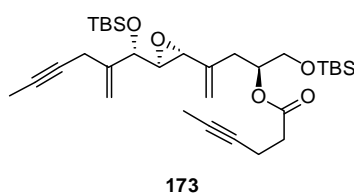
R. Stade



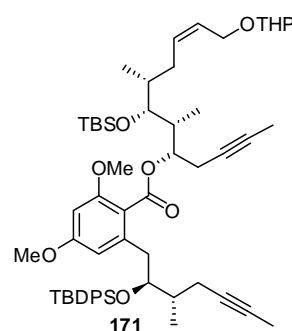
A. Rumbo



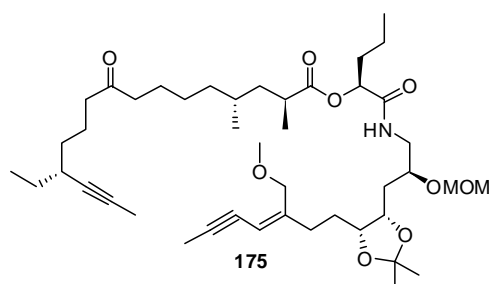
S. Flügge



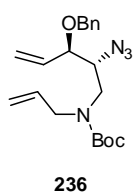
M. Bindl



M. Bonnekessel



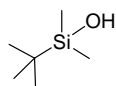
O. Thiel





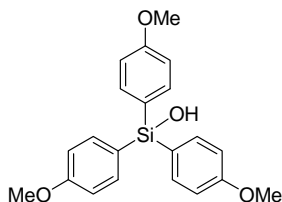
## 5.4 Darstellung der Silanole

### *tert*-Butyldimethylsilanol (**101**)



Eine Lösung von TBDMSCl (6.00 g, 39.8 mmol) in Diethylether (100 mL) wurde langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus Et<sub>2</sub>O (200 ml), Wasser (200 ml) und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.83 g, 39.8 mmol) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 1 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und *tert*-Butyldimethylsilanol (**101**) (5.26 g, quant.) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.79 (s, 1H), 0.90 (s, 9H), 0.08 ppm (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 25.9, 18.3, -3.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3292, 2955, 2930, 2886, 2858, 1736, 1471, 1464, 1362, 1253, 1006, 938, 832, 770, 668 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 132 [*M*<sup>+</sup>] (6), 75 (100), 61 (3), 56 (3), 47 (7), 45 (9); HRMS (EI): *m/z* ber. für [C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>OSi]<sup>+</sup>: 132.0971, gef.: 132.0970.

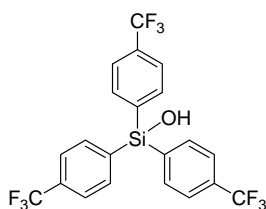
### Tris-(4-methoxyphenyl)silanol (**100a**)



Zu einer Lösung von 4-Bromanisol (39.5 g, 315 mmol) in THF (600 mL) wurde bei -78 °C *n*-BuLi (233 mL, 315 mmol, 1.35 M in Hexan) über 30 min getropft und die Reaktionsmischung für 2 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde SiCl<sub>4</sub> (12.0 mL, 105 mmol) zügig zugegeben, das Gemisch für 1 h bei -78 °C gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus Et<sub>2</sub>O (500 ml), Wasser (500 ml) und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10.1 g, 105 mmol) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 1 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 4:1) des Rohproduktes wurde Silanol **100a** (31.9 g, 83%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.53 (d, *J* = 8.7 Hz, 6H), 6.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 6H), 3.81 (s, 9H), 2.78 ppm (s, 1H), <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 161.7, 136.9, 127.4, 114.0, 55.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3413, 3017, 2957, 2836, 1902, 1736, 1591, 1563, 1502, 1460, 1440, 1397, 1275, 1243, 1178, 1113, 1026, 811, 796, 721 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%): 366 [*M*<sup>+</sup>] (100), 290 (3), 259 (71), 214 (16), 199 (3), 183

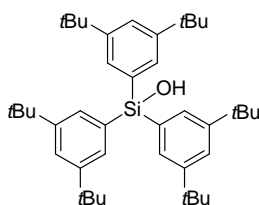
(3), 171 (3), 145 (5), 128 (2), 108 (2), 92 (3), 77 (4), 64 (2), 45 (6); HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$ : ber. für [C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Si+Na]<sup>+</sup>: 389.1177, gef.: 389.1180.

### Tris-(4-benzotrifluorid)silanol (100b)



Zu einer Lösung von 4-Brombenzotrifluorid (26.9 g, 120 mmol) in THF (300 mL) wurde bei -78 °C *n*-BuLi (75.0 mL, 120 mmol, 1.6 M in Hexan) über 30 min getropft und die Reaktionsmischung für 2 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde SiCl<sub>4</sub> (4.56 mL, 40.0 mmol) zügig zugegeben, das Gemisch für 1 h bei -78 °C gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus Et<sub>2</sub>O (250 ml), Wasser (250 ml) und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.84 g, 40.0 mmol) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 1 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus Hexan wurde Silanol **100b** (15.0 g, 78%) als farbloser Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.78 (d, *J* = 7.8 Hz, 6H), 7.70 (d, *J* = 7.8 Hz, 6H), 3.10 ppm (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 139.0, 135.8, 133.0 (q, *J* = 32 Hz), 125.9 (q, *J* = 272 Hz), 125.2 ppm (q, *J* = 3.8 Hz); <sup>19</sup>F NMR (375 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -63.46 ppm; IR (ATR): 3234, 3031, 1737, 1611, 1506, 1393, 1319, 1269, 1157, 1117, 1102, 1059, 1018, 957, 824, 788, 706 cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 480 [*M*<sup>+</sup>] (12), 461 (12), 335 (100), 271 (27), 252 (33), 209 (7), 201 (6), 183 (6), 145 (7), 126 (62), 45 (5); HRMS (ESI):  $m/z$  ber. für [C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>F<sub>9</sub>OSi-H]<sup>-</sup>: 479.0521, gef.: 479.0519.

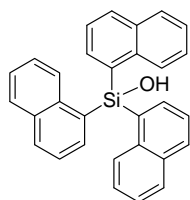
### Tris-(3,5-Di-*tert*-butylphenyl)silanol (100c)



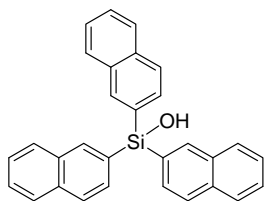
Zu einer Lösung von 1-Brom-3,5-di-*tert*-butylbenzol (9.87 g, 36.7 mmol) in THF (100 mL) wurde bei -78 °C *n*-BuLi (23.0 mL, 36.7 mmol, 1.6 M in Hexan) über 30 min getropft und die Reaktionsmischung für 2 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde SiCl<sub>4</sub> (1.40 mL, 12.2 mmol) zügig zugegeben, das Gemisch für 1 h bei -78 °C gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung langsam zu einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus Et<sub>2</sub>O (150 ml), Wasser (150 ml) und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.17 g, 40.0 mmol) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 1 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die

wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus Toluol wurde Silanol **100c** (5.16 g, 69%) als farbloser Feststoff erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.58$  (d,  $J = 2.0$  Hz, 6H), 7.53 (t,  $J = 2.0$  Hz, 3H), 2.61 (s, 1H), 1.32 ppm (s, 54H),  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 150.3, 135.3, 129.3, 124.5, 35.2, 31.7$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3669, 2952, 2902, 2867, 1778, 1585, 1476, 1409, 1390, 1361, 1202, 1151, 1023, 865, 788, 753, 711$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%): 613 [ $M^+$ ] (27), 597 (93), 556 (5), 440 (22), 425 (100), 407 (19), 378 (6), 351 (5), 291 (28), 251 (16), 235 (9), 205 (13), 57 (36); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{OSi}+\text{Na}]^+$ : 635.4617, gef.: 635.4619.

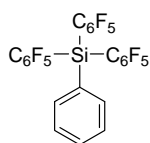
### Tris-(1-naphtyl)silanol (100d)



Zu einer Lösung von 1-Bromnaphthalin (20.0 mL, 144 mmol) in THF (400 mL) wurde bei  $-78$  °C  $n\text{-BuLi}$  (107 mL, 144 mmol, 1.35 M in Hexan) über 30 min getropft und die Reaktionsmischung für 2 h bei  $-78$  °C gerührt. Anschließend wurde  $\text{SiCl}_4$  (5.44 mL, 47.5 mmol) zügig zugegeben, das Gemisch für 1 h bei  $-78$  °C gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung langsam zu einer auf  $0$  °C gekühlten Mischung aus  $\text{Et}_2\text{O}$  (250 ml), Wasser (250 ml) und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (4.56 g, 47.5 mmol) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 1 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus Toluol wurde Silanol **100d** (16.2 g, 80%) als farbloser Feststoff erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.31$  (d,  $J = 8.5$  Hz, 3H), 7.99 (d,  $J = 8.2$  Hz, 3H), 7.93 (d,  $J = 8.1$  Hz, 3H), 7.67 (dd,  $J = 6.8, 1.3$  Hz, 3H), 7.47 (td,  $J = 7.5, 1.2$  Hz, 3H), 7.40 (dd,  $J = 8.1, 6.8$  Hz, 3H), 7.34 (td,  $J = 7.5, 1.4$  Hz, 3H), 3.53 ppm (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 137.6, 137.1, 134.3, 134.1, 131.5, 129.4, 128.6, 126.5, 126.1, 125.6$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3450, 3048, 1708, 1587, 1504, 1373, 1319, 1258, 1217, 1145, 1094, 1043, 1023, 985, 854, 825, 801, 775, 733, 669$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 426 [ $M^+$ ] (100), 407 (9), 299 (67), 281 (25), 252 (72), 171 (58), 127 (57), 101 (5), 77 (8), 45 (11); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{OSi}+\text{Na}]^+$ : 449.1333, gef.: 449.1332.

**Tris-(2-naphtyl)silanol (100e)**

Zu einer Lösung von 2-Bromnaphthalin (25.0 g, 121 mmol) in THF (400 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-BuLi (75.4 mL, 121 mmol, 1.6 M in Hexan) über 30 min getropft und die Reaktionsmischung für 2 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde  $\text{SiCl}_4$  (4.61 mL, 40.2 mmol) zügig zugegeben, das Gemisch für 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung langsam zu einer auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Mischung aus  $\text{Et}_2\text{O}$  (250 ml), Wasser (250 ml) und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (3.86 g, 40.2 mmol) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 1 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation aus Toluol wurde Silanol **100e** (14.1 g, 82%) als farbloser Feststoff erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.27$  (s, 3H), 7.91 (d,  $J = 5.4$  Hz, 3H), 7.89 (d,  $J = 5.1$  Hz, 3H), 7.84 (d,  $J = 8.1$  Hz, 3H), 7.80 (dd,  $J = 8.2, 1.1$  Hz, 3H), 7.56 (td,  $J = 7.5, 1.4$  Hz, 3H), 7.50 (td,  $J = 7.5, 1.4$  Hz, 3H), 3.14 ppm (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 136.9, 134.8, 133.4, 133.2, 131.0, 128.8, 128.2, 127.7, 127.4, 126.6$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3619, 3422, 3046, 1915, 1813, 1706, 1625, 1589, 1568, 1498, 1459, 1328, 1272, 1241, 1136, 1088, 1013, 947, 852, 814, 798, 742\text{ cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 426 [ $M^+$ ] (27), 299 (20), 254 (24), 171 (5), 128 (100), 102 (7), 77 (4), 64 (6), 51 (7); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{OSi}+\text{Na}]^+$ : 449.1333, gef.: 449.1332.

**Tris(pentafluorophenyl)phenylsilan (103)**

Zu einer Lösung von 4-Brompentafluorobenzol (23.0 g, 93.1 mmol) in Diethylether (200 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *n*-BuLi (58.2 mL, 93.1 mmol, 1.6 M in Hexan) über 30 min zugetropft und die Reaktionsmischung für 2 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde Trichlorphenylsilan (7.15 g, 33.8 mmol) in Diethylether (20 mL) über 15 min zugetropft, das Gemisch für 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde Wasser (200 mL) zu der Reaktionsmischung gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Sublimation ( $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10^{-3}$  mbar) und anschließender Umkristallisation aus Hexan wurde Phenylsilan **103** (14.7 g, 72%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt:  $138\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H NMR}$  (400

MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.64$  (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H),  $7.55$  (tt,  $J = 7.5, 1.4$  Hz, 1H),  $7.45$  ppm (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 151.0$  (dm,  $J = 244$  Hz),  $145.5$  (dm,  $J = 258$  Hz),  $139.4$  (dm,  $J = 254$  Hz),  $135.1$ ,  $135.0$ ,  $132.1$ ,  $132.0$ ,  $128.9$ ,  $128.8$ ,  $128.2$ ,  $105.1$  ppm (t,  $J = 26$  Hz); <sup>19</sup>F NMR (375 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -125.2$  (d,  $J = 17.8$  Hz),  $-147.9$  (tt,  $J = 19.8, 4.7$  Hz),  $-(160.4-160.5)$  ppm (m); IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3080, 1643, 1519, 1461, 1430, 1380, 1290, 1195, 1086, 1026, 968, 845, 758, 737, 728, 693$  cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%):  $606$  [ $M^+$ ] (100),  $586$  (6),  $482$  (2),  $439$  (3),  $406$  (5),  $389$  (4),  $373$  (9),  $354$  (14),  $334$  (16),  $316$  (12),  $296$  (6),  $285$  (5),  $277$  (12),  $258$  (10),  $227$  (10),  $206$  (22),  $187$  (10),  $143$  (4),  $129$  (6),  $77$  (7),  $51$  (3); HRMS (EI):  $m/z$ : ber. für [C<sub>24</sub>H<sub>5</sub>F<sub>15</sub>Si]<sup>+</sup>:  $605.9926$ , gef.:  $605.9921$ . Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[109]</sup>

### Chlorotris(perfluorophenyl)silan (104)

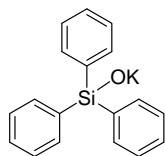
Zu einer Suspension von AlCl<sub>3</sub> (2.13 g, 16.0 mmol) in Dichlormethan (70 mL) wurde (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiPh (**103**) (8.8 g, 14.5 mmol) in Dichlormethan (30 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten unter Vakuum entfernt, der Rückstand durch mehrfache Sublimation (100 °C, 10<sup>-3</sup> mbar) gereinigt, und Chlorosilan **104** (6.73 g, 82%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 80-82 °C; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 151.7$  (dm,  $J = 248$  Hz),  $147.0$  (dm,  $J = 260$  Hz),  $140.2$  (dm,  $J = 252$  Hz),  $104.4$  ppm (t,  $J = 26$  Hz); <sup>19</sup>F NMR (375 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -126.6$  (d,  $J = 20.2$  Hz),  $-145.6$  (tt,  $J = 19.9, 5.8$  Hz),  $-159.9$  ppm (tq,  $J = 20.5, 6.5$  Hz). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[109]</sup>

### Tris(pentafluorophenyl)silanol (105)

Zu einer Lösung von (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiCl (**104**) (5.66 g, 10.0 mmol) in Dichlormethan (50 mL) wurde Wasser (180  $\mu$ L, 10.0 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Komponenten unter Vakuum entfernt und Silanol **105** (5.37 g, 98%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 92-94 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 3.75$  ppm (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 151.1$  (dm,  $J = 246$  Hz),  $146.0$  (dm,  $J = 259$  Hz),  $139.3$  (dm,  $J = 254$  Hz),  $105.7$  ppm (t,  $J = 28$  Hz); <sup>19</sup>F NMR (470 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -128.5$  (d,  $J = 18.8$  Hz),  $-147.1$  (tt,  $J = 19.8, 4.6$  Hz),  $-160.3$  ppm (tq,  $J = 20.3, 6.6$  Hz); IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3434, 3065, 1645, 1520, 1458, 1379, 1295, 1091, 1027, 966, 867, 843, 806, 755, 729$  cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%):  $546$  [ $M^+$ ] (100),  $444$  (2),  $398$  (4),  $359$  (4),  $331$  (26),  $296$  (9),  $277$

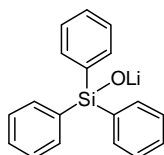
(39), 247 (17), 227 (16), 211 (4), 183 (10), 168 (11), 148 (6), 129 (8), 99 (7), 83 (6), HRMS (EI):  $m/z$ : ber. für  $[C_{18}HF_{15}OSi]^+$ : 545.9556, gef.: 545.9557.

### Kaliumtriphenylsilanolat



Zu einer Lösung von Triphenylsilanol (20.4 g, 73.6 mmol) in Toluol (150 mL) wurde portionsweise Kaliumhydrid (3.54 g, 73.6 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde filtriert, das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeengt und  $Ph_3SiOK$  (22.5 g, 97%) als farbloser Feststoff erhalten.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.43 (dd,  $J$  = 7.4, 1.4 Hz, 6H), 7.32 (tt,  $J$  = 7.4, 1.4 Hz, 3H), 7.23 ppm (t,  $J$  = 7.4 Hz, 6H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 143.8, 134.7, 128.8, 128.3 ppm.

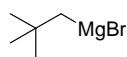
### Lithiumtriphenylsilanolat



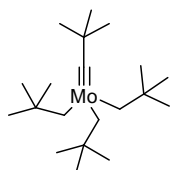
Zu einer Lösung von Triphenylsilanol (10.0 g, 36.2 mmol) in Toluol (150 mL) wurde bei  $-78\text{ }^\circ C$   $n$ -BuLi (22.6 mL, 36.2 mmol, 1.6 M in Hexan) über 30 min zugetropft und die Reaktionsmischung für 1 h bei  $-78\text{ }^\circ C$  gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 1 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum wurde  $Ph_3SiOLi$  (10.1 g, 99%) als farbloser Feststoff erhalten.

## 5.5 Darstellung der Molybdän-Alkyldin-Komplexe

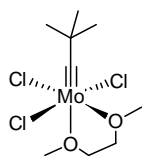
### Neopentylmagnesiumbromid (8)



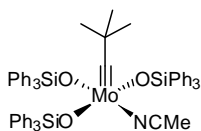
In einem trockenem und mit Argon gefluteten Kolben wurde Magnesium (730 mg, 30.0 mmol) für 12 h mit Iod (76 mg, 0.3 mmol) gerührt. Anschließend wurde Diethylether (15 mL) zugegeben und das Gemisch für 10 min gerührt. Danach wurde Neopentylbromid (2.54 mL, 25.0 mmol) in Diethylether (15 mL) langsam zugetropft, sodass die Reaktionsmischung kontinuierlich am Sieden war. Nach vollständiger Zugabe wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und bei  $0\text{ }^\circ C$  gegen Iod in einer LiCl-Lsg. (0.5 M in THF) titriert.<sup>[152]</sup>

**[Mo(≡C<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (77)**<sup>[21a]</sup>

Zu einer Lösung von Neopentylmagnesiumbromid (**8**) (60.0 mL, 48.0 mmol, 0.80 M in Et<sub>2</sub>O) wurde bei -78 °C eine Lösung von MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**76**) (1.59 g, 8.00 mmol) in Diethylether (20 mL) über 1 h getropft und das Gemisch für 2 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde über 4 h auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung für weitere 4 h gerührt. Nach Filtration wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert, das Pentan unter Vakuum entfernt, und der Alkylidin-Komplex [Mo(≡C<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**77**) (243 mg, 0.64 mmol, 8 %) mittels Destillation (80 °C, 10<sup>-3</sup> mbar) als gelbe Flüssigkeit erhalten. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.53 (s, 9H), 1.41 (s, 6H), 1.16 ppm (s, 27H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 324.0, 88.4, 53.8, 34.2, 33.8, 30.5 ppm.

**[Mo(≡C<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(dme)] (78)**<sup>[21a]</sup>

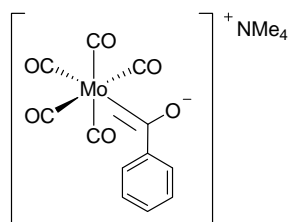
Zu einer Lösung von [Mo(≡C<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**77**) (243 mg, 0.64 mmol) in Diethylether (2.5 mL) wurde bei 0 °C 1,2-Dimethoxyethan (0.20 mL, 1.92 mmol) gegeben und das Gemisch für 15 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde HCl (1.00 mL, 1.98 mmol, 1.98 M in Et<sub>2</sub>O) über 15 min zugetropft, auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung für 1 h gerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde mit kaltem Diethylether (1 mL) gewaschen und [Mo(≡C<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(dme)] (**78**) (220 mg, 95 %, 0.61 mmol) als blauer Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 3.25 (*br s*, 6H), 2.90 (s, 4H), 1.16 ppm (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 340.9, 76.5, 71.5, 69.1, 59.1, 53.5, 27.6 ppm.

**[Mo(≡C<sup>t</sup>Bu)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(MeCN)] (79)**

Zu einer Suspension von Ph<sub>3</sub>SiOLi (118 mg, 0.42 mmol) in Diethylether (1 mL) wurde bei -40 °C [Mo(≡C<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(dme)] (**78**) (50.0 mg, 0.14 mmol) portionsweise über 10 min zugegeben und das Gemisch für 1 h bei -40 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung für 1 h gerührt, unlösliche Bestandteile abfiltriert und dem Filtrat Acetonitril (1 mL) zugesetzt. Die Lösung wurde unter Vakuum auf 1 mL Volumen eingengt und über Nacht auf -40 °C gekühlt, wobei sich rote Kristalle bildeten. Die überstehende Lösung wurde abgehebert und nach Trocknung des Rückstands [Mo(≡C<sup>t</sup>Bu)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(MeCN)] (**79**) (123 mg, 85%) in Form roter Kristalle

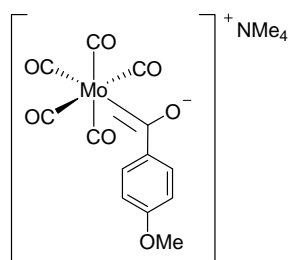
erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_8]$ -Toluol):  $\delta = 7.83$  (dd,  $J = 7.7, 1.3$  Hz, 18 H); 7.21-7.10 (m, 27H), 0.56 (s, 3H), 0.38 ppm (s, 9H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $[\text{D}_8]$ -Toluol):  $\delta = 323.5, 136.9, 135.9, 130.1, 128.2, 127.9, 54.9, 29.4, 1.4$  ppm.

**$[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{COPh}]$  (**82a**)<sup>[107a]</sup>**



In einem 2 L Dreihals-Kolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Gasüberleitungshahn wurde Molybdänhexacarbonyl (**81**) (35.0 g, 132.6 mmol) in Diethylether (1.5 L) in der Siedehitze gelöst. Anschließend wurde Phenyllithium (73.7 mL, 132.6 mmol 1.80 M in *n*-Bu<sub>2</sub>O) über 10 min zugetropft und nach vollständiger Zugabe das Gemisch für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (200 mL) aufgenommen, NMe<sub>4</sub>Br (47.4 g, 199 mmol) in Wasser (100 mL) hinzugegeben und das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Hexan (100 ml) gewaschen und unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (200 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt mit Diethylether (600 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{COPh}]$  (**82a**) (33.3 g, 61%) als oranger mikrokristalliner Feststoff erhalten. Das  $^1\text{H NMR}$  zeigt zwei verschiedene Signalsätze (ca. 9:1).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.44$  (dd,  $J = 8.2, 1.4$  Hz, 2H), 7.36 (tt,  $J = 7.2, 1.4$  Hz, 2H), 7.23 (tt,  $J = 7.2, 1.4$  Hz, 1H), 3.21 ppm (s, 12H); Minderkomponente:  $\delta = 7.78$  (dd,  $J = 7.7, 1.4$  Hz, 2H), 6.87 (tt,  $J = 7.1, 1.5$  Hz, 2H), 6.78 (tt,  $J = 7.1, 1.5$  Hz, 1H), 3.21 ppm (s, 12H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 298.2, 218.6, 212.8, 211.7, 201.6, 170.9, 156.1, 146.7, 128.7, 128.4, 127.9, 126.2, 125.0, 121.7, 56.5$  ppm (t,  $J = 4$  Hz); IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3032, 2046, 1946, 1856, 1575, 1509, 1485, 1466, 1417, 1294, 1121, 1071, 947, 835, 762, 698, 656$   $\text{cm}^{-1}$ .

**$[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{COAr}]$  (**82b**) (Ar = 4-Methoxyphenyl)**

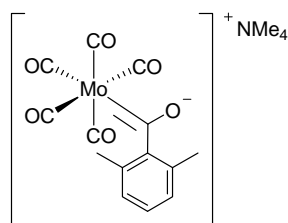


Zu einer Lösung von 4-Iodanisol (22.2 g, 95.0 mmol) in Toluol (200 mL) wurde *n*-BuLi (59.4 mL, 95.0 mmol, 1.6 M in Hexan) über 15 min getropft und das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde in einem 2 L Dreihals-Kolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Gasüberleitungshahn Molybdänhexacarbonyl (**81**) (25.1 g, 95.0 mmol) in Diethylether (1 L) suspendiert und die zuvor hergestellte Li-Verbindung mittels Tropftrichter über 15 min

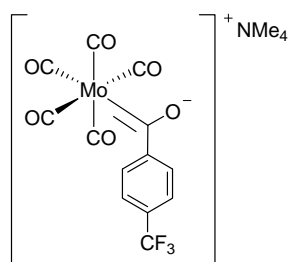


zugetropft. Nach 1 h wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (200 mL) aufgenommen, NMe<sub>4</sub>Br (22.0 g, 143 mmol) in Wasser (100 mL) hinzugefügt und das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal mit Wasser (150 mL) gewaschen. Nach Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [NMe<sub>4</sub>][Mo(CO)<sub>5</sub>COAr] (**82b**) (35.7 g, 84%) als oranger mikrokristalliner Feststoff erhalten. Das <sup>1</sup>H NMR zeigt zwei verschiedene Signalsätze (ca. 9:1). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.58 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.29 ppm (s, 12H); Minderkomponente: δ = 7.63 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.57 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 3.68 (s, 3H), 3.29 ppm (s, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 294.7, 218.3, 212.9, 212.0, 201.6, 160.5, 148.5, 146.4, 129.8, 128.1, 120.9, 114.2, 112.7, 56.6 ppm (t, *J* = 4 Hz), 55.5; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3033, 2045, 1952, 1842, 1594, 1516, 1483, 1446, 1299, 1253, 1122, 1029, 947, 851, 835, 775 cm<sup>-1</sup>.

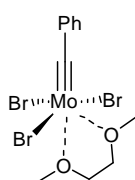
#### [NMe<sub>4</sub>][Mo(CO)<sub>5</sub>COAr] (**82c**) (Ar = 2,6-Dimethylphenyl)



Zu einer Lösung von 2-Brom-1,3-dimethylbenzol (2.01 mL, 15.0 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde *n*-BuLi (9.38 mL, 15.0 mmol, 1.6 M in Hexan) über 15 min getropft und das Gemisch 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde in einem 500 mL Dreihals-Kolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Gasüberleitungshahn Molybdänhexacarbonyl (**81**) (3.96 g, 15.0 mmol) in Diethylether (250 mL) in der Siedehitze gelöst und die zuvor hergestellte Li-Verbindung mittels Tropftrichter über 10 min zugetropft. Nach 30 min wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (20 mL) aufgenommen, NMe<sub>4</sub>Br (3.45 g, 22.5 mmol) in Wasser (20 mL) hinzugefügt und das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Diethylether (20 mL) gewaschen und unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (30 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und mit Diethylether (150 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [NMe<sub>4</sub>][Mo(CO)<sub>5</sub>COAr] (**82c**) (4.20 g, 63 %) als gelber Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6.88-6.82 (m, 3H), 3.22 (s, 12H), 2.17 ppm (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 312.5, 218.3, 211.1, 161.2, 128.2, 127.5, 126.3, 124.7, 56.5 (t, *J* = 4 Hz), 18.5 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3020, 2046, 1955, 1862, 1714, 1546, 1517, 1483, 1416, 1374, 947, 826, 766, 691 cm<sup>-1</sup>.

**[NMe<sub>4</sub>][Mo(CO)<sub>5</sub>COAr] (82d) (Ar = 4-Trifluormethylphenyl)**

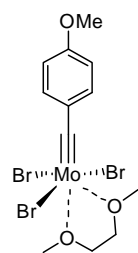
Zu einer Lösung von 4-Brombenzotrifluorid (12.5 g, 55.6 mmol) in Diethylether (100 mL) wurde bei  $-60^{\circ}\text{C}$  *n*-BuLi (34.7 mL, 55.6 mmol, 1.6 M in Hexan) über 15 min getropft und die Reaktionslösung über 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde in einem 1 L Dreihals-Kolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Gasüberleitungshahn Molybdänhexacarbonyl (**81**) (14.7 g, 55.6 mmol) in Diethylether (500 mL) in der Siedehitze gelöst und die zuvor hergestellte Li-Verbindung mittels Tropftrichter über 10 min zugetropft. Nach 30 min wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (50 mL) aufgenommen, NMe<sub>4</sub>Br (12.9 g, 83.4 mmol) in Wasser (50 mL) hinzugefügt und das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Diethylether (20 mL) gewaschen und unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt mit Diethylether (800 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [NMe<sub>4</sub>][Mo(CO)<sub>5</sub>COAr] (**82d**) (14.5 g, 54%) als oranger Feststoff erhalten. Das <sup>1</sup>H NMR zeigt zwei verschiedene Signalsätze (ca. 95:5). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.59 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 3.35 ppm (s, 12H); Minderkomponente:  $\delta$  = 7.96 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.07 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 3.35 ppm (s, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 298.9, 218.4, 212.0, 211.1, 201.1, 184.7, 181.7, 159.5, 146.2, 130.4, 129.2, 129.1 (q, *J* = 32 Hz), 127.7 (q, *J* = 270 Hz), 126.4, 125.1 (q, *J* = 3.8 Hz), 124.3, 123.7, 123.4 (q, *J* = 32 Hz), 120.9 (q, *J* = 3.8 Hz), 56.7 ppm (t, *J* = 4 Hz); <sup>19</sup>F NMR (375 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -62.29 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3026, 2052, 1961, 1856, 1607, 1566, 1518, 1487, 1371, 1321, 1158, 1117, 1062, 1012, 945, 833, 766, 706 cm<sup>-1</sup>.

**[Mo(≡CPh)Br<sub>3</sub>(dme)] (84a)**<sup>[107c]</sup>

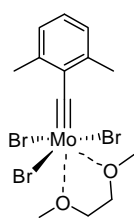
Zu einer Lösung von [NMe<sub>4</sub>][Mo(CO)<sub>5</sub>COPh] (**82a**) (10.0 g, 24.1 mmol) in Dichlormethan (800 mL) wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte Lösung von Oxalylbromid (2.37 mL, 25.3 mmol) in Dichlormethan (10 mL) getropft. Nach 15 min Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde erwärmt bis sich die Lösung von orangebraun nach gelb verfärbte (etwa bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ) und danach sofort wieder auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Danach wurde die Reaktionslösung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zügig durch Celite filtriert, sodass ein hell gelbes Filtrat erhalten wurde. Der Lösung wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nacheinander

1,2-Dimethoxyethan (12.5 mL, 120.5 mmol) und eine auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte Lösung von Brom (1.25 mL, 25.3 mmol) in Dichlormethan (10 mL) zugetropft. Nach 15 min Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt (Lösung verfärbte sich dabei von grün zu orange-braun) und das Gemisch bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (120 mL) aufgenommen und Pentan (600 mL) zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (120 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (600 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CPh})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**84a**) (6.2 g, 50%) als brauner kristalliner Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.55\text{--}7.48$  (m, 4H), 7.21 (tt,  $J = 7.2, 1.6$  Hz, 1H), 4.06 (br s, 2H), 4.04 (br s, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.91 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 330.7, 140.4, 131.9, 131.7, 126.9, 77.6, 71.1, 69.4, 58.0$  ppm; Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{MoO}_2$ : C 25.66, H 2.94; gef.: C 25.42, H 2.99.

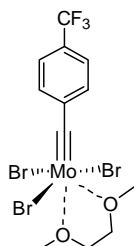
#### $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})\text{Br}_3(\text{dme})]$ (**84b**) (Ar = 4-Methoxyphenyl)



Zu einer Lösung von  $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{COAr}]$  (**82b**) (32.2 g, 72.2 mmol) in Dichlormethan (800 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte Lösung von Oxalylbromid (6.98 mL, 74.4 mmol) in Dichlormethan (30 mL) getropft (Verfärbung von orange nach violett). Nach 15 min Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde erwärmt bis sich die Lösung von violett nach gelb verfärbte (etwa bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und danach sofort wieder auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Danach wurde die Reaktionslösung bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zügig filtriert, sodass ein hell gelbes Filtrat erhalten wurde. Der Lösung wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  1,2-Dimethoxyethan (37.5 mL, 361 mmol) und eine auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte Lösung von Brom (3.81 mL, 74.4 mmol) in Dichlormethan (30 mL) zugetropft. Nach 15 min Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt (Lösung verfärbte sich dabei von grün zu orange-braun) und das Gemisch bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (200 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (1 L) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**84b**) (34.3 g, 87 %) als rot-brauner mikrokristalliner Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.44$  (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 6.98 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 4.03 (br s, 4H), 3.92 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 3.88 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 332.8, 163.4, 135.6, 135.0, 113.2, 78.7, 73.0, 70.3, 60.5, 55.9$  ppm; Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{MoO}_3$ : C 26.45, H 3.14; gef.: C 22.82, H 2.07.

**[Mo( $\equiv$ CAr)Br<sub>3</sub>(dme)] (84c) (Ar = 2,6-Dimethylphenyl)**

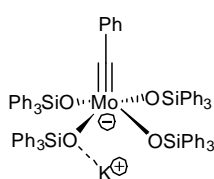
Zu einer Lösung von [NMe<sub>4</sub>][Mo(CO)<sub>5</sub>COAr] (**82c**) (890 mg, 2.00 mmol) in Dichlormethan (30 mL) wurde bei -78 °C eine auf -78 °C vorgekühlte Lösung von Oxalylbromid (0.18 mL, 2.04 mmol) in Dichlormethan (4 mL) zugetropft. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde erwärmt bis sich die Lösung von orange-braun nach gelb verfärbte (etwa bei -30 °C) und danach sofort wieder auf -78 °C gekühlt. Danach wurde die Reaktionslösung bei -78 °C zügig filtriert, sodass ein hell gelbes Filtrat erhalten wurde. Der Lösung wurden bei -78 °C nacheinander 1,2-Dimethoxyethan (1.04 mL, 10.0 mmol) und eine auf -78 °C vorgekühlte Lösung von Brom (0.11 mL, 2.04 mmol) in Dichlormethan (4 mL) zugetropft. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt (Lösung verfärbte sich dabei von grün zu orange-braun) und das Gemisch bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (30 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (100 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [Mo( $\equiv$ CAr)Br<sub>3</sub>(dme)] (**84c**) (927 mg, 1.71 mmol; 85 %) als rot-brauner kristalliner Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.09 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.79 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.03 (s, 4H), 3.95 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 3.24 ppm (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 339.7, 146.2, 140.5, 132.3, 127.0, 78.8, 73.7, 70.1, 60.5, 20.9 ppm.

**[Mo( $\equiv$ CAr)Br<sub>3</sub>(dme)] (84d) (Ar = Trifluormethylphenyl)**

Zu einer Lösung von [NMe<sub>4</sub>][Mo(CO)<sub>5</sub>COAr] (**82d**) (14.4 g, 29.9 mmol) in Dichlormethan (500 mL) wurde bei -78 °C eine auf -78 °C vorgekühlte Lösung von Oxalylbromid (2.89 mL, 30.8 mmol) in Dichlormethan (10 mL) getropft. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde erwärmt bis sich die Lösung von orange-braun nach gelb verfärbte (etwa bei -30 °C) und danach sofort wieder auf -78 °C gekühlt. Danach wurde die Reaktionslösung bei -78 °C zügig filtriert, sodass ein hell gelbes Filtrat erhalten wurde. Der Lösung wurden bei -78 °C 1,2-Dimethoxyethan (15.6 mL, 150 mmol) und eine auf -78 °C vorgekühlte Lösung von Brom (1.57 mL, 30.8 mmol) in Dichlormethan (10 mL) zugetropft. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (200 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen,

unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (800 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**84d**) (11.5 g, 66 %) als hell grüner Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.80$  (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.64 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 4.09 (br s, 2H), 4.03 (br s, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.87 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 327.3$ , 142.9, 133.6 (q,  $J = 32$  Hz), 133.1, 125.1 (q,  $J = 3.8$  Hz), 124.8 (q,  $J = 272$  Hz), 78.5, 73.0, 70.4, 60.8 ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -63.20$  ppm.

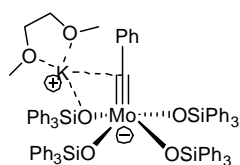
### $[\text{Mo}(\equiv\text{CPh})(\text{OSiPh}_3)_4]\text{K}$ (**87a**)



Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\equiv\text{CPh})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**84a**) (2.76 g, 5.36 mmol) in Toluol (100 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiOK}$  (8.43 g, 26.8 mmol) in Toluol (150 mL) über 10 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert.

Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeeengt und der Rückstand in Diethylether (150 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt und Pentan (150 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (500 mL) hinzugefügt und die erhaltene Suspension auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CPh})(\text{OSiPh}_3)_4\text{K}]$  (**87a**) (4.41 g, 62%) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.49$  (d,  $J = 6.6$  Hz, 24H), 7.21 (tt,  $J = 7.4$ , 1.3 Hz, 12H), 6.95 (t,  $J = 7.7$  Hz, 24H), 6.81-6.79 (m, 3H), 6.13-6.11 ppm (m, 2H),  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 282.9$ , 144.6, 139.5, 136.4, 130.4, 129.1, 127.7, 127.3, 127.0 ppm; Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{79}\text{H}_{65}\text{KMoO}_4\text{Si}_4$ : C 71.57, H 4.94; gef.: C 70.99, H 4.87.

### $[\text{Mo}(\equiv\text{CPh})(\text{OSiPh}_3)_4][\text{K}(\text{dme})]$ (**85a**)

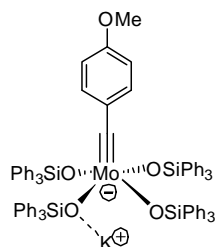


Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\equiv\text{CPh})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**84a**) (1.15 g, 2.23 mmol) in Toluol (50 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiOK}$  (2.81 g, 8.93 mmol) in Toluol (50 mL) über 10 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert.

Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeeengt und der Rückstand in 1,2-Dimethoxyethan (10 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde 15 min gerührt und Pentan (50 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (50 mL) hinzugefügt und die erhaltene Suspension auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CPh})(\text{OSiPh}_3)_4\text{K}(\text{dme})]$  (**85a**) (1.37 g,

44%) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ -Toluol): = 7.71 (d,  $J = 8.0$  Hz, 24H), 7.08 (tt,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 12H), 6.94 (t,  $J = 7.5$  Hz, 24H), 6.82 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 6.67 (tt,  $J = 7.5, 1.2$  Hz, 1H), 6.49 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 3.05 (s, 4H), 2.86 ppm (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $[\text{D}_8]$ -Toluol): = 274.8, 145.4, 140.0, 137.0, 136.4, 136.0, 130.7, 130.4, 129.5, 129.3, 128.4, 128.0, 127.7, 127.0, 72.0, 58.9 ppm.

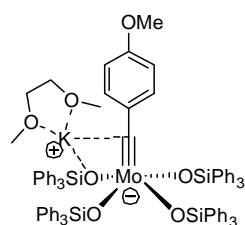
### $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiPh}_3)_4]\text{K}$ (**87b**) (Ar = 4-Methoxyphenyl)



Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**84b**) (15 g, 27.5 mmol) in Toluol (400 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiOK}$  (43.3 g, 138 mmol) in Toluol (400 mL) über 20 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt

und der Rückstand in Diethylether (300 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt und Pentan (300 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (250 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (750 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiPh}_3)_4]\text{K}$  (**87b**) (25.4 g, 68%) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 7.51 (d,  $J = 7.5$  Hz, 24H), 7.20 (t,  $J = 7.5$  Hz, 12H), 6.95 (t,  $J = 7.5$  Hz, 24H), 6.34 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 6.13 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 3.68 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 283.1, 158.6, 139.7, 138.9, 136.4, 135.5, 132.2, 130.3, 129.1, 128.1, 127.7, 112.4, 55.5 ppm; Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{80}\text{H}_{67}\text{KMoO}_5\text{Si}_4$ : C 70.87, H 4.98; gef.: C 70.47, H 5.04.

### $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiPh}_3)_4][\text{K}(\text{dme})]$ (**85b**) (Ar = 4-Methoxyphenyl)

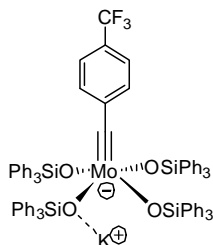


Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**84b**) (1.2 g, 2.2 mmol) in Toluol (50 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiOK}$  (2.77 g, 8.81 mmol) in Toluol (50 mL) über 10 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit

eingengt und der Rückstand in 1,2-Dimethoxyethan (10 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde 15 min gerührt und Pentan (50 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (50 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiPh}_3)_4]\text{K}(\text{dme})$  (**85b**) (1.72 g, 54%) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 7.49 (d,  $J = 7.5$  Hz, 24H), 7.21 (t,  $J = 7.5$  Hz, 12H),

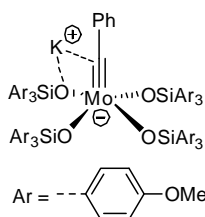
6.97 (t,  $J = 7.5$  Hz, 24H), 6.36 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 6.06 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.43 (s, 4H), 3.13 ppm (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 281.9, 158.5, 139.8, 139.0, 136.4, 135.5, 131.9, 130.3, 129.0, 128.1, 127.6, 112.6, 71.8, 58.9, 55.5$  ppm.

#### [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K (**87d**) (Ar = 4-Trifluormethylphenyl)



Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )Br<sub>3</sub>(dme)] (**84d**) (2.8 g, 4.8 mmol) in Toluol (100 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (6.80 g, 21.6 mmol) in Toluol (100 mL) über 10 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeengt und der Rückstand in Diethylether (100 mL) aufgenommen. Der Lösung wurde Pentan (150 mL) hinzugefügt und nach Kühlung auf -78 °C der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen, die Lösung filtriert und dem Filtrat Pentan (300 mL) hinzugefügt. Nach Kühlung auf -78 °C wurde der Niederschlag abfiltriert, unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet und [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K (**87d**) (4.09 g, 61%) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.56$  (d,  $J = 7.5$  Hz, 24H), 7.24 (t,  $J = 7.4$  Hz, 12H), 7.05 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.00 (t,  $J = 7.5$  Hz, 24H), 6.30 ppm (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 281.0, 146.5, 139.5, 136.5, 135.9, 135.6, 130.9, 130.4, 129.3, 128.2, 128.1$  (q,  $J = 32$  Hz), 127.8, 125.9 (q,  $J = 272$  Hz), 124.1 ppm (q,  $J = 3.8$  Hz);  $^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -62.53$  ppm.

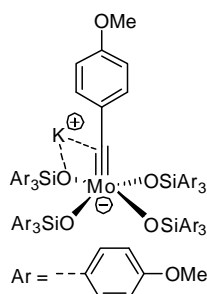
#### [Mo( $\equiv\text{CPh}$ )(OSiAr<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K (**106**) (Ar = 4-Methoxyphenyl)



Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv\text{CPh}$ )Br<sub>3</sub>(dme)] (**84a**) (78.0 mg, 0.15 mmol) in Toluol (2 mL) wurde eine Lösung von Ar<sub>3</sub>SiOK (306 mg, 0.76 mmol) in Toluol (3 mL) über 10 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeengt und der Rückstand in Diethylether (2 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt und Pentan (2 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (1 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (3 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv\text{CPh}$ )(OSiAr<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K (**106**) (163 mg, 64%) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.40$  (d,  $J = 8.6$  Hz, 24H), 6.82-6.79 (m, 3H), 6.51 (d,  $J = 8.6$  Hz, 24H),

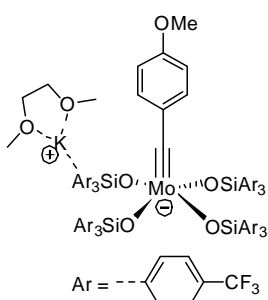
6.10 (dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, 2H), 3.66 ppm (s, 36H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 281.2, 160.6, 144.7, 137.9, 131.2, 130.3, 126.7, 113.3, 55.2$  ppm.

### [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )(OSiAr $_3$ ) $_4$ ]K (**106a**) (Ar = 4-Methoxyphenyl)



Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**84b**) (2.41 g, 4.42 mmol) in Toluol (100 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Ar}_3\text{SiOK}$  (7.30 g, 19.9 mmol) in Toluol (100 mL) über 10 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und der Rückstand in Diethylether (100 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt und Pentan (100 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (30 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (300 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiAr}_3)_4\text{K}]$  (**106a**) (4.56 g, 60%) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.42$  (d,  $J = 8.6$  Hz, 24H), 6.52 (d,  $J = 8.6$  Hz, 24H), 6.35 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 6.09 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 3.69 (s, 3H), 3.67 ppm (s, 36H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 281.5, 161.4, 160.5, 158.5, 139.0, 137.9, 137.0, 132.0, 131.4, 129.4, 128.6, 125.6, 113.9, 113.3, 112.4, 55.5, 55.2$  ppm.

### [Mo( $\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )(OSiAr $_3$ ) $_4$ ][K(dme)] (**107**) (Ar = 4-Trifluormethylphenyl)

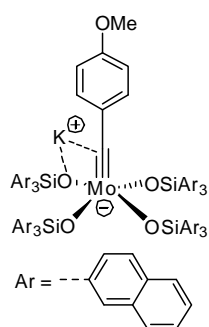


Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**84b**) (857 mg, 1.57 mmol) in Toluol (50 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Ar}_3\text{SiOK}$  (4.08 g, 7.86 mmol) in Toluol (50 mL) über 10 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und der Rückstand in Diethylether (100 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt und Pentan (100 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (500 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{OSiAr}_3)_4\text{K}(\text{dme})]$  (**107**) (2.16 g, 61%) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.51$  (d,  $J = 8.1$  Hz, 24H), 7.11 (d,  $J = 8.1$  Hz, 24H), 6.36 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 6.01 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 3.72 (s, 3H), 3.58 (s, 4H), 3.40 ppm (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 282.7, 158.7,$



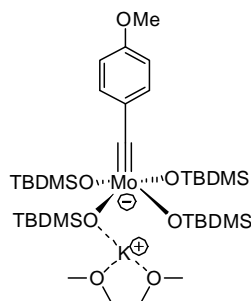
143.9, 142.9, 138.5, 138.1, 136.4, 135.8, 131.9, 131.7, 131.1 (q,  $J = 32$  Hz), 130.4, 128.6, 127.8, 126.1 (q,  $J = 272$  Hz), 125.7, 125.3 (q,  $J = 3,8$  Hz), 124.7 (q,  $J = 3,8$  Hz), 124.1, 114.5, 114.0, 112.4, 71.7, 59.4, 55.5 ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -63.35$  ppm.

**[Mo( $\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )(OSiAr $_3$ ) $_4$ ]K (106b) (Ar = 2-Naphthyl)**



Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )Br $_3$ (dme)] (**84b**) (1.20 g, 2.20 mmol) in Toluol (50 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von Ar $_3$ SiOK (5.39 g, 11.6 mmol) in Toluol (50 mL) über 10 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und der Rückstand in Diethylether (100 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt und Pentan (100 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (500 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )(OSiAr $_3$ ) $_4$ ]K (**106b**) (2.46 g, 57%) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 8.10 (s, 12H), 7.70 (d,  $J = 8.2$  Hz, 12H), 7.54 (d,  $J = 8.2$  Hz, 12H), 7.38 (t,  $J = 8.0$  Hz, 12H), 7.18 (t,  $J = 8.2$  Hz, 12H), 7.11 (t,  $J = 8.0$  Hz, 24H), 6.32 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 5.94 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 3.53 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 287.5, 159.6, 159.1, 139.0, 137.4, 137.2, 137.0, 136.7, 134.7, 134.0, 133.3, 133.2, 133.1, 132.6, 132.5, 131.3, 130.4, 128.7, 128.6, 128.0, 127.9, 127.8, 127.5, 127.3, 127.0, 126.6, 126.4, 126.3, 126.2, 125.8, 114.5, 114.0, 55.5 ppm.

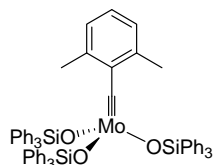
**[Mo( $\equiv\text{CAr}$ )(OTBDMS) $_4$ ]K(dme) (108) (Ar = 4-Methoxyphenyl)**



Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )Br $_3$ (dme)] (**84b**) (1.62 g, 2.97 mmol) in Toluol (50 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von TBDMSOK (2.54 g, 14.9 mmol) in Toluol (50 mL) über 10 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und der Rückstand in Pentan (100 mL) aufgenommen. Es wurde filtriert, das Filtrat unter Vakuum auf 10 mL Volumen eingengt und langsam über Nacht auf -78 °C gekühlt, wobei sich rote Kristalle bildeten. Die überstehende Lösung wurde abgehebert und nach Trocknung des Rückstands unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )(OTBDMS) $_4$ ]K(dme)] (**108**) (1.40 g, 54%) in Form roter Kristalle erhalten. Das  $^1\text{H}$  NMR und  $^{13}\text{C}$  NMR zeigt zwei verschiedene Signalsätze (ca.

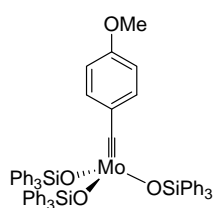
1:1)  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 7.05 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.00 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 6.77 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 6.75 (d,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.49 (s, 8H), 3.32 (s, 12H), 0.92 (s, 36H), 0.91 (s, 36H), 0.20 (s, 24H), 0.08 ppm (s, 24H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 290.4, 273.6, 158.8, 158.4, 141.0, 139.4, 133.0, 131.4, 130.7, 127.8, 113.2, 113.1, 71.9, 59.2, 55.6, 27.7, 26.9, 26.1, 19.9, 19.1, -0.6, -1.5, -2.2 ppm.

### [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )](OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**91a**) (Ar = 2,6-Dimethylphenyl)

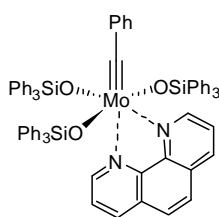


Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )Br<sub>3</sub>(dme)] (**84c**) (243 mg, 448  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (3 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (422 mg, 1.34 mmol) in Toluol (2 mL) über 10 min getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Celite filtriert und das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt. Anschließend wurde der Rückstand aus Pentan (25 mL) umkristallisiert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )](OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**91a**) (289 mg, 62%) als gelber Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 7.56 (d,  $J = 7.2$  Hz, 18H), 7.36 (t,  $J = 7.8$  Hz, 9H), 7.21 (t,  $J = 7.4$  Hz, 18H), 6.64 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.55 (dd,  $J = 7.6, 0.6$  Hz, 2H), 1.71 ppm (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 307.3, 144.7, 139.6, 136.7, 136.5, 136.0, 135.8, 135.5, 135.4, 135.2, 130.5, 130.3, 129.8, 128.7, 128.3, 128.1, 127.7, 127.2, 126.1, 20.2 ppm.

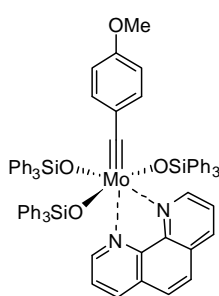
### [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )](OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**91b**) (Ar = 4-Methoxyphenyl)



Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )Br<sub>3</sub>(dme)] (**84b**) (6.07 g, 11.1 mmol) in Toluol (100 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (10.5 g, 33.4 mmol) in Toluol (100 mL) über 1 h langsam getropft. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und der Rückstand in Diethylether (25 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt, der gelbe Niederschlag abfiltriert und mit wenig Diethylether gewaschen. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )](OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**91b**) (7.66 g, 66%) als gelber Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 7.55 (d,  $J = 6.8$  Hz, 18H), 7.35 (t,  $J = 7.5$  Hz, 9H), 7.19 (t,  $J = 7.5$  Hz, 18H), 6.06 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 5.19 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 3.62 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 300.5, 158.6, 140.0, 136.2, 135.6, 130.9, 130.2, 128.2, 112.0, 55.4 ppm; Elementaranalyse (%) ber. für C<sub>62</sub>H<sub>52</sub>MoO<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>: C 71.51, H 5.03; gef.: C 71.38, H 4.97.

**[Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen)] (94a)**

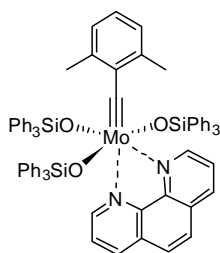
Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K (**87a**) (3.83 g, 2.89 mmol) in Dichlormethan (100 mL) wurde 1,10-Phenanthrolin (521 mg, 2.89 mmol) gegeben und das Gemisch für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Pentan (400 mL) zugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan (400 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen)] (**94a**) (3.20 g, 93%) als violetter Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.27 (dd,  $J$  = 4.6, 1.6 Hz, 1H), 8.90 (dd,  $J$  = 5.0, 1.6 Hz, 1H), 8.33 (dd,  $J$  = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.89 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 6H), 7.82 (dd,  $J$  = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.74 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.61 (dd,  $J$  = 8.2, 4.6 Hz, 1H), 7.53 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.19 (tt,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 3H), 7.07 (tt,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 6H), 7.03 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 12H), 6.97-6.93 (m, 8H), 6.87 (tt,  $J$  = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 6.80 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 13H), 6.40 ppm (dd,  $J$  = 8.4, 1.4 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 292.3, 155.5, 147.5, 143.7, 143.2, 142.7, 139.4, 138.9, 138.2, 137.2, 136.3, 135.3, 131.2, 130.0, 129.7, 129.2, 128.7, 127.8, 127.3, 127.2, 127.1, 126.7, 124.3, 124.0 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3065, 3047, 3022, 1958, 1895, 1823, 1649, 1625, 1587, 1566, 1516, 1483, 1427, 1381, 1342, 1302, 1260, 1221, 1186, 1141, 1110, 1031, 1017, 998, 927, 867, 836, 754, 739, 725, 696 cm<sup>-1</sup>; Elementaranalyse (%) ber. für C<sub>73</sub>H<sub>58</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>: C 73.59, H 4.91, N 2.35; gef.: C 73.21, H 4.81, N 2.32.

**[Mo( $\equiv$ CAr)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen)] (94b) (Ar = 4-Methoxyphenyl)**

Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv$ CAr)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K (**87b**) (25.0 g, 18.4 mmol) in Dichlormethan (500 mL) wurde 1,10-Phenanthrolin (3.32 g, 18.4 mmol) gegeben und das Gemisch für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Pentan (1 L) zugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (300 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan (700 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv$ CAr)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen)] (**94b**) (21.4 g, 93%) als grüner Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.28 (dd,  $J$  = 4.6, 1.6 Hz, 1H), 8.92 (dd,  $J$  = 5.0, 1.6 Hz, 1H), 8.32 (dd,  $J$  = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.95 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 6H), 7.83 (dd,  $J$  = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 7.73 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.62 (dd,  $J$  = 8.2, 4.6 Hz, 1H), 7.54 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.22 (tt,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 3H), 7.10 (tt,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 6H), 7.08 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 12H), 6.99 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 6H), 6.84 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 12H), 6.81 (dd,  $J$  = 8.2, 5.0 Hz, 1H), 6.52 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 6.39 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 3.78 ppm (s, 3H);

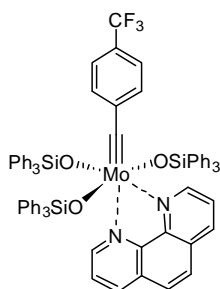
$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 292.1, 158.6, 155.4, 147.5, 143.2, 142.7, 139.6, 139.0, 138.1, 137.9, 137.3, 136.3, 135.4, 133.0, 130.0, 129.7, 129.1, 128.6, 127.7, 127.3, 127.2, 127.1, 112.5, 55.5 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  =: 3046, 1590, 1565, 1502, 1483, 1427, 1244, 1110, 1033, 1017, 998, 917, 839, 735, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{74}\text{H}_{60}\text{MoN}_2\text{O}_4\text{Si}_3$ : C 72.76, H 4.95, N 2.29; gef.: C 72.75, H 4.94, N 2.28.

**[Mo( $\equiv\text{CAr}$ )](OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen) (94c) (Ar = 2,6-Dimethylphenyl)**



Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )Br<sub>3</sub>(dme)] (**84c**) (89 mg, 164  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (3 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (206 mg, 656  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (2 mL) über 10 min zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Celite filtriert und 1,10-Phenanthrolin (29 mg, 164  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (1 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (5 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )](OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen) (**94c**) (146 mg, 73%) als grüner Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 9.38 (dd,  $J$  = 5.1, 1.6 Hz, 1H), 8.86 (dd,  $J$  = 4.6, 1.6 Hz, 1H), 7.99 (dd,  $J$  = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.92 (dd,  $J$  = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.89 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 6H), 7.59 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.55 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.21 (tt,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 3H), 7.18 (dd,  $J$  = 8.2, 5.0 Hz, 1H), 7.14 (dd,  $J$  = 8.2, 4.6 Hz, 1H), 7.06-6.99 (m, 12H), 6.85-6.72 (m, 27H), 2.30 ppm (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 297.9, 156.4, 148.0, 143.4, 142.9, 142.6, 142.4, 139.1, 138.9, 138.8, 137.2, 136.4, 135.5, 135.3, 130.5, 130.3, 130.1, 129.9, 128.4, 128.3, 128.1, 127.7, 127.6, 127.1, 127.0, 126.8, 126.4, 124.2, 124.1, 21.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3048, 2995, 1588, 1515, 1482, 1426, 1262, 1110, 1017, 999, 932, 836, 739, 695  $\text{cm}^{-1}$ .

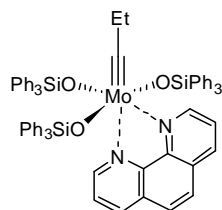
**[Mo( $\equiv\text{CAr}$ )](OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen) (94d) (Ar = Trifluormethylphenyl)**



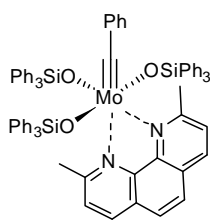
Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )Br<sub>3</sub>(dme)] (**84d**) (380 mg, 652  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (820 mg, 2.61 mmol) in Toluol (5 mL) über 10 min zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Celite filtriert und 1,10-Phenanthrolin (118 mg, 652  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen und nach Zugabe von

Pentan (50 mL) der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiPh}_3)_3(\text{phen})]$  (**94d**) (583 mg, 71%) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.37$  (dd,  $J = 4.6, 1.6$  Hz, 1H), 8.83 (dd,  $J = 5.1, 1.6$  Hz, 1H), 8.37 (dd,  $J = 8.2, 1.6$  Hz, 1H), 7.91 (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 6H), 7.84 (dd,  $J = 8.2, 1.5$  Hz, 1H), 7.77 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.69 (dd,  $J = 8.2, 4.6$  Hz, 1H), 7.55 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.22 (tt,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 3H), 7.20 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.10 (tt,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 6H), 7.05 (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 12H), 6.99 (t,  $J = 7.7$  Hz, 6H), 6.84 (t,  $J = 7.7$  Hz, 12H), 6.81 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 6.37 ppm (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 288.9, 155.4, 147.5, 145.5, 143.2, 142.7, 139.1, 138.6, 138.3, 137.6, 136.3, 135.3, 131.1, 130.1$  (q,  $J = 32$  Hz), 129.3, 128.8, 127.8, 127.4, 127.3 (q,  $J = 3.8$  Hz), 126.0 (q,  $J = 270$  Hz), 124.4 (q,  $J = 32$  Hz), 124.2 ppm (q,  $J = 3.8$  Hz);  $^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -62.45$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3045, 1958, 1601, 1587, 1515, 1483, 1426, 1327, 1156, 1109, 1064, 1007, 996, 919, 837, 741, 725, 697$   $\text{cm}^{-1}$ .

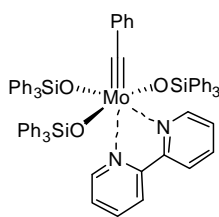
### $[\text{Mo}(\equiv\text{CEt})(\text{OSiPh}_3)_3(\text{phen})]$ (**123**)



Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\equiv\text{CEt})(\text{NAr}(t\text{Bu}))_3]$  (**31**) (275 mg, 413  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (10 mL) wurde eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  (228 mg, 826  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (25 mL) über 4 h getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, durch Celite filtriert und 1,10-Phenanthrolin (74 mg, 413  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeeengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (25 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CEt})(\text{OSiPh}_3)_3(\text{phen})]$  (**123**) (200 mg, 42%) als dunkel violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.26$  (dd,  $J = 4.6, 1.6$  Hz, 1H), 8.71 (dd,  $J = 5.0, 1.6$  Hz, 1H), 8.35 (dd,  $J = 8.2, 1.6$  Hz, 1H), 7.91 (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 6H), 7.81 (dd,  $J = 8.2, 1.6$  Hz, 1H), 7.77 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.65 (dd,  $J = 8.2, 4.6$  Hz, 1H), 7.56 (d,  $J = 8.8, 1.3$  Hz, 1H), 7.23 (tt,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 3H), 7.10 (tt,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 6H), 7.06-7.02 (m, 18H), 6.86 (t,  $J = 7.6$  Hz, 12H), 6.79 (dd,  $J = 8.2, 5.0$  Hz, 1H), 2.57 (q,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 0.41 ppm (t,  $J = 7.6$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 305.9, 156.1, 147.5, 143.3, 142.8, 139.8, 139.3, 137.9, 137.2, 136.3, 135.4, 130.5, 130.0, 129.7, 129.1, 128.6, 128.3, 127.7, 127.3, 127.1, 127.0, 124.1, 124.0, 40.4, 13.8$  ppm; IR (ATR): 3040, 2966, 1955, 1886, 1823, 1626, 1588, 1516, 1482, 1426, 1260, 1186, 1110, 1029, 999, 962, 912, 867, 840, 800, 741, 727, 696  $\text{cm}^{-1}$ .

**[Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(neocuproin)] (96)**

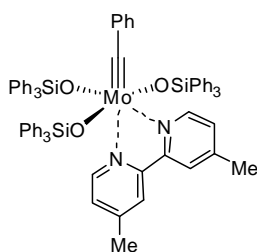
Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv$ CPh)Br<sub>3</sub>(dme)] (**84a**) (606 mg, 1.18 mmol) in Toluol (10 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (1.11 g, 3.53 mmol) in Toluol (5 mL) über 10 min getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Celite filtriert und Neocuproin (245 mg, 1.18 mmol) in Toluol (5 mL) zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (25 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(neocuproin)] (**96**) (1.12 g, 78%) als violetter Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.12 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 7.72 (dd,  $J$  = 8.0, 1.3 Hz, 6H), 7.65 (dd,  $J$  = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.55 (dd,  $J$  = 8.4, 4.9 Hz, 2H), 7.40 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 7.31 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H), 7.12 (tt,  $J$  = 7.4, 1.4 Hz, 8H), 7.09 (dd,  $J$  = 8.0, 1.3 Hz, 12H), 6.89 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 12H), 6.84 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 6H), 6.76 (t,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 6.72-6.69 (m, 3H), 6.19-6.17 (m, 2H), 2.86 (s, 3H), 2.64 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 295.4, 163.4, 161.2, 145.0, 144.9, 144.6, 138.9, 138.8, 137.5, 136.7, 135.6, 135.8, 135.3, 135.1, 132.0, 130.5, 129.1, 128.8, 128.6, 128.4, 128.3, 127.5, 127.4, 126.9, 126.8, 126.2, 126.0, 125.8, 125.6, 32.7, 26.0 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3046, 2963, 1587, 1483, 1426, 1260, 1100, 1014, 914, 848, 798, 739, 697 cm<sup>-1</sup>.

**[Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(bipy)] (95a)**

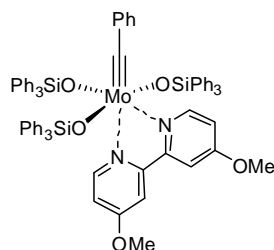
Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv$ CPh)Br<sub>3</sub>(dme)] (**84a**) (855 mg, 1.66 mmol) in Toluol (15 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (2.09 g, 6.64 mmol) in Toluol (10 mL) über 10 min getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Celite filtriert und das Filtrat direkt in eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (259 mg, 1.66 mmol) in Toluol (5 mL) getropft. Anschließend wurde das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (25 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(bipy)] (**95a**) (1.46 g, 1.25 mmol; 75 %) als violetter Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.04 (dd,  $J$  = 5.0, 1.0 Hz, 1H), 8.62 (dd,  $J$  = 5.4, 1.1 Hz, 1H), 7.87 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 6H), 7.82 (dd,  $J$  = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.61 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 7.36-7.28 (m, 3H), 7.23 (dd,  $J$  = 7.9, 1.4 Hz, 12H), 7.19 (tt,  $J$  = 7.5, 1.3 Hz, 3H), 7.15 (tt,

$J = 7.4$ , 1.3 Hz, 6H), 6.96 (t,  $J = 7.5$  Hz, 8H), 6.91 (t,  $J = 7.9$  Hz, 12H), 6.85 (tt,  $J = 7.4$ , 1.3 Hz, 1H), 6.51 (tt,  $J = 7.4$ , 1.3 Hz, 1H), 6.33 ppm (dd,  $J = 8.3$ , 1.3 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 291.7$ , 155.7, 151.6, 151.0, 147.6, 143.3, 139.3, 139.0, 138.6, 138.4, 136.1, 135.7, 135.4, 131.1, 130.4, 129.3, 128.7, 128.5, 127.7, 127.4, 127.1, 126.6, 125.4, 125.0, 122.2, 122.1 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3045$ , 1587, 1483, 1468, 1440, 1427, 1310, 1110, 1012, 997, 923, 740, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{71}\text{H}_{58}\text{MoN}_2\text{O}_3\text{Si}_3$ : C 73.05, H 5.01, N 2.40; gef.: C 72.87, H 5.07, N 2.38.

### [Mo( $\equiv\text{CPh}$ )(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin)] (95b)

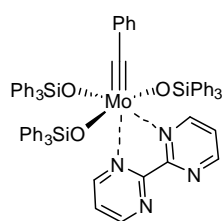


Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\equiv\text{CPh})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**84a**) (46 mg, 89  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (0.5 mL) wurde eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiOK}$  (112 mg, 357  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (0.5 mL) über 10 min getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Celite filtriert und das Filtrat direkt in eine Lösung von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (16 mg, 89  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (1 mL) getropft. Anschließend wurde das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (1 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (5 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\equiv\text{CPh})(\text{OSiPh}_3)_3(4,4'\text{-Dimethyl-2,2'-bipyridin})]$  (**95b**) (83 mg, 78 %) als violetter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.86$  (d,  $J = 5.2$  Hz, 1H), 8.47 (d,  $J = 5.6$  Hz, 1H), 7.87 (dd,  $J = 8.0$ , 1.4 Hz, 6H), 7.36 (br s, 1H), 7.24 (dd,  $J = 8.0$ , 1.4 Hz, 12H), 7.18 (tt,  $J = 7.5$ , 1.4 Hz, 3H), 7.15 (tt,  $J = 7.5$ , 1.4 Hz, 6H), 7.12 (d,  $J = 5.2$  Hz, 1H), 7.04 (m, 1H), 6.95 (t,  $J = 7.8$  Hz, 8H), 6.91 (t,  $J = 7.8$  Hz, 12H), 6.83 (tt,  $J = 7.4$ , 1.3 Hz, 2H), 6.35 (dd,  $J = 8.4$ , 1.4 Hz, 2H), 6.29-6.27 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.18 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 291.5$ , 155.2, 151.7, 151.0, 150.5, 150.1, 147.4, 143.5, 139.5, 139.3, 136.3, 135.9, 135.7, 135.3, 131.3, 130.5, 129.1, 128.6, 128.3, 127.7, 127.3, 127.1, 126.6, 126.1, 125.7, 125.0, 122.9, 21.6, 21.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3065$ , 1610, 1587, 1483, 1285, 1109, 1013, 997, 927, 831, 742, 698  $\text{cm}^{-1}$ .

**[Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin)] (95c)**

Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv$ CPh)Br<sub>3</sub>(dme)] (**84a**) (46 mg, 89  $\mu$ mol) in Toluol (0.5 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (112 mg, 357  $\mu$ mol) in Toluol (0.5 mL) über 10 min getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Celite filtriert und das Filtrat direkt in eine Lösung von 4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin (19 mg, 89  $\mu$ mol) in Toluol (1 mL) getropft. Anschließend wurde das Gemisch für 1 h bei

Raumtemperatur gerührt und unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (1 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (5 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin)] (**95c**) (78 mg, 71 %) als violetter kristalliner Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.81 (d,  $J$  = 5.9 Hz, 1H), 8.41 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 1H), 7.86 (dd,  $J$  = 8.1, 1.4 Hz, 6H), 7.27 (dd,  $J$  = 8.1, 1.5 Hz, 12H), 7.18 (tt,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 3H), 7.14 (tt,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 6H), 6.99 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H), 6.95-6.90 (m, 20H), 6.82 (tt,  $J$  = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 6.78 (dd,  $J$  = 5.9, 2.4 Hz, 1H), 6.65 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 1H), 6.32 (dd,  $J$  = 8.3, 1.2 Hz, 2H), 5.91 (dd,  $J$  = 6.5, 2.6 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.74 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 290.1, 167.4, 166.7, 157.0, 153.2, 152.5, 149.0, 139.4, 139.3, 136.2, 135.8, 135.2, 131.2, 130.4, 129.0, 128.6, 128.5, 128.2, 127.6, 127.3, 127.1, 126.5, 109.8, 109.6, 109.0, 66.0, 15.5 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3064, 1600, 1564, 1483, 1427, 1329, 1252, 1111, 1024, 1014, 932, 835, 743, 701 cm<sup>-1</sup>.

**[Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(bispy)] (97a) (Ar = 4-Methoxyphenyl)**

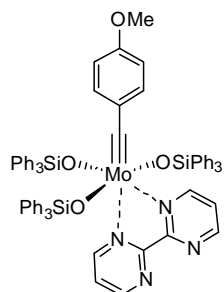
Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K (**87a**) (159 mg, 120  $\mu$ mol) in Dichlormethan (5 mL) wurde 2,2'-Bispyrimidin (19 mg, 120  $\mu$ mol) gegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde Pentan (20 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (2 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von

Pentan (10 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(bispy)] (**97a**) (97 mg, 69%) als violetter Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.02 (br s, 2H), 8.46 (dd,  $J$  = 4.8, 2.3 Hz, 1H), 8.31 (dd,  $J$  = 5.5, 2.3 Hz, 1H), 7.85 (dd,  $J$  = 7.9, 1.3 Hz, 6H), 7.39 (t,  $J$  = 5.0 Hz, 1H), 7.25-7.15 (m, 21H), 6.99-6.93 (m, 19H), 6.91-6.87 (m, 2H), 6.28 (dd,  $J$  = 6.8, 1.5 Hz, 2H), 6.17 ppm (t,  $J$  = 5.1 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 292.7, 160.6, 159.6, 159.1, 158.9, 158.4, 157.6, 154.6, 143.6, 138.9, 138.5, 136.0, 135.5, 131.0, 130.3, 129.5, 129.1, 128.1, 127.9, 127.7,



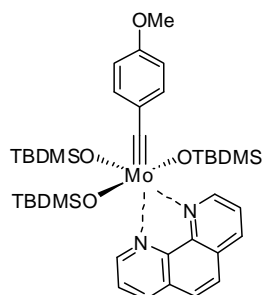
127.3, 127.2, 122.6, 122.0 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3067, 1738, 1588, 1567, 1484, 1427, 1405, 1115, 1028, 1016, 997, 926, 835, 758, 738, 710, 696, 657  $\text{cm}^{-1}$ .

**[Mo( $\equiv$ CAr))(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(bispy)] (97b) (Ar = 4-Methoxyphenyl)**



Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv$ CAr)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K (**87b**) (146 mg, 108  $\mu\text{mol}$ ) in Dichlormethan (5 mL) wurde 2,2'-Bispyrimidin (17 mg, 108  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde Pentan (20 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (2 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan (10 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv$ CAr))(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(bispy)] (**97b**) (97 mg, 75%) als grüner Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.03 (d,  $J$  = 5.0 Hz, 2H), 8.46 (dd,  $J$  = 4.8, 2.4 Hz, 1H), 8.31 (dd,  $J$  = 5.4, 2.4 Hz, 1H), 7.85 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 6H), 7.39 (t,  $J$  = 5.0 Hz, 1H), 7.24 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 12H), 7.21 (tt,  $J$  = 7.5, 1.3 Hz, 3H), 7.17 (tt,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 6H), 6.98-6.92 (m, 18H), 6.43 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 6.22 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 6.17 (t,  $J$  = 5.0 Hz, 1H), 3.74 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 292.7, 160.5, 159.6, 159.2, 158.9, 158.4, 158.1, 157.6, 154.6, 139.0, 138.6, 137.8, 136.0, 135.5, 135.3, 132.9, 130.5, 129.4, 129.0, 128.3, 127.9, 127.7, 122.5, 121.9, 112.5, 55.5 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3066, 1738, 1588, 1568, 1556, 1499, 1483, 1427, 1403, 1278, 1244, 1184, 1111, 1030, 1010, 997, 911, 839, 787, 760, 738, 697, 654  $\text{cm}^{-1}$ .

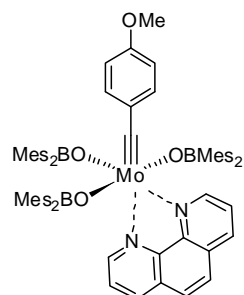
**[Mo( $\equiv$ CAr)(OTBDMS)<sub>3</sub>(phen)] (110) (Ar = 4-Methoxyphenyl)**



Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv$ CAr)(OTBDMS)<sub>4</sub>][K(dme)] (**108**) (556 mg, 640  $\mu\text{mol}$ ) in Dichlormethan (10 mL) wurde 1,10-Phenanthrolin (115 mg, 640  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde in Pentan (15 mL) aufgenommen und die erhaltene Lösung über Nacht auf -78 °C gekühlt, wobei sich grüne Kristalle bildeten. Die überstehende Lösung wurde abgehebert und nach Trocknung des Rückstands unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) [Mo( $\equiv$ CAr)(OTBDMS)<sub>3</sub>(phen)] (**109**) (430 mg, 76%) in Form grüner Kristalle erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.61 (dd,  $J$  = 5.0, 1.6 Hz, 1H), 9.20 (dd,  $J$  = 4.5, 1.7 Hz, 1H), 8.49 (dd,  $J$  = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 8.39 (dd,  $J$  = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.94 (d,  $J$  = 3.7 Hz, 2H), 7.77-7.71 (m, 2H), 7.25 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 6.86 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.07 (s, 9H), 0.26 (s, 6H), 0.24 (s, 18H), -0.22 (s, 6H), -0.84

ppm (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 282.9, 158.1, 155.1, 146.9, 144.1, 143.5, 139.1, 138.5, 136.9, 132.2, 132.1, 130.2, 130.0, 127.6, 126.7, 124.2, 124.1, 113.2, 55.6, 27.0, 26.0, 19.6, 19.1, -1.6, -2.5, -3.5$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3367, 2951, 2925, 2887, 2850, 1593, 1513, 1498, 1470, 1460, 1421, 1385, 1357, 1340, 1298, 1275, 1239, 1167, 1142, 1104, 1035, 1007, 887, 825, 797, 762, 727, 666$   $\text{cm}^{-1}$ .

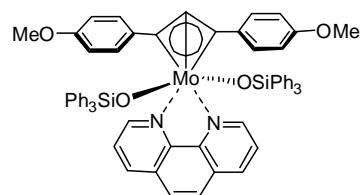
### [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )(OBMes<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(phen)] (111) (Ar = 4-Methoxyphenyl)



Zu einer Lösung von Mo( $\equiv\text{CPh}$ )Br<sub>3</sub>(dme) (**84a**) (200 mg, 367  $\mu\text{mol}$ ) in Dichlormethan (10 mL) wurde eine Lösung von Mes<sub>2</sub>BOK (335 mg, 1.10 mmol) in Dichlormethan (10 mL) gegeben. Anschließend wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsmischung 1,10-Phenanthrolin (66 mg, 367  $\mu\text{mol}$ ) hinzugefügt. Das Gemisch wurde für 1 h gerührt, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde in

Dichlormethan (2 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan (10 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )(OBMes<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(phen)] (**110**) (151 mg, 41 %) als grüner Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 9.27 (dd,  $J = 5.1, 1.6$  Hz, 1H), 8.94 (dd,  $J = 4.7, 1.6$  Hz, 1H), 8.36 (dd,  $J = 8.2, 1.5$  Hz, 1H), 7.88 (dd,  $J = 8.2, 1.5$  Hz, 1H), 7.78 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.59 (dd,  $J = 8.2, 4.7$  Hz, 1H), 7.56 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.03 (dd,  $J = 8.2, 5.1$  Hz, 1H), 6.61 (s, 4H), 6.56 (s, 4H), 6.18 (br s, 8H), 3.78 (s, 3H), 2.25 (s, 6H), 2.15 (s, 12H), 2.09 (s, 3H), 1.57 ppm (br s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 297.6, 159.2, 156.3, 149.5, 144.1, 143.5, 142.6, 141.4, 140.3, 140.0, 138.3, 138.0, 137.9, 136.6, 135.8, 132.9, 130.0, 129.1, 128.6, 128.1, 127.6, 127.2, 126.4, 124.3, 123.9, 112.4, 55.5, 34.5, 23.1, 23.0, 22.7, 22.1, 21.4, 21.0, 14.2 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2914, 1605, 1592, 1498, 1422, 1342, 1318, 1301, 1280, 1249, 1205, 1172, 1144, 1083, 1030, 841, 828, 752, 727, 667$   $\text{cm}^{-1}$ .

### [Mo(C<sub>3</sub>Ar<sub>2</sub>)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(phen)] (115) (Ar = 4-Methoxyphenyl)



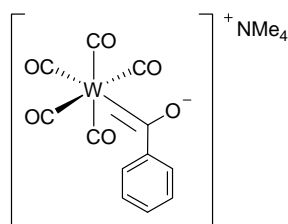
Zu einer Lösung von [Mo( $\equiv\text{CAr}$ )(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**91b**) (350 mg, 336  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (2 mL) wurde 4-Methoxyphenylacetylen (44  $\mu\text{L}$ , 336  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (100 mL) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und 1,10-Phenanthrolin (61 mg, 336  $\mu\text{mol}$ ) hinzugefügt.

Das Gemisch wurde für 1 h gerührt, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat unter

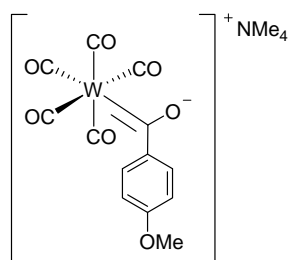
Vakuum bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (2 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan (10 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2)(\text{OSiPh}_3)_2(\text{phen})]$  (**115**) (249 mg, 74 %) als grüner Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 10.26 (dd,  $J = 4.8, 1.5$  Hz, 2H), 8.32 (dd,  $J = 8.1, 1.5$  Hz, 2H), 8.00 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H), 7.74 (s, 2H), 7.71 (dd,  $J = 8.1, 4.8$  Hz, 2H), 7.19 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H), 7.03 (tt,  $J = 7.4, 1.3$  Hz, 6H), 6.78 (t,  $J = 7.7$  Hz, 12H), 6.49 (dd,  $J = 7.9, 1.3$  Hz, 12H), 3.99 ppm (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): = 205.3, 190.6, 158.9, 152.3, 145.0, 138.6, 137.6, 136.5, 136.0, 135.6, 135.4, 135.3, 134.9, 134.6, 132.7, 130.4, 128.6, 127.6, 127.5, 127.3, 127.1, 124.6, 114.2, 55.8 ppm.

## 5.6 Darstellung der Wolfram-Alkyldin-Komplexe

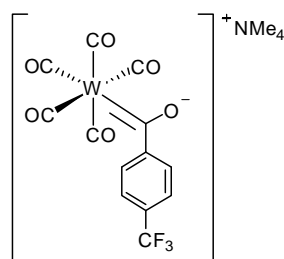
### $[\text{NMe}_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{COPh}]$ (**185a**)<sup>[107a]</sup>



In einem 250 mL Dreihals-Kolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Gasüberleitungshahn wurde Wolframhexacarbonyl (**184**) (3.52 g, 10.0 mmol) in Diethylether (150 mL) in der Siedehitze gelöst. Anschließend wurde Phenyllithium (5.6 mL, 10.0 mmol, 1.80 M in *n*-Bu<sub>2</sub>O) über 10 min zugetropft und das Gemisch nach vollständiger Zugabe für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (20 mL) aufgenommen, NMe<sub>4</sub>Br (2.30 g, 15.0 mmol) in Wasser (5 ml) hinzugegeben und das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Diethylether (20 mL) gewaschen und unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt mit Diethylether (100 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{NMe}_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{COPh}]$  (**185a**) (2.74 g, 55 %) als oranger Feststoff erhalten. Das  $^1\text{H}$  NMR zeigt zwei verschiedene Signalsätze (ca. 9:1).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.46$  (dd,  $J = 8.2, 1.4$  Hz, 2H), 7.33 (tt,  $J = 7.2, 1.4$  Hz, 2H), 7.25 (tt,  $J = 7.2, 1.4$  Hz, 1H), 3.21 ppm (s, 12H); Minderkomponente:  $\delta = 7.91$  (dd,  $J = 7.7, 1.4$  Hz, 2H), 6.87 (tt,  $J = 7.1, 1.5$  Hz, 2H), 6.81 (tt,  $J = 7.1, 1.5$  Hz, 1H), 3.21 ppm (s, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 285.6, 208.2, 204.7, 203.8, 158.0, 147.4, 128.6, 127.9, 125.5, 121.7, 56.6$  ppm (t,  $J = 4$  Hz); IR (ATR): 3030, 2047, 1943, 1850, 1575, 1510, 1485, 1466, 1417, 1295, 1125, 1072, 1021, 947, 840, 764, 698, 658  $\text{cm}^{-1}$ .

**[NMe<sub>4</sub>][W(CO)<sub>5</sub>COAr] (185b) (Ar = 4-Methoxyphenyl)**

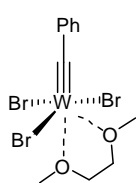
Zu einer Lösung von 4-Bromanisol (1.85 mL, 14.7 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde *n*-BuLi (9.19 mL, 14.7 mmol, 1.6 M in Hexan) über 15 min getropft und das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde in einem 500 mL Dreihals-Kolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Gasüberleitungshahn Wolframhexacarbonyl (**184**) (5.18 g, 14.7 mmol) in Diethylether (250 mL) in der Siedehitze gelöst und die zuvor hergestellte Li-Verbindung mittels Tropftrichter über 10 min zugetropft. Nach 30 min wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (15 mL) aufgenommen, NMe<sub>4</sub>Br (3.40 g, 22.1 mmol) in Wasser (10 mL) hinzugefügt und das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Diethylether (20 mL) gewaschen. Nach Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [NMe<sub>4</sub>][W(CO)<sub>5</sub>COAr] (**185b**) (4.96 g, 63%) als oranger mikrokristalliner Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.60 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.34 ppm (s, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 281.9, 207.9, 204.0, 191.9, 160.8, 150.3, 128.6, 112.8, 56.7, 55.6 ppm (t, *J* = 4 Hz); IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3035, 2842, 2045, 1946, 1927, 1833, 1594, 1573, 1516, 1482, 1467, 1446, 1300, 1254, 1124, 1105, 1029, 947, 854, 836, 778, 727 cm<sup>-1</sup>.

**[NMe<sub>4</sub>][Mo(CO)<sub>5</sub>COAr] (185c) (Ar = 4-Trifluormethylphenyl)**

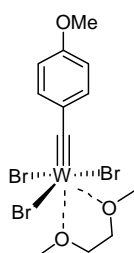
Zu einer Lösung von 4-Brombenzotrifluorid (6.39 g, 38.4 mmol) in Diethylether (100 mL) wurde bei -60°C *n*-BuLi (17.8 mL, 28.4 mmol, 1.6 M in Hexan) über 15 min getropft und die Reaktionslösung über 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde in einem 1 L Dreihals-Kolben mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Gasüberleitungshahn Wolframhexacarbonyl (**184**) (10.0 g, 28.4 mmol) in Diethylether (500 mL) in der Siedehitze gelöst und die zuvor hergestellte Li-Verbindung mittels Tropftrichter über 10 min zugetropft. Nach 30 min wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (50 mL) aufgenommen, NMe<sub>4</sub>Br (6.56 g, 42.6 mmol) in Wasser (50 mL) hinzugefügt und das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Diethylether (20 mL) gewaschen und unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (100 mL)

aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt mit Diethylether (800 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{NMe}_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{COAr}]$  (**185c**) (10.3 g, 63%) als oranger Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.60$  (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.45 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 3.30 ppm (s, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 285.6$ , 208.1, 203.2, 161.2, 129.3 (q,  $J = 32$  Hz), 126.3 (q,  $J = 272$  Hz), 125.0 (q,  $J = 3.8$  Hz), 124.7, 56.7 ppm (t,  $J = 4$  Hz);  $^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -62.22$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3033$ , 2052, 1956, 1844, 1608, 1515, 1486, 1467, 1401, 1321, 1160, 1120, 1101, 1062, 1011, 965, 945, 859, 838, 766, 740, 678  $\text{cm}^{-1}$ .

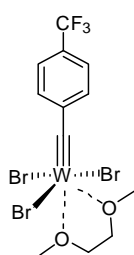
$[\text{W}(\equiv\text{CPh})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**186a**)<sup>[107c]</sup>



Zu einer Lösung von  $[\text{NMe}_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{COPh}]$  (**185a**) (4.12 g, 8.19 mmol) in Dichlormethan (150 mL) wurde bei  $-78$  °C eine auf  $-78$  °C gekühlte Lösung von Oxalylbromid (0.78 mL, 8.27 mmol) in Dichlormethan (5 mL) getropft. Nach 15 min Rühren bei  $-78$  °C wurde erwärmt bis sich die Lösung von orange-braun nach gelb verfärbte (etwa bei  $-30$  °C) und danach sofort wieder auf  $-78$  °C gekühlt. Danach wurde die Reaktionslösung bei  $-78$  °C zügig filtriert, sodass ein hell gelbes Filtrat erhalten wurde. Der Lösung wurden bei  $-78$  °C nacheinander 1,2-Dimethoxyethan (4.30 mL, 12.3 mmol) und eine auf  $-78$  °C gekühlte Lösung von Brom (0.42 mL, 8.27 mmol) in Dichlormethan (5 mL) zugetropft. Nach 15 min Rühren bei  $-78$  °C wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (100 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (300 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{W}(\equiv\text{CPh})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**186a**) (4.17 g, 85 %) als grüner Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.66$  (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 6.89 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 6.73 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 4.31 (s, 3H), 4.17-4.15 (m, 2H), 4.07-4.05 (m, 2H), 3.99 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 331.9$ , 138.1, 133.6, 132.8, 130.8, 128.7, 126.3, 79.8, 76.8, 70.6, 60.9 ppm.

**[W( $\equiv$ CAr)Br<sub>3</sub>(dme)] (186b) (Ar = 4-Methoxyphenyl)**

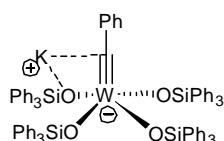
Zu einer Lösung von [NMe<sub>4</sub>][W(CO)<sub>5</sub>COAr] (**185b**) (4.56 g, 8.47 mmol) in Dichlormethan (100 mL) wurde bei -78 °C eine auf -78 °C gekühlte Lösung von Oxalylbromid (0.82 mL, 8.73 mmol) in Dichlormethan (5 mL) getropft. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde erwärmt bis sich die Lösung von violett nach gelb verfärbte (etwa bei -30 °C) und danach sofort wieder auf -78 °C gekühlt. Danach wurde die Reaktionslösung bei -78 °C zügig filtriert, sodass ein hell gelbes Filtrat erhalten wurde. Der Lösung wurden bei -78 °C nacheinander 1,2-Dimethoxyethan (4.54 mL, 44.0 mmol) und eine auf -78 °C gekühlte Lösung von Brom (0.45 mL, 8.73 mmol) in Dichlormethan (5 mL) zugetropft. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (100 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (300 mL) gefällt. Nach Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [W( $\equiv$ CAr)Br<sub>3</sub>(dme)] (**186b**) (4.40 g, 82 %) als grüner Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.13 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.32 (s, 3H), 4.16 (t, *J* = 5.3 Hz, 2H), 4.05 (t, *J* = 5.3 Hz, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.90 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 332.9, 163.9, 140.1, 136.7, 132.0, 114.2, 111.4, 79.9, 76.8, 70.6, 60.8, 55.7 ppm.

**[W( $\equiv$ CAr)Br<sub>3</sub>(dme)] (186c) (Ar = 4-Trifluormethylphenyl)**

Zu einer Lösung von [NMe<sub>4</sub>][W(CO)<sub>5</sub>COAr] (**185c**) (12.4 g, 21.5 mmol) in Dichlormethan (200 mL) wurde bei -78 °C eine auf -78 °C gekühlte Lösung von Oxalylbromid (2.07 mL, 22.1 mmol) in Dichlormethan (10 mL) zugetropft. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde erwärmt bis sich die Lösung von orange-braun nach gelb verfärbte (etwa bei -25 °C) und danach sofort wieder auf -78 °C gekühlt. Danach wurde die Reaktionslösung bei -78 °C zügig filtriert, sodass ein hell gelbes Filtrat erhalten wurde. Der Lösung wurden bei -78 °C nacheinander 1,2-Dimethoxyethan (11.1 mL, 107.0 mmol) und eine auf -78 °C gekühlte Lösung von Brom (1.13 mL, 22.1 mmol) in Dichlormethan (10 mL) zugetropft. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (200 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan

(600 mL) gefällt. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{W}(\equiv\text{CAr})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**186c**) (10.8 g, 75 %) als grüner Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.92$  (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.07 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 4.29 (s, 3H), 4.18 (t,  $J = 4.4$  Hz, 2H), 4.10 (t,  $J = 4.4$  Hz, 2H), 4.03 (s, 3H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 327.8$ , 140.1, 138.0, 133.2 (q,  $J = 32$  Hz), 129.2, 129.0, 123.7 (q,  $J = 272$  Hz), 123.1 (q,  $J = 3.8$  Hz), 79.8, 76.7, 70.6, 61.0 ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -62.42$  ppm.

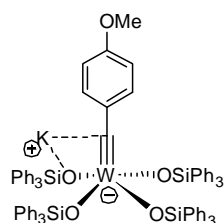
### $[\text{W}(\equiv\text{CPh})(\text{OSiPh}_3)_4]\text{K}$ (**187a**) (Ar = 4-Methoxyphenyl)



Zu einer Lösung von  $[\text{W}(\equiv\text{CPh})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**186a**) (2.50 g, 4.15 mmol) in Toluol (100 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiOK}$  (6.52 g, 20.7 mmol) in Toluol (50 mL) über 10 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert.

Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeeengt und der Rückstand in Diethylether (50 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt und Pentan (50 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (100 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{W}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiPh}_3)_4]\text{K}$  (**187a**) (3.47 g, 59%) als oranger Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.47$  (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 24H), 7.10 (tt,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 12H), 6.97 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 6.83 (t,  $J = 7.7$  Hz, 24H), 6.48 (tt,  $J = 7.2, 1.2$  Hz, 1H), 6.40 ppm (dd,  $J = 8.3, 1.2$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 264.9, 147.0, 140.5, 136.6, 135.8, 128.3, 127.3, 125.9, 124.2$  ppm.

### $[\text{W}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiPh}_3)_4]\text{K}$ (**187b**) (Ar = 4-Methoxyphenyl)

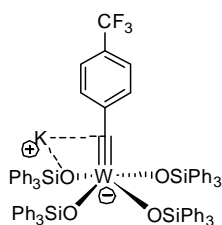


Zu einer Lösung von  $[\text{W}(\equiv\text{CAr})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**186b**) (2.27 g, 3.59 mmol) in Toluol (50 mL) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiOK}$  (5.64 g, 17.9 mmol) in Toluol (50 mL) über 10 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert.

Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeeengt und der Rückstand in Diethylether (50 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt und Pentan (50 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (50 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{W}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiPh}_3)_4]\text{K}$  (**187b**) (2.98 g, 58%) als oranger Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.44$  (dd,  $J = 7.9, 1.2$  Hz, 24H), 7.20 (tt,  $J = 7.4, 1.3$  Hz,

12H), 6.94 (t,  $J = 7.7$  Hz, 24H), 6.50 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 5.57 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 3.71 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 260.9, 158.1, 140.4, 139.1, 136.4, 134.2, 129.1, 127.7, 112.5, 55.6$  ppm.

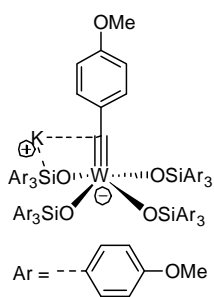
### $[\text{W}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiPh}_3)_4]\text{K}$ (**187c**) (Ar = 4-Trifluormethylphenyl)



Zu einer Lösung von  $[\text{W}(\equiv\text{CAr})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**186c**) (300 mg, 447  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (10 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von  $\text{Ph}_3\text{SiOK}$  (633 mg, 2.01 mmol) in Toluol (10 mL) über 10 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt

und der Rückstand in Diethylether (10 mL) aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt und Pentan (10 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (25 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{W}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiPh}_3)_4]\text{K}$  (**187c**) (378 mg, 57%) als oranger Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = ; = 7.46$  (dd,  $J = 7.9, 1.3$  Hz, 24H), 7.17 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.12 (tt,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 12H), 6.84 (t,  $J = 7.7$  Hz, 24H), 6.28 ppm (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 263.0, 159.0, 149.7, 140.4, 136.5, 136.0, 135.5, 129.3, 128.4, 128.2, 127.7, 127.3, 126.4$  (q,  $J = 272$  Hz), 124.7 (q,  $J = 32$  Hz), 122.8 ppm (q,  $J = 3.8$  Hz);  $^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -61.29$  ppm.

### $[\text{W}(\equiv\text{CAr})(\text{OSiAr}_3)_4]\text{K}$ (**187d**) (Ar = 4-Methoxyphenyl)



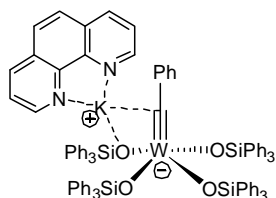
Zu einer Lösung von  $[\text{W}(\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{Br}_3(\text{dme})]$  (**186b**) (289 mg, 457  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (10 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von  $\text{Ar}_3\text{SiOK}$  (927 mg, 2.29 mmol) in Toluol (10 mL) über 10 min getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und durch Celite filtriert. Anschließend wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und der Rückstand in Diethylether (10 mL)

aufgenommen. Die erhaltene Suspension wurde 15 min gerührt und Pentan (10 mL) hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen und unlösliche Bestandteile abfiltriert. Dem Filtrat wurde Pentan (25 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{W}(\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{OSiAr}_3)_4]\text{K}$  (**187d**) (504 mg, 61%) als oranger Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.37$  (d,  $J = 8.6$  Hz, 24H), 6.51 (d,  $J = 8.6$  Hz, 26H), 5.62 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 3.72 (s, 3H), 3.67 ppm (s, 36H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 259.9, 161.0,$



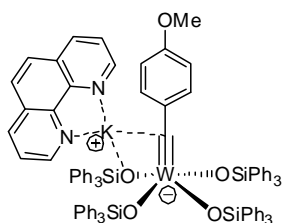
160.5, 157.9, 140.7, 137.9, 137.4, 136.9, 134.3, 130.9, 129.4, 128.6, 127.9, 125.6, 113.9, 113.4, 113.3, 112.4, 55.6, 55.4, 55.2 ppm.

### [W( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][K(phen)] (**189a**)

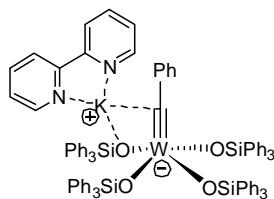


Zu einer Lösung von [W( $\equiv$ CPh)Br<sub>3</sub>(dme)] (**186a**) (407 mg, 675  $\mu$ mol) in Toluol (5 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (849 mg, 2.70 mmol) in Toluol (5 mL) über 10 min getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Celite filtriert und das Filtrat direkt in eine Lösung von 1,10-Phenanthrolin (122 mg, 675  $\mu$ mol) in Toluol (5 mL) getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (2 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan (10 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [W( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][K(phen)] (**189a**) als oranger Feststoff (845 mg, 79%) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.32 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.64 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 2H), 7.44 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 24H), 7.40 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.05 (tt,  $J$  = 7.5, 1.3 Hz, 12H), 6.83 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 26H), 6.66 (tt,  $J$  = 7.4 1.1 Hz, 1H), 5.81 ppm (d,  $J$  = 7.2 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 262.9, 150.4, 147.0, 146.0, 139.2, 137.1, 136.4, 135.7, 135.4, 135.2, 133.5, 130.4, 129.3, 128.9, 128.5, 128.3, 128.2, 127.4, 127.3, 127.2, 127.1, 125.6, 125.1, 123.7 ppm.

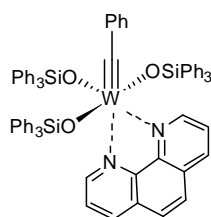
### [W( $\equiv$ CAr)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][K(phen)] (**189b**) (Ar = 4-Methoxyphenyl).



Zu einer Lösung von [W( $\equiv$ CAr)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K (**187b**) (120 mg, 83.1  $\mu$ mol) in Dichlormethan (10 mL) wurde 1,10-Phenanthrolin (15 mg, 83  $\mu$ mol) gegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurden Pentan (50 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (2 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan (10 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [W( $\equiv$ CAr)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][K(phen)] (**189b**) (121 mg, 90%) als oranger Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.33 (dd,  $J$  = 8.1, 1.7 Hz, 2H), 7.92 (dd,  $J$  = 4.4, 1.5 Hz, 2H), 7.90 (s, 2H), 7.45 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 26H), 7.06 (tt,  $J$  = 7.4, 2.6 Hz, 12H), 6.85 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 24H), 6.53 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 5.73 ppm (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 262.6, 157.9, 150.5, 146.1, 140.9, 139.3, 137.2, 136.4, 134.8, 129.4, 127.5, 127.3, 123.7, 112.3, 55.6 ppm.

**[W( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][K(bipy)] (190a).**

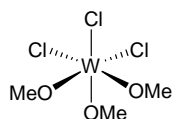
Zu einer Lösung von [W( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K (**187a**) (103 mg, 73.0  $\mu$ mol) in Toluol (10 mL) wurde 2,2'-Bipyridin (11.4 mg, 73.0  $\mu$ mol) gegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde Pentan (50 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (2 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan (10 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [W( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]K(bipy) (**190a**) (94 mg, 82%) als oranger Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.37 (d,  $J$  = 4.8 Hz, 1H), 8.31 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.83 (dt,  $J$  = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.63 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 7.44 (dd,  $J$  = 8.0, 1.3 Hz, 26H), 7.28 (ddd,  $J$  = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1H), 7.16 (tt,  $J$  = 7.4, 1.3 Hz, 12H), 6.97 (tt,  $J$  = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 6.90 (tt,  $J$  = 7.9 Hz, 24H), 6.58 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 5.82 ppm (br s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 255.9, 156.4, 149.8, 146.8, 139.4, 137.4, 136.5, 135.7, 135.4, 135.3, 133.8, 130.5, 129.4, 129.3, 129.0, 128.3, 127.6, 127.0, 125.3, 124.2, 121.5 ppm.

**[W( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen)] (191).**

Zu einer Lösung von [W( $\equiv$ CPh)Br<sub>3</sub>(dme)] (**186a**) (349 mg, 0.58 mmol) in Toluol (3 mL) wurde eine Lösung von 1,10-Phenanthrolin (104 mg, 0.58 mmol) in Toluol (2 mL) hinzugefügt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde Ph<sub>3</sub>SiOK (546 mg, 1.74 mmol) in Toluol (5 mL) zugegeben und das Gemisch für 1 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (20 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Produkt durch Zugabe von Pentan (25 mL) ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [W( $\equiv$ CPh)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen)] (**191**) (158 mg, 21%) als rot-brauner Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.35 (dd,  $J$  = 5.1, 1.6 Hz, 1H), 9.27 (dd,  $J$  = 4.6, 1.6 Hz, 1H), 8.34 (dd,  $J$  = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 7.92 (dd,  $J$  = 8.0, 1.4 Hz, 6H), 7.86 (dd,  $J$  = 8.3, 1.5 Hz, 1H), 7.73 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.60 (dd,  $J$  = 8.2, 4.6 Hz, 1H), 7.52 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 7.21 (tt,  $J$  = 7.5, 1.4 Hz, 3H), 7.14-7.03 (m, 20H), 6.96 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 6H), 6.89 (dd,  $J$  = 8.2, 5.1 Hz, 1H), 6.80 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 12H), 6.58 (tt,  $J$  = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 6.21 ppm (dd,  $J$  = 8.3, 1.2 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 281.7, 158.1, 147.3, 145.5, 143.6, 143.2, 139.0, 138.5, 138.4, 137.7, 136.3, 135.7, 135.3, 135.0, 134.8, 130.3, 129.9, 129.3, 128.7, 128.3, 127.8, 127.7, 127.5, 127.3, 127.2, 126.3, 125.6, 124.9,

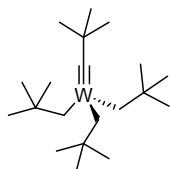
124.1 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3047, 2996, 1585, 1516, 1485, 1426, 1260, 1110, 1017, 999, 932, 836, 739, 695 \text{ cm}^{-1}$ .

**[W(OMe)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (7)**<sup>[28]</sup>

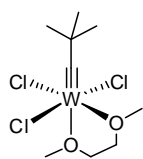


In einem 25 mL *Schlenk*-Kolben wurde frisch destilliertes Methoxytrimethylsilan (10.5 mL, 76.4 mmol) auf 15 °C gekühlt und WCl<sub>6</sub> (10.0 g, 25.2 mmol) über 2 h portionsweise hinzugefügt, wobei sich vor jeder erneuten Zugabe die Farbe der Reaktionsmischung von braun nach gelb verfärben musste. Nach vollständiger Zugabe wurde das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde in Diethylether (30 mL) aufgenommen, die erhaltene Suspension filtriert, und das Filtrat über Nacht auf -78 °C gekühlt, wobei sich gelbe Kristalle bildeten. Die überstehende Lösung wurde abgehebert und nach Trocknung des Rückstands unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) [W(OMe)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (7) (7.82 g, 81 %) in Form gelber Kristalle erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 5.44$  (s, 6H), 5.42 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 72.3, 67.9$  ppm.

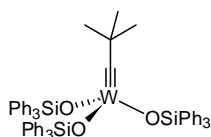
**[W(≡C<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (9)**<sup>[28]</sup>



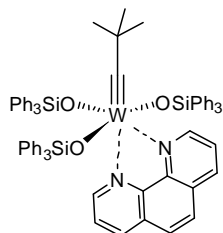
Zu einer Lösung von Neopentylmagnesiumbromid (**8**) (60.0 mL, 0.80 M in Diethylether, 48.0 mmol) wurde bei -10 °C eine Lösung von W(OMe)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (**7**) (1.59 g, 8.00 mmol) in Diethylether (20 mL) über 1 h zugetropft. Anschließend wurde über 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 4 h gerührt. Nach Filtration wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Es wurde erneut filtriert, das Pentan unter Vakuum entfernt, und der Rückstand mittels Destillation (80 °C, 10<sup>-3</sup> mbar) gereinigt. Der Alkyldin-Komplex [W(≡C<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**9**) (5.92 g, 61%) wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 1.42$  (s, 6H), 1.07 (s, 27H), 0.94 ppm (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 315.5$  (t,  $J = 116.4$  Hz), 103.4 (t,  $J = 45.6$  Hz), 52.7, 34.5, 34.4, 32.3 ppm.

**[W( $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(dme)] (10)**<sup>[28]</sup>

Zu einer Lösung von [W( $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**9**) (2.86 g, 6.13 mmol) in Pentan (25 mL) wurde bei 0 °C 1,2-Dimethoxyethan (1.91 mL, 18.4 mmol) gegeben und das Gemisch für 15 min gerührt. Anschließend wurde HCl (11.5 mL, 23.0 mmol, 2.0 M in Et<sub>2</sub>O) über 30 min zugetropft. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt. Die Suspension wurde auf -30 °C gekühlt, filtriert und der Feststoff mit kaltem Pentan (5 mL) gewaschen. Nach Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [W( $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(dme)] (**10**) als violetter Feststoff (2.48 g, 90%) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 4.44 (s, 3H), 4.09 (pdd, 4H), 3.82 (pdd, 4H), 3.65 (s, 3H), 1.25 ppm (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 336.7, 79.1, 77.4, 70.2, 59.8, 48.0, 33.6 ppm.

**[W( $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (192)**

Zu einer Suspension von Ph<sub>3</sub>SiOLi (151 mg, 0.53 mmol) in Dichlormethan (1 mL) wurde [W( $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu)Cl<sub>3</sub>(dme)] (**10**) (80.0 mg, 0.18 mmol) portionsweise über 10 min zugegeben und das Gemisch für 3 h gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat unter Vakuum bis zu Trockenheit eingengt. Nach Umkristallisation aus Pentan wurde [W( $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**192**) (123 mg, 85%) als gelber Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 18H), 7.38 (tt, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 9H), 7.20 (t, *J* = 7.6 Hz, 18H), 0.77 ppm (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 276.5, 136.2, 136.0, 135.9, 134.9, 133.5, 130.7, 130.4, 130.1, 129.9, 128.2, 128.1, 128.0, 43.2, 34.8 ppm.

**[W( $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen)] (194)**

Zu einer Lösung von [W( $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**192**) (703 mg, 651  $\mu$ mol) in Toluol (5 mL) wurde 1,10-Phenanthrolin (117 mg, 651  $\mu$ mol) gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde Pentan (20 mL) hinzugefügt und der Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (2 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan (10 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [W( $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(phen)] (**194**) als violetter Feststoff (771 mg, 94%) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 9.27 (dd, *J* = 5.1, 1.6 Hz, 1H), 9.16 (dd, *J* = 4.6, 1.6 Hz, 1H), 8.40 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 7.93 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 6H), 7.88 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 8.2, 4.6 Hz, 1H), 7.22 (tt, *J* = 7.5,

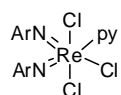
1.3 Hz, 3H), 7.14 (tt,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 6H), 7.05 (dd,  $J = 7.9, 1.3$  Hz, 12H), 6.97 (t,  $J = 7.7$  Hz, 6H), 6.93 (t,  $J = 7.7$  Hz, 12H), 6.68 (dd,  $J = 8.2, 5.1$  Hz, 1H), 0.66 ppm (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 295.7, 160.7, 147.9, 143.8, 143.1, 139.4, 138.7, 138.3, 137.5, 136.5, 135.5, 130.4, 129.9, 129.3, 128.7, 128.3, 127.7, 127.3, 124.6, 124.1, 47.9, 35.6$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3046, 2941, 2887, 1976, 1900, 1829, 1626, 1588, 1516, 1483, 1426, 1353, 1305, 1261, 1221, 1186, 1144, 1109, 1038, 1023, 999, 940, 868, 838, 808, 740, 724, 697$ .

## 5.7 Darstellung der Rhenium-Alkyldin-Komplexe

### $[\text{ReO}_3(\text{OSiMe}_3)]$ (**199**)<sup>[119a]</sup>

In einem trockenen und mit Argon gefluteten 100 mL *Schlenk*-Kolben wurde  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (**198**) (10.0 g, 20.6 mmol) in 100 mL HMDS gelöst und das Gemisch für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde heiß filtriert, das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und der Rückstand unter Hochvakuum zweimal sublimiert. Der Rhenium-Komplex  $\text{ReO}_3(\text{OSiMe}_3)$  (**199**) wurde als farbloser Feststoff (12.2 g, 37.6 mmol, 91 %) erhalten.

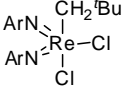
### $[\text{Re}(\text{N-2,6-C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2)\text{Cl}_3(\text{py})]$ (**200**)<sup>[120]</sup>



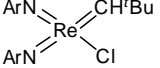
In einem trockenen und mit Argon gefluteten 500 mL *Schlenk*-Kolben wurde  $\text{ReO}_3(\text{OSiMe}_3)$  (**199**) (12.2 g, 37.6 mmol) in Toluol (200 mL) gelöst und die Lösung mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat (24.1 mL, 112.8 mmol) versetzt.

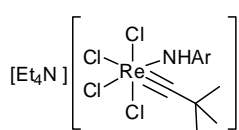
Anschließend wurde das Gemisch für 5 h unter Rückfluss erhitzt und die Reaktionslösung nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (200 mL) aufgenommen und die Lösung mit Pyridinium-Hydrochlorid (13.0 g, 112.8 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde Pentan (150 mL) zugegeben und durch Celite filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum auf ein Volumen von ca. 50 mL konzentriert und anschließend auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. In zwei Kristallisationsdurchgängen wurde  $\text{Re}(\text{N-2,6-C}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2)\text{Cl}_3(\text{py})$  (**200**) (19.8 g, 73 %) als grüner Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.22$  (br s, 2H), 7.97 (br s, 1H), 7.52 (br s, 2H), 7.31 (d,  $J = 7.7$  Hz, 4H), 7.05 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 3.52 (br s, 2H), 3.13 (sept,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 1.28 (d,  $J = 6.8$  Hz, 12H), 1.05 ppm (br s, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 151.4, 139.4, 132.9, 123.6, 123.0, 28.4, 25.6$  ppm.

**[Re(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)Cl<sub>2</sub>] (201)**<sup>[120]</sup>

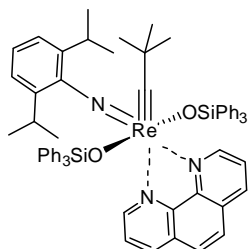
In einem trockenen und mit Argon gefluteten 500 mL *Schlenk*-Kolben wurde  **Re(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>)Cl<sub>3</sub>(py) (200)** (19.0 g, 26.3 mmol) in Dichlormethan (500 mL) gelöst und die Lösung auf -20°C gekühlt. Anschließend wurde Zn(CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub><sup>[153]</sup> (201 mL, 0.17 M in Pentan, 34.2 mmol) langsam zugetropft und das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde NEt<sub>4</sub>Cl (5.67 g, 34.2 mmol) zugegeben und für weitere 30 min gerührt. Durch Zugabe von Pentan (250 mL) wurde [Et<sub>4</sub>N][ZnCl<sub>3</sub>] und überschüssiges NEt<sub>4</sub>Cl ausgefällt und die Reaktionsmischung durch Celite filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan (25 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von Pentan (500 mL) wurde durch Celite filtriert und das Filtrat unter Vakuum auf ein Volumen von ca. 50 mL konzentriert. Die Lösung wurde auf -20°C gekühlt und in zwei Kristallisationsdurchgängen **[Re(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)Cl<sub>2</sub>] (201)** (12.5 g, 70 %) als roter Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.33 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 3.73 (s, 2H), 3.38 (sept, *J* = 6.7 Hz, 4H), 1.18 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H), 1.09 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H), 1.06 ppm (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 151.2, 148.2, 132.7, 123.9, 67.6, 36.8, 34.4, 29.1, 25.6, 23.1 ppm.

**[Re(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sup>t</sup>Bu)Cl] (202)**<sup>[120]</sup>

Zu einer Lösung von **[Re(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu)Cl<sub>2</sub>] (201)** (12.0 g, 18.7 mmol) in Diethylether (200 mL) wurde bei -20°C  1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (2.93 mL, 19.6 mmol) über 15 min getropft. Es wurde für 30 min bei -20 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde durch Celite filtriert, das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeeengt und der Rückstand mit Pentan (500 mL) extrahiert. Der Extrakt wurde durch Celite filtriert und unter Vakuum auf ein Volumen von ca. 100 mL konzentriert. Die Lösung wurde auf -20°C gekühlt und in zwei Kristallisationsdurchgängen **[Re(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sup>t</sup>Bu)Cl] (202)** (8.41 g, 70 %) als roter Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 12.22 (s, 1H), 7.16-7.10 (m, 6H), 3.49 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H), 3.28 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.29 (s, 9H), 1.18 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.12 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H), 0.99 ppm (d, *J* = 6.8 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 270.4, 153.4, 151.7, 143.2, 143.0, 142.8, 142.4, 128.0, 127.6, 127.1, 126.5, 123.1, 122.8, 47.7, 33.3, 32.8, 32.4, 29.4, 28.8, 28.6, 28.5, 23.8, 23.5, 23.1, 22.7 ppm.

**[NEt<sub>4</sub>][Re(C-*t*-Bu)(NHAr)Cl<sub>4</sub>] (203)**<sup>[120]</sup>

Zu einer Lösung von [Re(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>*t*</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sup>*t*</sup>Bu)Cl] (**202**) (8.40 g, 13.1 mmol) in Diethylether (700 mL) wurde bei -78 °C HCl (39.2 mL, 39.2 mmol, 1.0 M in Diethylether) über 15 min getropft. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei -78 °C gerührt, über 1 h auf Raumtemperatur erwärmt, der Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde in Dichlormethan (200 mL) gelöst und die Lösung mit NEt<sub>4</sub>Cl (3.26 g, 19.7 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert, das Filtrat unter Vakuum auf ein Volumen von ca. 100 mL konzentriert und das Produkt durch Zugabe von Diethylether (500 mL) ausgefällt. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Der Rhenium-Alkylidin-Komplex [NEt<sub>4</sub>][Re(C-*t*-Bu)(NHAr)Cl<sub>4</sub>] (**203**) (8.52 g, 92 %) wurde als oranger Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.33-7.17 (m, 3H), 3.63 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H), 3.40 (q, *J* = 7.3 Hz, 8H), 1.36 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H), 1.31 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.15 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H), 0.97 ppm (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 269.4, 155.8, 143.3, 142.0, 129.0, 124.6, 123.6, 28.9, 28.3, 27.5, 24.4, 8.4 ppm.

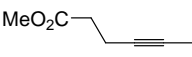
**[Re(≡C*t*Bu))(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>*t*</sup>Pr<sub>2</sub>)(phen)] (205)**

Zu einer Lösung von [NEt<sub>4</sub>][Re(C-*t*-Bu)(NHAr)Cl<sub>4</sub>] (**203**) (1.97 g, 2.80 mmol) in Toluol (100 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (2.64 g, 8.40 mmol) in Toluol (50 mL) über 10 min getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Celite filtriert und das Filtrat direkt in eine Lösung von 1,10-Phenanthrolin (505 mg, 2.80 mmol) in Toluol (50 mL) getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan (200 mL) gefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) wurde [Re(≡C*t*Bu))(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>*t*</sup>Pr<sub>2</sub>)(phen)] (**205**) (2.54 g, 78%) als rot-brauner Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 10.33 (dd, *J* = 4.6, 1.4 Hz, 1H), 9.17 (dd, *J* = 4.9, 1.4 Hz, 1H), 8.45 (dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, 1H), 7.92 (dd, *J* = 8.1, 4.7 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J* = 8.1, 1.4 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.09 (tt, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 6H), 6.91 (t, *J* = 7.5 Hz, 12H), 6.87 (d, *J* = 7.5 Hz, 12H), 6.80 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 3.52 (sept, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.19 (s, 9H), 0.85 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H), 0.77 ppm (d, *J* = 6.7 Hz, 6H), <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 302.5, 154.7, 150.7, 139.3, 138.1, 135.4, 135.3,

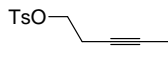
130.5, 130.2, 128.4, 128.3, 127.5, 127.4, 127.0, 126.6, 124.7, 123.9, 122.4, 121.6, 52.3, 31.8, 27.5, 26.7, 21.5 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3043, 2961, 1579, 1515, 1458, 1421, 1328, 1266, 1251, 1220, 1186, 1141, 1104, 1032, 1018, 1001, 975, 866, 841, 747, 740, 726, 697.

## 5.8 Homodimerisierung und ACM

### Hex-4-insäuremethylester (**130**)

 Zu einer Lösung von Hex-4-insäure (2.00 g, 17.8 mmol) in Methanol (10 mL) wurden *para*-Toluolsulfonsäure (38 mg, 0.2 mmol) und Molsieb (500 mg, 4 Å) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 24 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde nacheinander mit ges. wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und ges. wässriger NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach fraktionierter Destillation (95 °C, 50 mbar) des Rohproduktes wurde Hex-4-insäuremethylester (**130**) (1.55 g, 69%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.68 (s, 3H), 2.51-2.40 (m, 4H), 1.74 ppm (t,  $J$  = 2.4 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.8, 77.3, 76.5, 51.8, 33.9, 14.8, 3.5 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 126 [ $M^+$ ] (8), 111 (20), 98 (100), 95 (33), 83 (7), 67 (72), 59 (12), 53 (30), 41 (57), 27 (16); HRMS (CI):  $m/z$  ber. für [C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>: 127.0758, gef.: 127.0758. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[69a]</sup>

### Pent-3-in-4-methylbenzolsulfonat (**131**)

 Zu einer Lösung von Pent-3-en-1-ol (1.00 g, 11.9 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) wurden bei 0 °C nacheinander DMAP (15 mg, 0.1 mmol), Tosylchlorid (2.73 g, 14.3 mmol) und Triethylamin (1.99 mL, 14.3 mmol) gegeben. Anschließend wurde für 12 h bei 0 °C gerührt und eine ges. wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde Pent-3-in-4-methylbenzolsulfonat (**131**) (2.35 g, 83%) als farbloser Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.81 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 7.35 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 4.05 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 2.48 (tq,  $J$  = 7.2, 2.6 Hz, 2H),

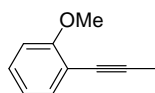


2.45 (s, 3H), 1.71 ppm (t,  $J = 2.5$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.0, 133.2, 130.0, 128.1, 78.3, 73.3, 68.4, 21.8, 19.8, 3.5$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3055, 2969, 2923, 2851, 1738, 1596, 1495, 1461, 1437, 1356, 1309, 1293, 1214, 1190, 1175, 1096, 1066, 959, 842, 815, 769, 727, 663$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 238 [ $M^+$ ] (<1), 196 (5), 173 (5), 155 (67), 139 (10), 91 (100), 66 (94), 53 (12), 39 (13); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber.t für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}+\text{Na}]^+$ : 261.0555, gef.: 261.0556. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[48a]</sup>

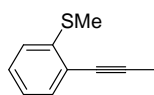
### AAV 1: Suzuki Kreuzkupplungen von Arylbromiden mit Natriumpropinyl

Zu einer Suspension von Natriumpropinyl (1.1 Äquiv.) in THF wurde Trimethylborat (1.1 Äquiv.) gegeben und das Gemisch für 15 min bei Raumtemperatur gerührt bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (1 mol%) und das entsprechende Arylbromid (1 Äquiv.) zugegeben und Reaktionsmischung für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Wasser hinzugefügt, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Destillation oder Säulenchromatographie gereinigt.

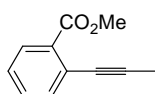
#### 2-(Prop-1-ynyl)anisol (128a)



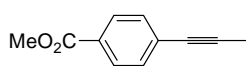
2-Bromanisol (**127a**) (2.00 g, 10.7 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (20 mL) mit Natriumpropinyl (794 mg, 12.8 mmol), Trimethylborat (1.45 mL, 12.8 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (124 mg, 0.11 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach fraktionierter Destillation (100 °C, 1 mbar) des Rohproduktes wurde 2-(Prop-1-ynyl)anisol (**128a**) (1.33 g, 85%) als gelbes Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.39$  (dd,  $J = 7.5, 1.7$  Hz, 1H), 7.24 (ddd,  $J = 8.3, 7.6, 1.7$  Hz, 1H), 6.90-6.84 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.12 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 159.9, 133.7, 129.0, 120.5, 113.2, 110.6, 90.1, 75.9, 55.9, 4.9$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3003, 2955, 2915, 2836, 1595, 1575, 1491, 1463, 1434, 1293, 1264, 1237, 1180, 1161, 1115, 1048, 1024, 969, 934, 793, 750, 687$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 146 [ $M^+$ ] (100), 131 (51), 115 (19), 103 (24), 91 (9), 77 (31), 63 (8), 51 (13), 39 (6); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}]^+$ : 146.0731, gef.: 146.0732. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[154]</sup>

**2-(Prop-1-ynyl)thioanisol (128b)**

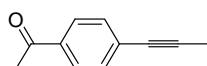
2-Bromthioanisol (**127b**) (2.00 g, 9.85 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (20 mL) mit Natriumpropinyl (732 mg, 11.8 mmol), Trimethylborat (1.34 mL, 11.8 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (114 mg, 0.10 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach fraktionierter Destillation (120 °C, 1 mbar) des Rohproduktes wurde 2-(Prop-1-ynyl)thioanisol (**128b**) (1.25 g, 78%) als gelbes Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.37 (dd, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.25 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.05 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.14 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 141.1, 132.4, 128.1, 124.2, 124.0, 122.2, 92.7, 77.4, 15.1, 4.6 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3057, 2981, 2915, 2847, 2229, 1739, 1581, 1558, 1463, 1432, 1374, 1319, 1279, 1240, 1163, 1128, 1074, 1039, 974, 953, 748, 721, 664 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 162 [*M*<sup>+</sup>] (100), 147 (80), 134 (7), 128 (21), 121 (4), 115 (17), 103 (13), 89 (5), 77 (10), 69 (11), 63 (10), 51 (6), 45 (10), 39 (7); HRMS (EI): *m/z* ber. für [C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>S]<sup>+</sup>: 162.0502, gef.: 162.0503. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[69a]</sup>

**2-(Prop-1-ynyl)benzoesäuremethylester (92)**

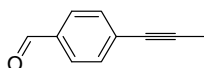
2-Brombenzoesäuremethylester (**127c**) (2.14 mL, 15.0 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (15 mL) mit Natriumpropinyl (1.12 g, 18.0 mmol), Trimethylborat (2.04 mL, 18.0 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (174 mg, 0.15 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach fraktionierter Destillation (125 °C, 1 mbar) des Rohproduktes wurde 2-(Prop-1-ynyl)benzoesäuremethylester (**92**) (1.71 g, 66%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.87 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 1H), 7.50 (dd, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 7.39 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 7.28 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H), 2.10 ppm (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.9, 134.3, 131.8, 131.6, 130.2, 127.2, 124.6, 91.5, 78.4, 52.1, 4.8 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2951, 2917, 2245, 1729, 1715, 1566, 1485, 1446, 1432, 1293, 1277, 1247, 1189, 1128, 1081, 1042, 960, 754, 700 cm<sup>-1</sup>. MS (EI): *m/z* (%) = 175 (12), 174 [*M*<sup>+</sup>] (100), 159 (87), 144 (10), 143 (78), 131 (18), 116 (12), 115 (77), 114 (9), 103 (22), 89 (18), 63 (16). HRMS (EI): *m/z* ber. für [C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 174.0681, gef.: 174.0679. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[154]</sup>

**4-(Prop-1-ynyl)benzoesäuremethylester (128c)**

4-Brombenzoesäuremethylester (**127d**) (2.0 g, 9.3 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (20 mL) mit Natriumpropinyl (695 mg, 11.2 mmol), Trimethylborat (1.27 mL, 11.2 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (108 mg, 0.09 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde 4-(Prop-1-ynyl)benzoesäuremethylester (**128c**) (1.51 g, 75%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 57-59 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 2.06 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.6, 131.4, 129.4, 128.9, 128.8, 89.3, 79.2, 52.1, 4.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2915, 2845, 2256, 2215, 1930, 1717, 1604, 1556, 1505, 1434, 1409, 1372, 1307, 1287, 1269, 1191, 1172, 1111, 1097, 1016, 962, 870, 848, 829, 769, 695 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 174 [*M*<sup>+</sup>] (60), 143 (100), 115 (60), 89 (18), 63 (16), 51 (5), 39 (8); HRMS (EI): *m/z* ber. für [C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 174.0681, gef.: 174.0681.

**4-(Prop-1-ynyl)acetophenon (128d)**

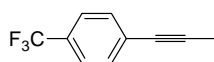
4-Bromacetophenon (**127e**) (2.00 g, 10.1 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (20 mL) mit Natriumpropinyl (751 mg, 12.1 mmol), Trimethylborat (1.37 mL, 12.1 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (117 mg, 0.10 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde 4-(Prop-1-ynyl)acetophenon (**128d**) (1.20 g, 75%) als gelber Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 2.57 (s, 3H), 2.07 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 197.4, 135.9, 131.7, 129.2, 128.3, 89.9, 79.4, 26.7, 4.6 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3066, 2910, 2845, 2250, 2209, 1939, 1739, 1678, 1598, 1552, 1426, 1398, 1354, 1305, 1286, 1257, 1181, 1109, 1074, 1023, 955, 834, 759 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 158 [*M*<sup>+</sup>] (56), 143 (100), 115 (63), 89 (13), 75 (3), 63 (12), 51 (4), 43 (7); HRMS (EI): *m/z* ber. für [C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O]<sup>+</sup>: 158.0733, gef.: 158.0732. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[155]</sup>

**4-(Prop-1-ynyl)benzaldehyd (128e)**

4-Brombenzaldehyd (**127f**) (2.78 g, 15.0 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (15 mL) mit Natriumpropinyl (1.12 g, 18.0 mmol), Trimethylborat (2.04 mL, 18.0 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (174 mg, 0.15 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde 4-(Prop-1-ynyl)benzaldehyd (**128e**) (1.20 g, 75%) als gelber Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR

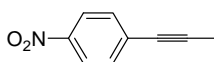
(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.97$  (s, 1H), 7.80 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.52 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 2.08 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 191.6, 135.2, 132.2, 130.6, 129.6, 90.8, 79.4, 4.6$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2995, 2951, 2846, 2245, 1729, 1596, 1566, 1485, 1446, 1432, 1293, 1278, 1248, 1189, 1128, 1082, 1042, 960, 823, 756, 701, 654$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 144 [ $M^+$ ] (100), 115 (80), 89 (15), 74 (4), 63 (16), 51 (5), 39 (8); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}]^+$ : 144.0574, gef.: 144.0575. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[154]</sup>

#### 4-(Prop-1-ynyl)benzotrifluorid (128f)



4-Brombenzotrifluorid (**127g**) (25.0 g, 111 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (150 mL) mit Natriumpropinyl (8.27 g, 133 mmol), Trimethylborat (15.1 mL, 133 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (1.28 g, 1.11 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach fraktionierter Destillation (80 °C, 1 mbar) des Rohproduktes wurde 4-(Prop-1-ynyl)benzotrifluorid (**128f**) (17.0 g, 83%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.55$  (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.49 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 2.07 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 131.9, 129.6$  (q,  $J = 32$  Hz), 128.1, 125.5 (q,  $J = 272$  Hz), 125.3 (q,  $J = 3.8$  Hz), 88.9, 78.8, 4.5 ppm;  $^{19}\text{F}$  NMR (375 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -62.76$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2922, 2258, 2219, 1740, 1617, 1405, 1320, 1164, 1122, 1104, 1066, 1018, 840, 707$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 184 [ $M^+$ ] (37), 164 (13), 133 (13), 115 (100), 87 (7), 75 (5), 69 (8), 63 (12), 50 (5), 39 (6); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3]^+$ : 184.0498, gef.: 184.0500. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[154]</sup>

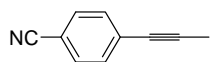
#### 1-Nitro-4-(prop-1-ynyl)benzol (128g)



1-Brom-4-nitrobenzol (**127h**) (2.0 g, 9.9 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (20 mL) mit Natriumpropinyl (738 mg, 11.9 mmol), Trimethylborat (1.35 mL, 11.9 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (114 mg, 0.10 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 4:1) des Rohproduktes wurde 1-Nitro-4-(prop-1-ynyl)benzol (**128g**) (1.39 g, 87%) als roter Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.16$  (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 7.51 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 2.10 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 146.8, 132.4, 131.3, 123.6, 92.3, 78.6, 4.7$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2970, 2841, 2252, 2206, 1933, 1737, 1590, 1508, 1493, 1380, 1338, 1286, 1262, 1230, 1106, 1015, 966, 853, 748, 688$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 161 [ $M^+$ ] (100), 131 (23), 115 (58), 103 (17), 89 (31), 77 (20), 63 (24), 51 (8), 39 (11); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2]^+$ :

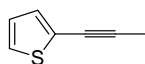
161.0475, gef.: 161.0477. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[154]</sup>

#### 4-(Prop-1-ynyl)benzonitril (**128h**)

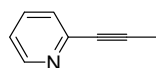


4-Brombenzonitril (**127i**) (2.0 g, 11 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (20 mL) mit Natriumpropinyl (819 mg, 13.2 mmol), Trimethylborat (1.50 mL, 13.2 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (127 mg, 0.11 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 10:1) des Rohproduktes wurde 4-(Prop-1-ynyl)benzonitril (**128h**) (1.43 g, 92%) als gelber Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.57 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 2.08 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 132.0, 131.9, 129.1, 118.6, 110.9, 91.1, 78.6, 4.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2970, 2254, 2223, 1739, 1604, 1501, 1436, 1407, 1373, 1261, 1217, 1182, 1092, 1020, 968, 835, 721, 695 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 141 [*M*<sup>+</sup>] (100), 114 (38), 88 (7), 74 (4), 63 (13), 51 (5), 39 (7); HRMS (EI): *m/z* ber. für [C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>: 141.0578, gef.: 141.0579. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[154]</sup>

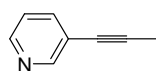
#### 2-(Prop-1-ynyl)thiophen (**128h**)



2-Bromthiophen (**127j**) (2.00 g, 12.3 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (20 mL) mit Natriumpropinyl (912 mg, 14.7 mmol), Trimethylborat (1.67 mL, 14.7 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (142 mg, 0.12 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach fraktionierter Destillation (75 °C, 1 mbar) des Rohproduktes wurde 2-(Prop-1-ynyl)thiophen (**128h**) (1.23 g, 82%) als gelbes Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.18 (dd, *J* = 5.2, 1.1 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.95 (dd, *J* = 5.2, 3.6 Hz, 1H), 2.08 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 131.0, 126.8, 125.9, 124.3, 90.1, 73.1, 4.7 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3105, 2914, 2846, 2234, 1736, 1519, 1427, 1376, 1242, 1192, 1080, 1043, 918, 845, 828, 693 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 122 [*M*<sup>+</sup>] (100), 96 (29), 86 (8), 82 (8), 78 (26), 69 (30), 63 (42), 58 (21), 51 (45), 45 (45), 39 (34), 32 (4), 27 (11); HRMS (EI): *m/z* ber. für [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>S]<sup>+</sup>: 122.0191, gef.: 122.0190. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[154]</sup>

**2-(Prop-1-ynyl)pyridin (128i)**

2-Brompyridin (**127k**) (1.92 mL, 20.0 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (15 mL) mit Natriumpropinyl (1.50 g, 24.0 mmol), Trimethylborat (2.72 mL, 24.0 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (232 mg, 0.20 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach fraktionierter Destillation (85 °C, 1 mbar) des Rohproduktes wurde 2-(Prop-1-ynyl)pyridin (**128i**) (1.43 g, 61%) als gelbes Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.52 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.59 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.35 (dt, *J* = 7.8, 0.9 Hz, 1H), 7.18 (ddd, *J* = 7.6, 4.9, 1.1 Hz, 1H), 2.06 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 149.9, 144.0, 136.2, 126.7, 122.4, 86.8, 79.7, 4.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3052, 2917, 2253, 2227, 1736, 1582, 1559, 1463, 1427, 1272, 1149, 1091, 1048, 1000, 977, 775, 739, 719 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 117 [*M*<sup>+</sup>] (100), 89 (37), 78 (9), 63 (13), 51 (9), 39 (7); HRMS (EI): *m/z* ber. für [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>: 117.0577, gef.: 117.0579.

**3-(Prop-1-ynyl)pyridin (128j)**

3-Brompyridin (**127l**) (1.45 mL, 15.0 mmol) wurde gemäß AAV 1 in THF (15 mL) mit Natriumpropinyl (1.12 g, 18.0 mmol), Trimethylborat (2.04 mL, 18.0 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (174 mg, 0.15 mmol, 1 mol%) umgesetzt. Nach fraktionierter Destillation (80 °C, 1 mbar) des Rohproduktes wurde 3-(Prop-1-ynyl)pyridin (**128j**) (1.11 g, 63%) als gelbes Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.62 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 8.48 (dd, *J* = 4.9, 1.6 Hz, 1H), 7.66 (dt, *J* = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 7.20 (ddd, *J* = 7.9, 4.2, 0.8 Hz, 1H), 2.06 ppm (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 152.5, 148.1, 138.5, 123.0, 121.3, 89.6, 76.7, 4.5 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3029, 2916, 2849, 2256, 2220, 1738, 1584, 1559, 1475, 1406, 1272, 1187, 1122, 1100, 1023, 968, 804, 705 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 117 [*M*<sup>+</sup>] (100), 89 (47), 74 (3), 63 (31), 51 (5), 39 (6); HRMS (EI): *m/z* ber. für [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N]<sup>+</sup>: 117.0577, gef.: 117.0577. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[154]</sup>

**AAV 2: Homometathesen mit Alkyldin-Komplex 87a**

Zu einer Suspension des entsprechenden Alkins und Molsieb (1 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) in Toluol (0.2 M bezogen auf das Alkin) wurde Komplex **87a** (2 mol%) gegeben und die Suspension für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**AAV 3: Homometathesen mit Komplex 91b**

Zu einer Suspension des entsprechenden Alkins und Molsieb (1 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) in Toluol (0.2 M bezogen auf das Alkin) wurde Komplex **91b** (2 mol%) gegeben und die Suspension für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**AAV 4: Homometathesen mit Komplex 94a**

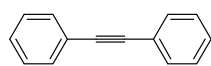
Eine Suspension des entsprechenden Alkins, Molsieb (1 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) und  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) in Toluol (0.2 M bezogen auf das Alkin) wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und Komplex **94a** (5 mol%) hinzugefügt. Anschließend wurde die Suspension für 6 h bei Raumtemperatur gerührt, durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**AAV 5: Homometathesen mit Komplex 95a**

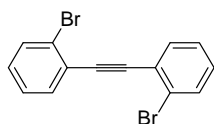
Eine Suspension des entsprechenden Alkins, Molsieb (1 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) und  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) in Toluol (0.2 M bezogen auf das Alkin) wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und Komplex **95a** (5 mol%) hinzugefügt. Anschließend wurde die Suspension für 6 h bei Raumtemperatur gerührt, durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**AAV 6: Homometathesen mit Komplex 187b**

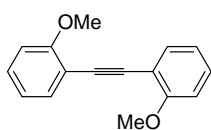
Zu einer Lösung des entsprechenden Alkins in Toluol (0.02 M bezogen auf das Alkin) wurde Komplex **187b** (2 mol%) gegeben und das Gemisch für 2 h auf 80 °C. Anschließend wurde durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**Tolan (2)**

1-Phenyl-1-propin (**80**) (200  $\mu\text{L}$ , 1.58 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1.58 g, 5  $\text{\AA}$ , Pulver) und Komplex **87a** (41.9 mg, 0.03 mmol) in Toluol (7.9 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) des Rohproduktes wurde Tolan (**2**) (139 mg, 99%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 59-60  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.57-7.52 (m, 4H), 7.39-7.33 ppm (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 131.6, 128.3, 128.2, 123.3, 89.4 ppm; 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  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 178 (100) [ $M^+$ ], 152 (8), 126 (5), 89 (7), 76 (8). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit denen einer kommerziellen Probe.

**1,2-Bis(2-bromphenyl)ethin (134)**

1-Brom-2-(prop-1-ynyl)benzol (**129**) (134 mg, 0.69 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (690 mg, 5  $\text{\AA}$ , Pulver) und Komplex **87a** (18.6 mg, 0.01 mmol) in Toluol (3.4 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) des Rohproduktes wurde 1,2-Bis(2-bromphenyl)ethin (**134**) (112 mg, 97%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 82-84  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.64-7.61 (m, 4H), 7.31 (td,  $J$  = 7.6, 1.0 Hz, 2H), 7.21 ppm (td,  $J$  = 7.9, 1.5 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 133.8, 132.7, 129.9, 127.2, 125.7, 125.3, 92.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3043, 1957, 1922, 1890, 1807, 1730, 1619, 1592, 1557, 1511, 1479, 1434, 1323, 1272, 1248, 1161, 1119, 1047, 1019, 944, 855, 745, 658  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 336 [ $M^+$ ] (100), 176 (43), 168 (4), 150 (6); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2]^+$ : 333.8991, gef.: 333.8993. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[156]</sup>

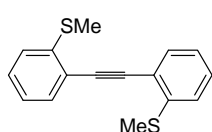
**1,2-Bis(2-methoxyphenyl)ethin (135)**

2-(Prop-1-ynyl)anisol (**128a**) (146 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5  $\text{\AA}$ , Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde 1,2-Bis(2-methoxyphenyl)ethin (**135**) (115 mg, 97%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 124-126  $^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.54 (dd,  $J$  = 7.6, 1.8 Hz, 2H), 7.31 (ddd,  $J$  = 7.9, 7.7, 1.8 Hz, 2H), 6.93 (td,  $J$  = 7.5, 1.0 Hz, 2H), 6.91 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 3.92 ppm (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,



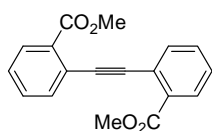
CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 160.1, 135.1, 133.7, 129.7, 120.6, 110.8, 90.0, 56.2 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3105, 3033, 2998, 2963, 2937, 2833, 1945, 1903, 1863, 1598, 1574, 1498, 1464, 1456, 1432, 1274, 1241, 1184, 1162, 1115, 1047, 1020, 937, 750 cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 238 [ $M^+$ ] (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<sup>+</sup>):  $m/z$  ber. für [C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>: 261.0886; gef.: 261.0884. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[157]</sup>

### 1,2-Bis(2-(methylthio)phenyl)ethin (136)



2-(Prop-1-ynyl)thioanisol (**128b**) (162 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) bei 50 °C umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde 1,2-Bis(2-(methylthio)phenyl)ethin (**136**) (132 mg, 98%) als hell gelber Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 124-125 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.56 (dd,  $J$  = 7.8, 1.5 Hz, 2H), 7.33 (td,  $J$  = 6.5, 1.5 Hz, 2H), 7.22 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H), 7.12 (td,  $J$  = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 2.52 ppm (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 141.8, 132.8, 129.0, 124.4, 124.3, 121.5, 93.3, 15.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3086, 3053, 3011, 2915, 2854, 2830, 1954, 1909, 1868, 1827, 1781, 1584, 1555, 1470, 1432, 1279, 1245, 1125, 1074, 1036, 972, 954 cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 270 [ $M^+$ ] (16), 255 (53), 241 (17), 240 (100), 221 (19), 208 (6), 195 (5), 163 (5), 120 (15); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für [C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 270.0537; gef.: 270.0535. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[158]</sup>

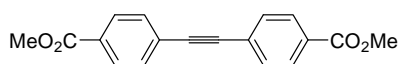
### 2,2'-(Ethin-1,2-diyl)dibenzoessäuremethylester (93)



2-(Prop-1-ynyl)benzoessäuremethylester (**92**) (174 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde 2,2'-(Ethin-1,2-diyl)dibenzoessäuremethylester (**93**) (139 mg, 95%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 89-91 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.00 (ddd,  $J$  = 7.9, 1.2, 0.4 Hz, 2H), 7.74 (ddd,  $J$  = 7.8, 1.2, 0.4 Hz, 2H), 7.51 (td,  $J$  = 7.6, 1.4 Hz, 2H), 7.39 (td,  $J$  = 7.7, 1.3 Hz, 2H), 3.96 ppm (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.7, 134.4, 131.9, 131.8, 130.6, 128.3, 124.0, 93.2, 52.3 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2950, 1725, 1714, 1595, 1567, 1491, 1448, 1431, 1292, 1250, 1189, 1128, 1077, 1041, 963, 755, 699 cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 294

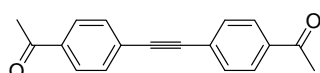
(11) [ $M^+$ ], 280 (18), 279 (100), 265 (5), 264 (24), 248 (20), 220 (16), 176 (5), 163 (8), 132 (10), 102 (7), 88 (9); HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  ber. für  $[C_{18}H_{14}O_4+Na]^+$ : 317.0784; gef.: 317.0785. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[95]</sup>

#### 4,4'-(Ethin-1,2-diyl)dibenzoessäuremethylester (**137**)

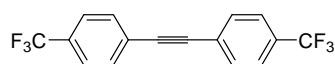


4-(Prop-1-ynyl)benzoessäuremethylester (**128c**) (118 mg, 0.68 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (680 mg, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (18.4 mg, 0.01 mmol) in Toluol (3.4 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde 4,4'-(Ethin-1,2-diyl)dibenzoessäuremethylester (**137**) (96 mg, 96%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 218-220 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.05 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4H), 7.61 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4H), 3.93 ppm (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.6, 131.8, 130.1, 129.7, 127.5, 91.5, 52.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3245, 3068, 3016, 2959, 2922, 2849, 1714, 1606, 1429, 1404, 1308, 1275, 1191, 1174, 1104, 1016, 952, 853, 812, 768, 695 cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 294 [ $M^+$ ] (100), 263 (94), 235 (7), 220 (3), 204 (4), 189 (4), 176 (21), 164 (5), 150 (5), 116 (10), 102 (8), 88 (6), 75 (3), 59 (3); HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  ber. für  $[C_{18}H_{14}O_4+Na]^+$ : 317.0784; gef.: 317.0784. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[156]</sup>

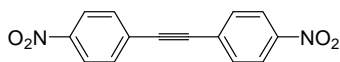
#### 1,1'-(4,4'-(Ethin-1,2-diyl)bis(4,1-phenylen))diethanon (**138**)



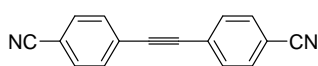
4-(Prop-1-ynyl)acetophenon (**128d**) (158 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 4:1) des Rohproduktes wurde 1,1'-(4,4'-(Ethin-1,2-diyl)bis(4,1-phenylen))diethanon (**138**) (110 mg, 84%) als hell gelber Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 118-120 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.96 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H), 7.63 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 4H), 2.61 ppm (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 197.1, 136.8, 132.0, 128.5, 127.6, 91.8, 26.8 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3338, 1673, 1601, 1555, 1423, 1402, 1354, 1288, 1264, 1179, 1112, 1078, 1028, 1013, 978, 959, 852, 833, 688 cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 262 [ $M^+$ ] (54), 247 (100), 219 (6), 204 (15), 189 (5), 176 (23), 150 (8), 116 (12), 102 (9), 88 (6), 75 (4), 43 (16); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[C_{18}H_{14}O_2]^+$ : 262.0994; gef.: 262.0994.

**1,2-Bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)ethin (140)**

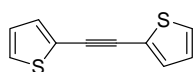
4-(Prop-1-ynyl)benzotrifluorid (**128f**) (302 mg, 1.64 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1.23 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (43.5 mg, 0.03 mmol) in Toluol (8.2 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) des Rohproduktes wurde 1,2-Bis(4-(trifluoromethyl)phenyl)ethin (**140**) (239 mg, 93%) als farbloses Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 105-107 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.70$  (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.66 ppm (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 132.5$ , 130.9 (q,  $J = 32$  Hz), 126.9 (q,  $J = 1.4$  Hz), 125.9 (q,  $J = 3.8$  Hz), 125.8 (q,  $J = 272$  Hz), 90.5 ppm;  $^{19}\text{F NMR}$  (375 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -63.2$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2929$ , 2635, 1934, 1808, 1689, 1636, 1613, 1569, 1523, 1406, 1312, 1171, 1133, 1104, 1062, 1016, 968, 838, 754, 738, 712, 701, 692  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 314 [ $M^+$ ] (100), 295 (18), 264 (9), 245 (5), 225 (7), 194 (2), 176 (3), 132 (2), 107 (2); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_6]^+$ : 314.0530; gef.: 314.0530. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[159]</sup>

**1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethin (141)**

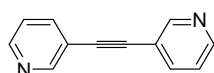
1-Nitro-4-(prop-1-ynyl)benzol (**128g**) (161 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) bei 80 °C umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde 1,2-Bis(4-nitrophenyl)ethin (**141**) (92 mg, 69%) als hell gelber Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 205-207 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.27$  (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H), 7.73 ppm (d,  $J = 8.8$  Hz, 4H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.3$ , 132.3, 128.5, 123.4, 91.6 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3105$ , 3046, 2922, 2852, 2443, 2198, 1927, 1739, 1592, 1505, 1405, 1373, 1336, 1307, 1287, 1229, 1217, 1171, 1104, 1010, 866, 851, 825, 747, 684  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 268 [ $M^+$ ] (100), 238 (23), 222 (7), 210 (4), 192 (6), 176 (42), 163 (19), 150 (15), 137 (4), 126 (5), 111 (2), 99 (4), 75 (7), 63 (4), 51 (3); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4]^+$ : 268.0484; gef.: 268.0484. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[160]</sup>

**4,4'-Ethin-diyl-dibenzonitril (142)**

4-(Prop-1-ynyl)benzonitril (**128h**) (141 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) bei 50 °C umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde 4,4'-Ethin-diyl-dibenzonitril (**142**) (107 mg, 94%) als oranger Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 252-255 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.68 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.64 ppm (d, *J* = 8.5 Hz, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 132.4, 132.3, 127.2, 118.4, 112.6, 91.7 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3046, 2922, 2852, 2226, 1919, 1796, 1732, 1663, 1603, 1501, 1457, 1428, 1405, 1379, 1319, 1277, 1182, 1171, 1116, 1099, 1021, 968, 954, 828, 758, 709, 700 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 228 [*M*<sup>+</sup>] (100), 201 (8), 175 (4), 151 (3), 137 (1), 100 (3), 87 (4), 74 (3), 63 (1); HRMS (EI): *m/z*: ber. für [C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 268.0687; gef.: 228.0688. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[154]</sup>

**1,2-Di(thiophen-2-yl)ethin (143)**


2-(Prop-1-ynyl)thiophen (**128h**) (122 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) des Rohproduktes wurde 1,2-Di(thiophene-2-yl)ethin (**143**) (88 mg, 89%) als hell gelber Feststoff erhalten. Schmelzpunkt = 98–99 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.32 (dd, *J* = 5.2, 1.1 Hz, 2H), 7.29 (dd, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 2H), 7.02 ppm (dd, *J* = 5.2, 3.7 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 132.3, 127.8, 127.3, 123.1, 86.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3100, 3082, 1791, 1723, 1651, 1596, 1432, 1406, 1195, 1098, 1040, 1028, 849, 824, 692 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 192 (9), 191 (13), 190 (100), 158 (8), 145 (13), 114 (9), 95 (8), 69 (6), 45 (5); HRMS (EI): *m/z*: ber. für [C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>: 189.9911; gef.: 189.9912. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[60a]</sup>

**1,2-Di(pyridin-3-yl)ethin (144)**


3-(Prop-1-ynyl)pyridin (**128j**) (117 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) bei 50 °C umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 2:3) des Rohproduktes wurde 1,2-Di(pyridin-3-yl)ethin (**144**) (81 mg, 90%) als hell gelber Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 59-61 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ =

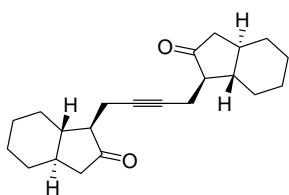
8.79 (dd,  $J = 2.1, 0.8$  Hz, 2H); 8.59 (dd,  $J = 4.9, 1.7$  Hz, 2H), 7.84 (dt,  $J = 7.8, 1.8$  Hz, 2H), 7.31 ppm (ddd,  $J = 7.9, 4.9, 0.9$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.5, 149.2, 138.7, 123.2, 119.9, 89.3$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3029, 2924, 1987, 1952, 1916, 1881, 1771, 1727, 1558, 1480, 1410, 1328, 1295, 1254, 1187, 1127, 1097, 1040, 1018, 959, 926, 882, 850, 809, 701$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 180 (100) [ $M^+$ ], 153 (6), 127 (9), 100 (4), 90 (4), 74 (8), 63 (5), 50 (4); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]^+$ : 180.0687, gef.: 180.0686. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[161]</sup>

### Oct-4-indisäuredimethylester (145)

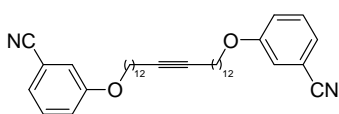
 Hex-4-insäuremethylester (**130**) (126 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 4:1) des Rohproduktes wurde Oct-4-indisäuredimethylester (**145**) (88 mg, 89%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.69$  (s, 6H), 2.52-2.42 ppm (m, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.6, 79.1, 51.9, 33.8, 14.8$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2954, 2849, 1733, 1436, 1364, 1293, 1251, 1196, 1161, 1039, 1018, 981, 948, 891, 835, 780, 710, 680$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 198 (10) [ $M^+$ ], 167 (67), 156 (7), 139 (19), 125 (28), 110 (35), 97 (100), 79 (93), 65 (35), 59 (53), 55 (37), 39 (42), 27 (16); HRMS ( $\text{ESI}^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 221.0784; gef.: 221.0784. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[69a]</sup>

### Hex-3-in-1,6-diyl bistosylat (146)

 Pent-3-in-4-methylbenzolsulfonat (**131**) (238 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 3:1) des Rohproduktes wurde Hex-3-in-1,6-diyl bistosylat (**146**) (194 mg, 92%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 83-84°C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.80$  (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.37 (dd,  $J = 8.6, 0.7$  Hz, 2H), 4.00 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4H), 2.47-2.42 ppm (m, 10H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.2, 133.0, 130.1, 128.1, 76.9, 67.9, 21.8, 19.8$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2955, 2920, 1597, 1453, 1352, 1293, 1190, 1170, 1096, 969, 898, 841, 813, 761, 662$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 422 (17) [ $M^+$ ], 251 (10), 186 (4), 155 (70), 139 (20), 91 (80), 78 (100), 65 (56), 39 (6); HRMS ( $\text{ESI}^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}_2+\text{Na}]^+$ : 445.0750; gef.: 445.0750. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[48a]</sup>

**Verbindung 147**

Keton **132** (156 mg, 0.82 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (21.7 mg, 0.02 mmol) in Toluol (4.1 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde Verbindung **147** (123 mg, 91%) als farbloser Feststoff erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.23-2.08 (m, 6H), 1.82-1.71 (m, 4H), 1.61-1.46 (m, 8H), 1.34-1.20 (m, 4H), 1.17-1.05 (m, 4H), 0.99-0.84 ppm (m, 4H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 217.5, 78.5, 54.1, 47.4, 44.7, 41.2, 31.4, 30.4, 26.3, 26.1, 16.6 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2917, 2850, 1735, 1444, 1428, 1407, 1366, 1340, 1309, 1233, 1193, 1161, 1123, 1085, 1043, 1002, 983, 961, 946, 922, 878, 850, 835, 757, 746, 699  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 326 [ $M^+$ ] (4), 276 (6), 244 (37), 199 (13), 190 (100), 175 (6), 149 (25), 137 (17), 117 (16), 107 (69), 94 (95), 79 (35), 67 (39), 55 (32), 41 (39), 29(8); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2]^+$ : 326.2245, gef.: 326.2246.

**Verbindung 148**

Benzonitril **133** (325 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 2 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde Verbindung **148** (259 mg, 87%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 68-69 °C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.35 (td,  $J$  = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.22 (dt,  $J$  = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 7.12 - 7.10 (m, 4H), 3.95 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 4H), 2.13 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 4H), 1.78 (quint,  $J$  = 6.6 Hz, 4H), 1.76 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2H), 1.50 - 1.41 (m, 8H), 1.36-1.28 ppm (m, 28H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 159.4, 135.1, 130.4, 130.2, 128.1, 124.4, 119.9, 119.0, 117.5, 113.3, 80.4, 68.6, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 29.0, 26.1, 18.9 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3088, 2918, 2850, 2230, 1740, 1606, 1576, 1522, 1473, 1443, 1405, 1318, 1290, 1256, 1184, 1163, 1144, 1118, 1048, 1026, 999, 988, 904, 870, 799, 782, 761, 718, 680  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 596 [ $M^+$ ] (100), 568 (4), 553 (6), 478 (9), 394 (6), 380 (11), 366 (17), 352 (15), 339 (47), 325 (73), 310 (15), 296 (13), 283 (8), 151 (6), 137 (11), 123 (17), 109 (34), 95 (66), 81 (67), 67 (49), 55 (58), 41 (21); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2+\text{Na}]^+$ : 619.4234; gef.: 619.4234. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[69a]</sup>

**AAV 7: Kreuzmetathesen mit Komplex 87a**

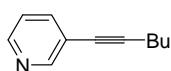
Zu einer Suspension des entsprechenden Alkins und Molsieb (1 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) in Toluol (0.2 M bezogen auf das Alkin) wurden nacheinander 5-Decin bzw. Tolan (2.5 Äquiv.) und Komplex **87a** (2 mol%) hinzugefügt. Anschließend wurde die Suspension für 4 h bei Raumtemperatur gerührt, durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**AAV 8: Kreuzmetathesen mit Komplex 94a**

Zu einer Suspension des entsprechenden Alkins, Molsieb (1 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) und ZnCl<sub>2</sub> (5 mol%) in Toluol (0.2 M bezogen auf das Alkin) wurden nacheinander 5-Decin bzw. Tolan (2.5 Äquiv.) und Komplex **94a** (5 mol%) hinzugefügt. Anschließend wurde die Suspension für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**AAV 9: Kreuzmetathesen mit Komplex 95a**

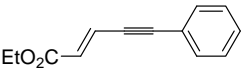
Zu einer Suspension des entsprechenden Alkins, Molsieb (1 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) und ZnCl<sub>2</sub> (5 mol%) in Toluol (0.2 M bezogen auf das Alkin) wurden nacheinander 5-Decin bzw. Tolan (2.5 Äquiv.) und Komplex **95a** (5 mol%) hinzugefügt. Anschließend wurde die Suspension für 12 h bei Raumtemperatur gerührt, durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**3-(Hex-1-ynyl)pyridin (152)**

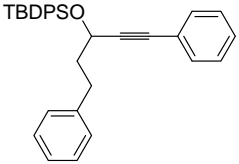
3-(Prop-1-ynyl)pyridin (**128j**) (117 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 7 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver), 5-Decin (**151**) (346 mg, 2.50 mmol) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde 3-(Hex-1-ynyl)pyridin (**206**) (103 mg, 65%) als gelbes Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.61 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 8.46 (dd, J = 4.9, 1.6 Hz, 1H), 7.66 (dt, J = 7.9, 1.9 Hz,

1H), 7.19 (ddd,  $J = 7.9, 4.9, 0.8$  Hz, 1H), 2.42 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 1.63-1.56 (m, 2H), 1.52-1.43 (m, 2H), 0.95 ppm (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.5, 148.0, 138.5, 127.9, 123.0, 121.2, 94.2, 30.8, 22.1, 19.3, 13.7$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3030, 2957, 2932, 2872, 2229, 1584, 1558, 1475, 1429, 1406, 1379, 1363, 1328, 1301, 1263, 1185, 1118, 1101, 1023, 1007, 949, 923, 889, 802, 747, 704$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 159 [ $M^+$ ] (52), 144 (100), 130 (46), 116 (45), 103 (25), 89 (32), 77 (13), 63 (39), 51 (14), 41 (15), 39 (15), 27 (17); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}]^+$ : 159.1048; gef.: 159.1048. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[162]</sup>

### ***E*-5-Phenylpent-2-en-4-insäureethylester (153)**

 *E*-Hex-2-en-4-insäureethylester (**149**) (138 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 7 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver), Tolan (**2**) (446 mg, 2.50 mmol) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 40:1) des Rohproduktes wurde *E*-5-Phenylpent-2-en-4-insäureethylester (**153**) (130 mg, 65%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.49\text{-}7.47$  (m, 2H), 7.37-7.32 (m, 3H), 7.00 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 6.33 (d,  $J = 15.8$  Hz, 1H), 4.25 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 1.31 ppm (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.0, 132.1, 130.2, 129.4, 128.6, 125.2, 122.4, 98.4, 86.5, 60.9, 14.4$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3064, 2982, 2938, 2905, 2199, 1709, 1617, 1594, 1490, 1465, 1443, 1392, 1367, 1311, 1293, 1250, 1164, 1113, 1095, 1069, 1036, 996, 956, 916, 859, 812, 754, 717, 687$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 200 [ $M^+$ ] (100), 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 (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2+\text{Na}]^+$ : 223.0724; gef.: 223.0729. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[163]</sup>

### **1,5-Diphenyl-3-(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)-1-pentin (154)**

 1-Phenyl-3-(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)-4-hexin (**150**) (412 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 7 mit Molsieb (1 g, 5 Å, Pulver), Tolan (**2**) (446 mg, 2.50 mmol) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) des Rohproduktes wurde 1,5-Diphenyl-3-(*tert*-butyldiphenylsilyloxy)-1-pentin (**154**) (296 mg, 62%) als farbloser Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.82\text{-}7.80$  (m, 2H), 7.75-7.72 (m, 2H), 7.50-7.34 (m, 6H), 7.29-7.15 (m, 10H), 4.63 (t,  $J = 6.1$  Hz, 1H), 2.87-2.82 (m, 2H), 2.13-2.07 (m, 2H), 1.13 ppm (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,



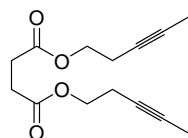
$\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.9, 136.2, 136.0, 134.0, 133.8, 131.6, 129.9, 129.7, 128.6, 128.5, 128.2, 128.1, 127.8, 127.6, 125.9, 123.2, 90.6, 85.5, 64.0, 40.2, 31.5, 27.1, 19.5$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3070, 3026, 2931, 2892, 2857, 1599, 1589, 1489, 1472, 1454, 1443, 1390, 1361, 1341, 1258, 1170, 1156, 1105, 1084, 1050, 1029, 1007, 998, 979, 938, 908, 843, 821, 798, 755, 734, 698, 689$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 474 [ $M^+$ ] (3), 417 (23), 369 (2), 339 (100), 313 (4), 283 (62), 223 (4), 199 (20), 181 (5), 135 (3), 91 (12), 77 (3); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{OSi}]^+$ : 474.2379; gef.: 474.2379.

## 5.9 RCAM

### AAV 10: Veresterungen von Dicarbonsäuredichloriden mit Alkinolen

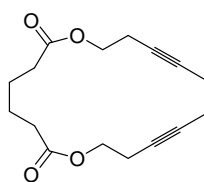
Zu einer Lösung des entsprechenden Alkinols (2 Äquiv.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $0^\circ\text{C}$  nacheinander das entsprechende Dicarbonsäuredichlorid (1 Äquiv.), Pyridin (2 Äquiv.) und DMAP (1 mol%) gegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 12 h gerührt. Nach Zugabe von ges. wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

### Bernsteinsäuredipent-3-inylester (155)

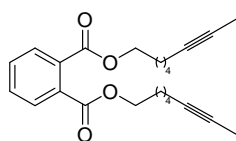


Pent-3-in-1-ol (6.40 mL, 69.2 mmol) wurde gemäß AAV 10 mit Bernsteinsäuredichlorid (3.88 mL, 34.6 mmol), Pyridin (5.66 mL, 69.2 mmol) und DMAP (85 mg, 0.7 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 mL) umgesetzt.

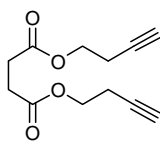
Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde Bernsteinsäuredipent-3-inylester (**155**) (6.88 g, 80%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt:  $40\text{--}42^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.13$  (t,  $J = 7.0$  Hz, 4H), 2.63 (s, 4H), 2.44 (tq,  $J = 7.0, 2.5$  Hz, 4H), 1.76 ppm (t,  $J = 2.5$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.1, 77.4, 74.7, 63.2, 29.2, 19.3, 3.6$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2964, 2942, 2918, 2854, 1731, 1470, 1454, 1432, 1413, 1388, 1317, 1286, 1140, 1070, 1042, 1005, 917, 889, 806, 660$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 185 (7), 167 (8), 132 (18), 117 (18), 101 (11), 97 (5), 85 (4), 67 (100), 55 (4), 41 (22), 27 (5); 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.<sup>[69a]</sup>

**Adipinsäuredipent-3-inylester (157)**

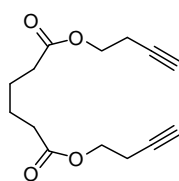
Pent-3-in-1-ol (3.54 mL, 38.3 mmol) wurde gemäß AAV 10 mit Bernsteinsäuredichlorid (3.5 g, 19.1 mmol), Pyridin (3.10 mL, 38.3 mmol) und DMAP (24 mg, 0.2 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde Adipinsäuredipent-3-inylester (**157**) (4.68 g, 88%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 63-64 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.10 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 4H), 2.43 (tq,  $J$  = 6.9, 2.5 Hz, 4H), 2.34-2.30 (m, 4H), 1.75 (t,  $J$  = 2.6 Hz, 6H), 1.67-1.63 ppm (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 173.0, 77.2, 74.7, 62.7, 33.8, 24.3, 19.2, 3.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2961, 2919, 2856, 1735, 1468, 1427, 1413, 1394, 1371, 1248, 1135, 1070, 1050, 981, 913, 750, 734, 707  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 278 [ $M^+$ ] (1), 213 (6), 195 (25), 177 (3), 149 (8), 132 (31), 117 (31), 111 (29), 107 (10), 101 (10), 97 (7), 83 (13), 67 (100), 55 (18), 41 (41); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 301.1410; gef.: 301.1409. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[69a]</sup>

**Phthalsäurediokt-6-inyester (159)**

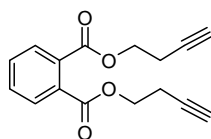
Okt-6-in-1-ol (4.67 g, 37.0 mmol) wurde gemäß AAV 10 mit Phthalsäuredichlorid (2.66 mL, 18.5 mmol), Pyridin (2.99 mL, 37.0 mmol) und DMAP (45 mg, 0.4 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde Phthalsäurediokt-6-inyester (**159**) (6.01 g, 85%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.74–7.68 (m, 2H), 7.57–7.51 (m, 2H), 4.28 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 4H), 2.18–2.11 (m, 4H), 1.78–1.70 (m, 10H), 1.56–1.47 ppm (m, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167, 132.7, 131.3, 129.1, 79.1, 75.8, 65.9, 29.1, 28.5, 25.6, 18.9, 3.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2936, 2920, 2860, 1721, 1600, 1579, 1461, 1447, 1385, 1273, 1123, 1071, 1039, 957, 860, 741, 704  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 382 [ $M^+$ ] (7), 275 (3), 257 (4), 246 (3), 201 (3), 175 (4), 161 (8), 149 (100), 121 (5), 109 (95), 93 (49), 81 (15), 79 (18), 67 (39), 55 (21), 41 (18), 29 (5); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 405.2038; gef.: 405.2036. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[69b]</sup>

**Bernsteinsäuredibut-3-inylester**

3-Butin-1-ol (4.13 mL, 54.5 mmol) wurde gemäß AAV 10 mit Bernsteinsäuredichlorid (3.0 mL, 27.2 mmol), Pyridin (4.41 mL, 54.5 mmol) und DMAP (37 mg, 0.3 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (120 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 4:1) des Rohproduktes wurde Bernsteinsäuredibut-3-inylester (4.72 g, 78%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.16 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 2.62 (s, 4H), 2.49 (td, *J* = 6.8, 2.6 Hz, 4H), 1.98 ppm (t, *J* = 2.6 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 171.8, 79.8, 69.9, 62.2, 28.8, 18.8 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3275, 2971, 2936, 1725, 1468, 1437, 1422, 1394, 1316, 1163, 1076, 998, 958, 898, 803 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 222 [*M*<sup>+</sup>] (>1), 153 (86), 111 (10), 101 (63), 91 (4), 78 (5), 73 (9), 53 (100), 39 (8), 27 (25); HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* ber. für [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>: 245.0786; gef.: 245.0784.

**Adipinsäuredibut-3-inylester (120)**

3-Butin-1-ol (2.90 mL, 38.3 mmol) wurde gemäß AAV 10 mit Bernsteinsäuredichlorid (3.5 g, 19.1 mmol), Pyridin (3.10 mL, 38.3 mmol) und DMAP (24 mg, 0.2 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 4:1) des Rohproduktes wurde Adipinsäuredibut-3-inylester (**157**) (4.11 g, 86%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 61-63 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.13 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 2.48 (td, *J* = 6.8, 2.7 Hz, 4H), 2.33-2.29 (m, 4H), 1.97 (t, *J* = 2.7 Hz, 2H), 1.65-1.61 ppm (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 172.8, 79.9, 69.8, 61.9, 33.6, 24.1, 18.9 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3280, 2962, 2903, 1734, 1468, 1453, 1427, 1412, 1394, 1371, 1282, 1251, 1159, 1138, 1074, 1049, 985, 960, 908, 888, 749, 734, 663 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 249 [*M*<sup>+</sup>] (>1), 181 (100), 153 (4), 139 (9), 129 (6), 111 (73), 101 (18), 83 (31), 69 (8), 53 (67), 41 (15), 27 (30); HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* ber. für [C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>: 273.1095; gef.: 273.1097.

**Phthalsäuredibut-3-inylester**

3-Butin-1-ol (2.92 g, 38.6 mmol) wurde gemäß AAV 10 mit Phthalsäuredichlorid (2.80 mL, 19.3 mmol), Pyridin (3.12 mL, 38.6 mmol) und DMAP (24 mg, 0.2 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde Phthalsäuredibut-3-inylester (**159**) (4.54 g, 87%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.71 (dd, *J* = 5.7, 3.3 Hz,

2H), 7.51 (dd,  $J = 5.7, 3.3$  Hz, 2H), 4.37 (t,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 2.60 (td,  $J = 6.9, 2.7$  Hz, 4H), 1.99 ppm (t,  $J = 2.7$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.0, 131.8, 131.2, 129.0, 79.8, 70.1, 63.2, 18.8$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3291, 2964, 1720, 1599, 1579, 1489, 1449, 1421, 1383, 1336, 1268, 1121, 1079, 1062, 1039, 986, 948, 882, 839, 741$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 269 [ $M^+$ ] (>1), 201 (28), 174 (3), 159 (27), 149 (100), 121 (11), 104 (12), 94 (12), 76 (15), 65 (11), 53 (60), 39 (8), 27 (23); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 293.0786; gef.: 293.0784.

#### **AAV 11: RCAM mit Komplex 87a**

Zu einer Suspension des entsprechenden Dialkins und Molsieb (2 g pro mmol Dialkin, 5 Å, Pulver) in Toluol (0.02 M bezogen auf das Dialkin) wurde Komplex **87a** (2 mol%) zugegeben und die Suspension für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

#### **AAV 12: RCAM mit Komplex 91b**

Zu einer Suspension des entsprechenden Dialkins und Molsieb (1 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) in Toluol (0.02 M bezogen auf das Dialkin) wurde Komplex **91b** (2 mol%) zugegeben und die Suspension für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

#### **AAV 13: RCAM mit Komplex 94a**

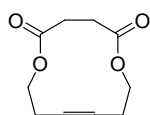
Eine Suspension des entsprechenden Dialkins, Molsieb (1 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) und  $\text{ZnCl}_2$  (5 mol%) in Toluol (0.02 M bezogen auf das Dialkin) wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und Komplex **94a** (5 mol%) hinzugefügt. Anschließend wurde die Suspension für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**AAV 14: RCAM mit Komplex 95a**

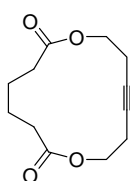
Eine Suspension des entsprechenden Dialkins, Molsieb (1 g pro mmol Alkin, 5 Å, Pulver) und ZnCl<sub>2</sub> (5 mol%) in Toluol (0.02 M bezogen auf das Dialkin) wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und Komplex **95a** (5 mol%) hinzugefügt. Anschließend wurde die Suspension für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**AAV 15: RCAM mit Komplex 187b**

Zu einer Lösung des entsprechenden Dialkins in Toluol (0.02 M bezogen auf das Dialkin) wurde Komplex **187b** (5 mol%) gegeben und das Gemisch für 24 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert, mit Ethylacetat nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**1,6-Dioxacyclododek-9-in-2,5-dion (156)**

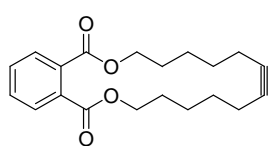
Bernsteinsäuredipent-3-inylolester (**155**) (250 mg, 1.00 mmol) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (2 g, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (26.5 mg, 0.02 mmol) in Toluol (50 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 4:1) des Rohproduktes wurde 1,6-Dioxacyclododek-9-in-2,5-dion (**156**) (169 mg, 86%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.26 (t, *J* = 5.8 Hz, 4H), 2.69 (s, 4H), 2.47 ppm (t, *J* = 5.8 Hz, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 171.9, 78.9, 61.5, 30.1, 19.8 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2965, 2915, 2840, 1729, 1458, 1421, 1383, 1353, 1336, 1267, 1251, 1158, 1053, 1030, 1000, 952, 837 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 166 (1), 101 (14), 78 (100), 66 (59), 65 (16), 55 (7), 40 (12), 28 (7); HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* ber. für [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>: 219.0628; gef.: 219.0627. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[37]</sup>

**1,8-Dioxycyclotetradek-11-in-2,7-dion (158)**

Adipinsäuredipent-3-inylolester (**157**) (135 mg, 0.49 mmol) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (970 mg, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (12.9 mg, 0.01 mmol) in Toluol (24 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde 1,8-Dioxycyclotetradek-11-in-

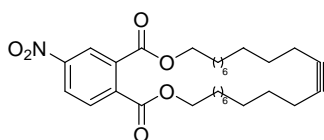
2,7-dion (**158**) (100 mg, 92%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt = 110-112°C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.15–4.13 (m, 4H), 2.52 (t,  $J$  = 5.6 Hz, 4H), 2.40–2.37 (m, 4H), 1.77–1.74 ppm (m, 4H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 173.3, 78.1, 62.7, 35.1, 25.2, 19.3 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2872, 1721, 1458, 1439, 1425, 1384, 1341, 1272, 1236, 1167, 1140, 1080, 1064, 1021, 981, 931, 843, 824, 699  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 224 [ $M^+$ ] (<1), 129 (3), 111 (7), 101 (4), 83 (6), 78 (100), 66 (21), 55 (18), 41 (9), 28 (5); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 247.0941; gef.: 247.0941. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[69a]</sup>

### Cycloalkin 160



Phthalsäuredi(oct-6-in-1-yl)ester (**159**) (65 mg, 170  $\mu\text{mol}$ ) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (340 mg, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (4.5 mg, 3.4  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (8.5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 10:1) des Rohproduktes wurde Cycloalkin **160** (54 mg, 97%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.72 (dd,  $J$  = 5.7, 3.3 Hz, 2H), 7.55 (dd,  $J$  = 5.7, 3.3 Hz, 2H), 4.32 (t,  $J$  = 6.0 Hz, 4H), 2.21–2.14 (m, 4H), 1.82–1.73 (m, 4H), 1.60–1.47 ppm (m, 8H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 168.0, 132.8, 131.3, 129.1, 80.9, 66.7, 28.7, 28.5, 26.3, 18.9 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2927, 2859, 1721, 1600, 1579, 1488, 1460, 1447, 1430, 1385, 1271, 1165, 1121, 1071, 1039, 959, 915, 857, 793, 741, 701  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 328 [ $M^+$ ] (8), 180 (9), 162 (25), 149 (100), 133 (14), 121 (26), 108 (49), 93 (55), 79 (61), 67 (42), 55 (41), 41 (42), 29 (16); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 351.1567; gef.: 351.1567. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[69b]</sup>

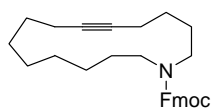
### Cycloalkin 162



Dialkin **161** (60 mg, 106  $\mu\text{mol}$ ) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (212 mg, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (2.8 mg, 2.1  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5.3 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde Cycloalkin **162** (46 mg, 85%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt 80-82°C;  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.60 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1H), 8.37 (dd,  $J$  = 8.4, 2.2 Hz, 1H), 7.85 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 4.35–4.30 (m, 4H), 2.15 (br s, 4H), 1.74 (sext,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 1.45–1.29 ppm (m, 28H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.3, 165.2, 148.8, 138.2, 133.2, 130.1, 125.8, 124.4, 80.6, 66.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 29.1, 29.1, 28.6, 28.6, 28.5, 28.4, 28.4, 28.4,

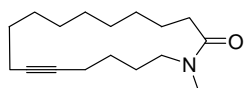
25.8, 25.7, 18.5 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3108, 3077, 3046, 2918, 2851, 1741, 1720, 1613, 1548, 1532, 1468, 1354, 1298, 1272, 1241, 1136, 1061, 997, 962, 932, 861, 835, 733, 725  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 513 [ $M^+$ ] (8), 496 (23), 385 (5), 368 (5), 319 (8), 195 (34), 178 (63), 164 (15), 149 (17), 135 (27), 121 (36), 107 (27), 95 (59), 81 (82), 67 (81), 55 (100), 41 (64), 29 (16); HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NO}_6+\text{Na}]^+$ : 536.2986; gef.: 536.2983. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[69b]</sup>

### ***N*-(9-Fluorenylmethyloxycarbonyl)-1-azacyclopentadek-6-in (164)**



*N*-(9-Fluorenylmethyloxycarbonyl)-hept-5-ynyl (undek-9-ynyl) carbamat (**163**) (300 mg, 620  $\mu\text{mol}$ ) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (1.24 g, 5  $\text{\AA}$ , Pulver) und Komplex **87a** (16.4 mg, 12.4  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (31 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 15:1) des Rohproduktes wurde *N*-(9-Fluorenylmethyloxycarbonyl)-1-azacyclopentadek-6-in (**164**) (210 mg, 79%) als farbloser Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (Rotamere, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.75 (d, 2H,  $J$  = 7.2 Hz), 7.58 (d, 2H,  $J$  = 7.2 Hz), 7.41 (m, 4H), 4.56 (d, 1H,  $J$  = 5.5 Hz), 4.49 (d, 1H,  $J$  = 5.9 Hz), 4.22 (d, 1H,  $J$  = 2.4 Hz), 3.28 (d, 1H,  $J$  = 6.4 Hz), 3.20 (t, 1H,  $J$  = 8 Hz), 3.12 (t, 1H,  $J$  = 6.9 Hz), 2.91 (m, 3H), 2.20 (m, 3H), 2.12 (t, 1H,  $J$  = 6.4 Hz), 1.75 (m, 1H), 1.49-1.20 (m, 13H), 1.15 ppm (m, 2H); <sup>13</sup>C NMR (Rotamere, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 156.3 (s), 156.2 (s), 144.2 (s), 141.4 (d), 127.5 (d), 126.9 (d), 124.8 (d), 124.7 (t), 119.8 (d), 81.0 (s), 80.8 (s), 79.9 (s), 79.8 (s), 66.5 (t), 66.2 (t), 49.8 (t), 49.3 (t), 49.3 (t), 48.6 (t), 47.5 (d), 28.6 (t), 28.1 (t), 28.0 (t), 28.0 (t), 27.6 (t), 27.4 (t), 27.3 (t), 27.0 (t), 26.4 (t), 26.2 (t), 25.6 (t), 24.5 (t), 24.4 (t), 18.3 (t), 18.2 (t), 18.0 (t) ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3342, 2924, 2851, 1696, 1453, 1421, 1381, 1304, 1258, 1177, 1123, 1051, 980, 768, 737  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{NO}_2+\text{Na}]^+$ : 452.2565, gef.: 452.2560. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[37]</sup>

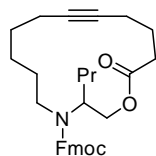
### **1-(*N*-Methyl)-azacycloheptadek-12-in-2-on (166)**



*N*-(Hept-5-in-1-yl)-*N*-methyltridek-11-insäureamid (**165**) (97 mg, 306  $\mu\text{mol}$ ) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (612 mg, 5  $\text{\AA}$ , Pulver) und Komplex **87a** (8.1 mg, 6.1  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (15.3 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 3:2) des Rohproduktes wurde 1-(*N*-Methyl)-azacycloheptadek-12-in-2-on (**166**) (58 mg, 72%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (Rotamere, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.43 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 3.27 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 2.99 (s, 1H), 2.91 (s, 2H), 2.32–2.36 (m, 2H), 2.15–2.23 (m, 4H), 1.56–1.77 (m, 4H), 1.28–

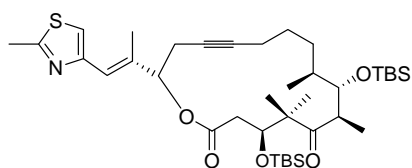
1.52 ppm (m, 14H);  $^{13}\text{C}$  NMR (Rotamere, 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.0, 172.7, 80.9, 79.6, 49.8, 46.6, 35.3, 33.4, 33.0, 31.1, 29.4, 28.6, 28.5, 28.0, 28.0, 27.9, 27.9, 27.7, 27.5, 27.4, 27.1, 26.8, 26.8, 26.6, 26.2, 25.0, 23.9, 18.9, 18.7, 18.5, 18.4$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2926, 2855, 1643, 1459, 1437, 1401, 1333, 1273, 1170, 1091$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 263 (19) [ $M^+$ ], 248 (18), 234 (4), 220 (8), 206 (4), 192 (4), 180 (7), 166 (8), 124 (16), 111 (21), 93 (10), 86 (15), 79 (20), 70 (81), 67 (17), 55 (27), 44 (100), 29 (11); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}+\text{Na}]^+$ : 286.2140; gef.: 286.2141. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[157]</sup>

### Cycloalkin 168



Dialkin **167** (41 mg, 76  $\mu\text{mol}$ ) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (152 mg, 5  $\text{\AA}$ , Pulver) und Komplex **87a** (2.0 mg, 1.5  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (3.8 mL) umgesetzt. Nach Säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde Cycloalkin **168** (33 mg, 90%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (Rotamere, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.76$  (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.61–7.53 (m, 2H), 7.42–7.28 (m, 4H), 4.72–4.49 (m, 2H), 4.34–4.24 (m, 2H), 3.88–3.79 (m, 1.5H), 3.41 (br s, 0.5H), 3.02–2.91 (m, 1H), 2.65–2.40 (m, 2H), 2.28–2.15 (m, 3H), 2.13–2.01 (m, 1H), 1.83–1.70 (m, 2H), 1.64–0.77 (m, 14.5H), 0.70 ppm (br s, 1.5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (Rotamere, 150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.3$  (C), 173.2 (C), 156.8 (C), 156.4 (C), 144.1 (C), 144.0 (C), 143.9 (C), 141.4 (C), 141.3 (C), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 124.6 (CH), 119.9 (CH), 119.8 (CH), 82.7 (C), 79.6 (C), 79.4 (C), 66.5 ( $\text{CH}_2$ ), 66.2 ( $\text{CH}_2$ ), 63.4 ( $\text{CH}_2$ ), 47.5 (CH), 47.3 (CH), 34.9 ( $\text{CH}_2$ ), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{CH}_2$ ), 32.4 ( $\text{CH}_2$ ), 32.3 ( $\text{CH}_2$ ), 28.4 ( $\text{CH}_2$ ), 28.2 ( $\text{CH}_2$ ), 26.7 ( $\text{CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{CH}_2$ ), 23.5 ( $\text{CH}_2$ ), 23.4 ( $\text{CH}_2$ ), 19.5 ( $\text{CH}_2$ ), 18.2 ( $\text{CH}_2$ ), 17.7 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 13.8 ppm ( $\text{CH}_3$ ); IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3065, 3043, 3020, 2931, 2859, 1734, 1688, 1450, 1410, 1386, 1328, 1312, 1292, 1268, 1241, 1222, 1155, 1135, 1054, 1010, 758, 737$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 487 [ $M^+$ ] (<1), 266 (1), 222 (3), 180 (4), 178 (100), 165 (2); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{NO}_4+\text{Na}]^+$ : 510.2617; gef.: 510.2615. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[37]</sup>

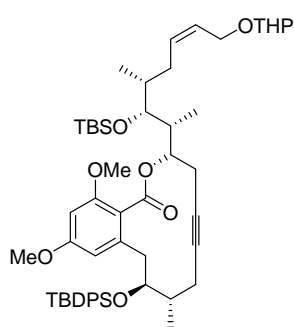


**Cycloalkin 170**

Dialkin **169** (9.8 mg, 13  $\mu\text{mol}$ ) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (26 mg, 5  $\text{\AA}$ , Pulver) und Komplex **87a** (0.4 mg, 0.3  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (0.7 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer

Reinigung

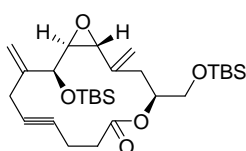
(Hexan:EtOAc = 15:1) des Rohproduktes wurde Cycloalkin **170** (8.3 mg, 91%) als amorpher Feststoff erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.96 (s, 1H), 6.55 (br s, 1H), 5.33 (dd,  $J$  = 7.3, 3.1 Hz, 1H), 4.70 (dd,  $J$  = 6.4, 5.0 Hz, 1H), 3.93 (dd,  $J$  = 6.8, 1.9 Hz, 1H), 3.24 (quin,  $J$  = 6.9 Hz, 1H), 2.78 (dq,  $J$  = 17.2, 2.8 Hz, 1H), 2.71 (s, 3H), 2.69–2.63 (m, 2H), 2.57 (dd,  $J$  = 15.3, 5.0 Hz, 1H), 2.27–2.21 (m, 1H), 2.18 (d,  $J$  = 1.2 Hz, 3H), 2.13–2.07 (m, 1H), 1.78–1.71 (m, 1H), 1.59–1.53 (m, 1H), 1.30–1.20 (m, 2H), 1.41–1.34 (m, 1H), 1.16 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.93 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 3H), 0.91 (s, 9H), 0.86 (s, 9H), 0.10 (s, 3H), 0.09 (s, 3H), 0.08 (s, 3H), 0.07 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 216.7 (C), 170.1 (C), 164.9 (C), 152.3 (C), 136.9 (C), 120.4 (CH), 116.8 (CH), 82.2 (C), 78.0 (CH), 76.7 (CH), 76.3 (C), 72.6 (CH), 54.5 (C), 44.4 (CH), 41.6 ( $\text{CH}_2$ ), 38.9 (CH), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 26.2 ( $3\times\text{CH}_3$ ), 26.1 ( $3\times\text{CH}_3$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 24.1 ( $\text{CH}_2$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 20.5 ( $\text{CH}_3$ ), 19.3 (C), 18.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_2$ ), 18.3 (C), 17.0 ( $2\times\text{CH}_3$ ), 15.0 ( $\text{CH}_3$ ), –3.2 ( $\text{CH}_3$ ), –3.7 ( $\text{CH}_3$ ), –4.0 ( $\text{CH}_3$ ), –4.1 ppm ( $\text{CH}_3$ ); IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2952, 2929, 2894, 2856, 1739, 1702, 1505, 1472, 1463, 1385, 1361, 1254, 1182, 1152, 1097, 1085, 1039, 1018, 1007, 988, 836, 775  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 703 [ $M^+$ ] (5), 648 (23), 647 (47), 646 (97), 604 (11), 446 (14), 445 (33), 444 (100), 402 (22), 344 (15), 270 (38), 195 (12), 185 (18), 178 (12), 151 (21), 143 (13), 115 (13), 101 (12), 75 (45), 73 (51); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{38}\text{H}_{65}\text{NO}_5\text{SSi}_2+\text{Na}]^+$ : 726.4014; gef.: 726.4015. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[53]</sup>

**Cycloalkin 172**

Dialkin **171** (7.6 mg, 7.9  $\mu\text{mol}$ ) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (16 mg, 5  $\text{\AA}$ , Pulver) und Komplex **87a** (0.2 mg, 0.2  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (0.4 mL) bei 80  $^\circ\text{C}$  umgesetzt. Nach Säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde Cycloalkin **172** (5.9 mg, 82%) als amorpher Feststoff erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (zwei Diastereomere an dem THP Acetal, 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.75–7.67 (m, 2H), 7.62–7.54 (m, 2H), 7.42–7.27 (m, 6H), 6.39 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H), 6.28 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H), 5.67–5.52 (m, 2H), 5.52–5.41 (m, 1H),

4.66–4.59 (m, 1H), 4.28–4.18 (m, 1H), 4.09–3.94 (m, 2H), 3.93–3.81 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 3.54–3.45 (m, 2H), 2.55–2.41 (m, 3H), 2.25–2.14 (m, 1H), 1.91–1.65 (m, 8H), 1.65–1.44 (m, 5H), 1.00–0.84 (m, 26H), 0.05 ppm (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 167.1 (C), 160.5 (C), 157.5 (C), 139.0 (C), 136.0 (2xCH), 135.8 (2xCH), 134.5 (C), 134.0 (C), 132.4 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 127.5 (2xCH), 127.4 (2xCH), 127.0 und 126.9 (CH), 118.1 (C), 107.5 (CH), 97.9 und 97.8 (CH), 97.0 (CH), 79.0 (C), 77.2 (CH), 76.4 (CH), 76.3 (CH), 74.5 (C), 62.8 ( $\text{CH}_2$ ), 62.2 und 62.1 ( $\text{CH}_2$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 55.3 ( $\text{CH}_3$ ), 40.7 und 40.7 (CH), 38.9 ( $\text{CH}_2$ ), 37.9 (CH), 36.0 (CH), 30.7 und 30.6 ( $\text{CH}_2$ ), 30.1 und 30.1 ( $\text{CH}_2$ ), 26.8 (3x $\text{CH}_3$ ), 26.2 (3x  $\text{CH}_3$ ), 25.5 und 25.5 ( $\text{CH}_2$ ), 23.7 ( $\text{CH}_2$ ), 22.2 ( $\text{CH}_2$ ), 19.5 ( $\text{CH}_2$ ), 19.4 (C), 18.4 (C), 16.9 ( $\text{CH}_3$ ), 16.9 ( $\text{CH}_3$ ), 11.3 ( $\text{CH}_3$ ), –3.8 ( $\text{CH}_3$ ), –3.7 ppm ( $\text{CH}_3$ ); IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3052, 2961, 2928, 2857, 1729, 1604, 1588, 1463, 1427, 1342, 1264, 1202, 1158, 1104, 1079, 1050, 1025, 908, 835  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 855 (14), 854 (30), 853 (46), 769 (11), 642 (14), 641 (28), 528 (11), 527 (26), 243 (11), 225 (19), 199 (13), 135 (13), 85 (100), 73 (24); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{O}_8\text{Si}_2+\text{Na}]^+$ : 933.5132; gef.: 933.5127; Elementaranalyse (%) ber. für  $\text{C}_{54}\text{H}_{78}\text{O}_8\text{Si}_2$ : C 71.17, H 8.63; gef.: C 71.06, H 8.62. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[56]</sup>

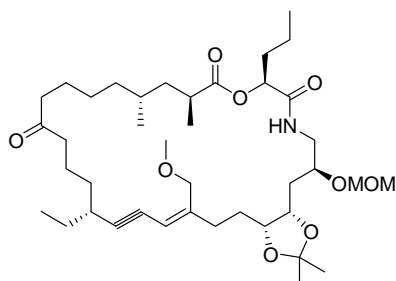
### Cycloalkin 174



Dialkin **173** (17.3 mg, 30.1  $\mu\text{mol}$ ) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (60 mg, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (0.8 mg, 0.6  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (1.5 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 50:1) des Rohproduktes wurde Cycloalkin **174** (12.7 mg, 81%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.21 (s, 1H), 5.19 (s, 1H), 5.12 (dq,  $J$  = 3.7, 6.1 Hz, 1H), 5.01 (s, 1H), 4.98 (s, 1H), 3.97 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 3.65 (d,  $J$  = 6.0 Hz, 2H), 3.64 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H), 3.12 (d,  $J$  = 17.6 Hz, 1H), 2.97 (d,  $J$  = 17.6 Hz, 1H), 2.83 (dd,  $J$  = 2.1, 7.0 Hz, 1H), 2.41–2.58 (m, 6H), 0.92 (s, 9H), 0.88 (s, 9H), 0.14 (s, 3H), 0.07 (s, 3H), 0.04 (s, 3H), 0.04 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171.5 (C), 143.2 (C), 143.2 (C), 140.4 (C), 114.6 ( $\text{CH}_2$ ), 113.7 ( $\text{CH}_2$ ), 79.8 (C), 78.8 (C), 75.9 (CH), 73.1 (CH), 64.0 (CH), 63.0 ( $\text{CH}_2$ ), 57.6 (CH), 34.6 ( $\text{CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{CH}_2$ ), 25.8 ( $\text{CH}_3$ ), 25.7 ( $\text{CH}_3$ ), 23.5 ( $\text{CH}_2$ ), 18.3 (C), 18.1 (C), 15.6 ( $\text{CH}_2$ ), –4.6 ( $\text{CH}_3$ ), –5.1 ( $\text{CH}_3$ ), –5.3 ppm ( $\text{CH}_3$ ); IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955, 2929, 2857, 1740, 1649, 1472, 1463, 1432, 1389, 1361, 1251, 1152, 1102, 1055, 1005, 971, 906, 833, 775, 669  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 463 (12), 331 (22), 169 (11), 147 (10), 117 (11), 89 (11), 75 (53), 73 (100); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für

$[C_{28}H_{48}O_5Si_2+Na]^+$ : 543.2929; gef.: 543.2932. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[57]</sup>

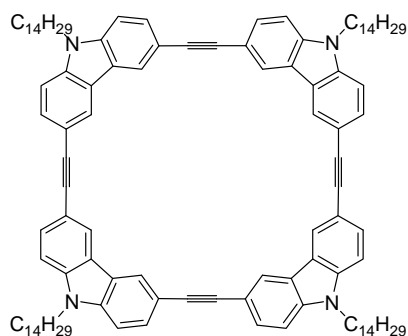
### Cycloalkin 176



Dialkin **175** (5.3 mg, 7.0  $\mu$ mol) wurde gemäß AAV 11 mit Molsieb (14 mg, 5 Å, Pulver) und Komplex **87a** (0.2 mg, 0.1  $\mu$ mol) in Toluol (0.4 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 4:1) des Rohproduktes wurde Cycloalkin **176** (3.9 mg, 79%) als gelbes Öl erhalten.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 6.17 (br

dd,  $J$  = 6.4, 4.4 Hz, 1H), 5.66 (m, 1H), 5.24 (dd,  $J$  = 7.7, 5.0 Hz, 1H), 4.55 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 1H), 4.53 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 1H), 4.37 (d,  $J$  = 11.9 Hz, 1H), 4.34 (d,  $J$  = 11.9 Hz, 1H), 4.18 (m, 1H), 3.97 (m, 1H), 3.88 (m, 1H), 3.55 (ddd,  $J$  = 14.0, 7.2, 3.2 Hz, 1H), 3.41 (dt,  $J$  = 13.9, 4.5 Hz, 1H), 3.26 (s, 3H), 3.17 (s, 3H), 2.58 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 2.30 (m, 1H), 2.25 (m, 1H), 2.22 (m, 1H), 2.18 (m, 1H), 2.15 (m, 1H), 2.09 (m, 1H), 1.85 (m, 3H), 1.73-1.52 (m, 8H), 1.49 (m, 1H), 1.44-1.21 (m, 10H), 1.41 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.13 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 3H), 1.08 (m, 1H), 0.98 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H), 0.83 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 3H), 0.81 ppm (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3H);  $^{13}C$  NMR (150 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 209.0, 175.7, 169.8, 149.9, 109.0, 107.7, 97.4, 96.5, 79.7, 77.2, 74.8, 74.5, 74.3, 71.9, 57.9, 55.4, 42.8, 42.6, 41.9, 41.2, 37.7, 36.9, 34.6, 34.3, 33.3, 30.7, 30.5, 28.8, 28.4, 26.7, 26.1, 24.2, 23.0, 19.9, 18.7, 17.2, 13.8, 12.1 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3445, 3342, 2960, 2930, 2874, 2822, 2209, 1739, 1710, 1691, 1525, 1459, 1406, 1378, 1218, 1153, 1099, 1034, 918, 863  $cm^{-1}$ ; MS (ESI<sup>+</sup>): 728 [ $M+Na$ ]<sup>+</sup>; HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  ber. für  $[C_{40}H_{67}NO_9+H]^+$ : 706.4889; gef.: 706.4891. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[59]</sup>

### Verbindung 183



Zu einer Suspension von 3,6-Di(prop-1-ynyl)-9-tetradecyl-9H-carbazol (**182**) (439 mg, 1 mmol) und Molsieb (1 g 5 Å, Pulver) in Toluol (5 mL) wurde Komplex **87a** (2 mol%) zugegeben und die Suspension für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde durch ein kurzes Silica-Pad filtriert, mit Chloroform nachgespült und das Lösungsmittel des Filtrats unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Säulenchromatographie ( $CHCl_3$ :Hexan = 1:1) und

anschließender Umkristallisation ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} = 1:1$ ) des Rohproduktes wurde Verbindung **183** (316 mg, 82%) als farbloser Feststoff erhalten. Schmelzpunkt: 220-224°C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.43$  (s, 2H), 7.72 (dd,  $J = 8.3, 1.1$  Hz, 2H), 7.40 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 4.32 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 1.91 (quint.,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 1.44-1.25 (m, 22H), 0.88 ppm (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 140.2, 129.3, 124.0, 122.7, 114.5, 108.9, 89.0, 31.9, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.0, 27.3, 22.7, 14.1$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2921, 2850, 1860, 1628, 1598, 1568, 1489, 1466, 1383, 1350, 1305, 1284, 1253, 1213, 1148, 1130, 1060, 1021, 929, 880, 801, 721, 654$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  (%) = 1542 [ $M^+$ ]. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[61b]</sup>

## 5.10 Polymerisation von Alkinen

### AAV 16: Polymerisation mit Komplex 192

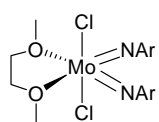
Zu einer Lösung von 1-Phenyl-1-propin (**80**) in Toluol wurde Komplex **192** (1 mol%) hinzugefügt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Polymer durch Zugabe von Hexan ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung unter Vakuum wurde das Polymer als farbloser Feststoff erhalten.

### AAV 17: Polymerisation mit Komplex 194

Eine Lösung von Komplex **194** und  $\text{ZnCl}_2$  (1 Äquiv.) wurde in Toluol für 1 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, 1-Phenyl-1-propin (**80**) zugegeben und das Gemisch für 1 h gerührt. Das Polymer wurde durch Zugabe von Hexan ausgefällt und abfiltriert. Nach Trocknung unter Vakuum wurde das Polymer als farbloser Feststoff erhalten.

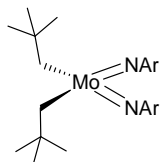
## 5.11 Darstellung der Molybdän-Alkyliden-Komplexe

### [Mo(NAr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] (207) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)<sup>[1]</sup>



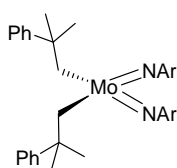
Zu einer Lösung von MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub> (**206**) (6.90 g, 20.1 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (150 mL) wurden bei -30 °C nacheinander 2,6-Lutidin (9.48 mL, 81.2 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (10 mL), Me<sub>3</sub>SiCl (25.7 mL, 201 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (40 mL) und 2,6-Diisopropylanilin (7.58 mL, 40.6 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (10 mL) langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit 200 mL Diethylether extrahiert. Nach Filtration durch Celite wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und [Mo(NAr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] (**207**) als roter Feststoff (10.6 g, 17.5 mmol, 87 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.02 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 6.90 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 4.29 (sept, *J* = 6.8 Hz, 4H), 3.40 (s, 6H), 3.22 (s, 4H), 1.26 ppm (d, *J* = 6.7 Hz, 24H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 154.2, 145.5, 128.0, 123.9, 71.3, 62.8, 28.2, 25.2 ppm.

### [Mo(NAr)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>-*t*-Bu)<sub>2</sub>] (208a) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)<sup>[1]</sup>



Zu einer Lösung von [Mo(NAr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] (**207**) (11.0 g, 18.1 mmol) in Diethylether (100 mL) wurde bei -30 °C Neopentylmagnesiumbromid (**8**) (60.3 mL, 36.2 mmol, 0.6 M in Et<sub>2</sub>O) über 30 min getropft und das Gemisch 30 min bei -30 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde für 3 h gerührt, die Reaktionsmischung durch Celite filtriert, das Filtrat unter Vakuum bis auf ein Volumen von ca. 50 mL konzentriert und auf -40 °C gekühlt. In drei Kristallisationsdurchgängen wurde [Mo(NAr)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>-*t*-Bu)<sub>2</sub>] (**208a**) (6.95 g, 11.8 mmol, 65 %) als oranger Feststoff erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.99-6.92 (m, 6H), 3.74 (sept, *J* = 6.9 Hz, 4H), 2.29 (s, 4H), 1.27 (s, 18H), 1.16 ppm (d, *J* = 6.9 Hz, 24H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 153.4, 142.7, 126.1, 123.1, 79.4, 33.8, 33.6, 28.7, 23.7 ppm.

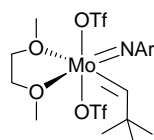
### [Mo(NAr)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (208b) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)<sup>[1]</sup>



Zu einer Lösung von [Mo(NAr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(dme)] (**207**) (10.7 g, 17.5 mmol) in Diethylether (100 mL) wurde bei -30 °C 2-Methyl-2-phenylpropylmagnesiumchlorid (70.0 mL, 35.0 mmol, 0.5 M in Et<sub>2</sub>O) über 30 min getropft und das Gemisch 30 min bei -30 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung für 3 h gerührt, durch Celite filtriert, das

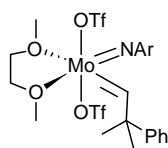
Filtrat unter Vakuum bis auf 50 mL Volumen eingengt und auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In drei Kristallisationsdurchgängen wurde  $[\text{Mo}(\text{NAr})_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2]$  (**208b**) (8.06 g, 11.3 mmol, 65 %) als oranger Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.57$  (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 7.47 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 7.43-7.32 (m, 8H), 3.60 (sept,  $J = 6.8$  Hz, 4H), 1.76 (s, 4H), 1.57 (s, 12H), 1.18 ppm (d,  $J = 6.8$  Hz, 24H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 150.7, 142.5, 128.3, 126.3, 126.0, 125.9, 125.3, 122.7, 78.8, 39.6, 31.9, 28.0, 23.4$  ppm.

**$[\text{Mo}(\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{NAr})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})]$  (**209a**) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)<sup>[1]</sup>**



Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\text{NAr})_2(\text{CH}_2\text{-}t\text{-Bu})_2]$  (**208a**) (3.81 g, 6.48 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (100 mL) wurde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte Lösung von Trifluormethansulfonsäure (1.73 mL, 19.4 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (10 mL) tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde für 30 min bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit kaltem Toluol extrahiert. Nach Filtration durch Celite wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und  $[\text{Mo}(\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{NAr})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})]$  (**209a**) (2.32 g, 3.18 mmol, 49 %) als gelber Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.30$  (s, 1H), 6.93 (m, 3H), 3.91 (sept,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.13 (m, 2H), 2.78 (s, 3H), 2.74 (m, 2H), 1.43 (s, 9H), 1.32 (d,  $J = 6.7$  Hz, 6H), 1.24 ppm (d,  $J = 6.7$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 332.3, 151.8, 142.5, 130.7, 125.7, 124.3, 118.5, 73.2, 70.6, 66.1, 62.0, 30.9, 28.2, 25.2, 23.1$  ppm.

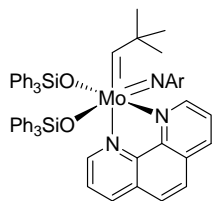
**$[\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NAr})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})]$  (**209b**) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)<sup>[1]</sup>**



Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\text{NAr})_2(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2]$  (**208b**) (7.00 g, 9.82 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (100 ml) wurde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlte Lösung von Trifluormethansulfonsäure (2.62 mL, 29.5 mmol) in 1,2-Dimethoxyethan (10 mL) tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde für 30 min bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit kaltem Toluol extrahiert. Nach Filtration durch Celite wurde das Filtrat unter Vakuum bis zur Trockenheit eingengt und  $[\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NAr})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})]$  (**209b**) (5.36 g, 6.78 mmol, 69 %) als gelber Feststoff erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 14.25$  (s, 1H), 7.44-7.41 (m, 2H), 7.32-7.16 (m, 5H), 7.06 (tt,  $J = 3.7, 1.2$  Hz, 1H), 4.20 (s, 3H), 4.09 (t,  $J = 5.0$  Hz, 2H), 3.87 (t,  $J =$

5.0 Hz, 2H), 3.61 (sept,  $J = 6.7$  Hz, 2H), 3.55 (s, 3H), 1.75 (s, 6H), 1.29 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H), 1.13 ppm (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 328.1, 152.4, 151.9, 148.6, 130.9, 128.5, 126.7, 126.6, 124.5, 73.7, 71.0, 66.3, 63.1, 58.9, 30.9, 28.5, 25.4, 22.7$  ppm.

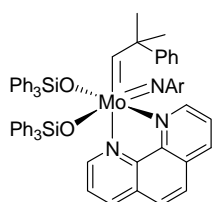
### [Mo(CH-*t*-Bu)(NAr)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(phen)] (211a) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)



Zu einer Lösung von [Mo(CH-*t*-Bu)(NAr)(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dme)] (**209a**) (350 mg, 480  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (302 mg, 960  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 mL) über 10 min getropft. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat direkt in eine Lösung von 1,10-Phenanthrolin (87 mg, 480  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 mL) getropft.

Anschließend wurde das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen. Durch Zugabe von Pentan (25 mL) wurde das Produkt ausgefällt und abfiltriert. Nach Trocknung im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde [Mo(CH-*t*-Bu)(NAr)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(phen)] (**211a**) als gelber Feststoff (417 mg, 81%) erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.63$  (s, 1H), 9.76 (dd,  $J = 4.7, 1.6$  Hz, 1H), 9.30 (dd,  $J = 5.1, 1.5$  Hz, 1H), 8.26 (dd,  $J = 8.2, 1.6$  Hz, 1H), 7.94 (dd,  $J = 8.2, 1.4$  Hz, 1H), 7.84 (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 6H), 7.72 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.61 (dd,  $J = 8.2, 4.7$  Hz, 1H), 7.50 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.41 (dd,  $J = 8.2, 5.2$  Hz, 1H), 7.23 (tt,  $J = 7.4, 1.4$  Hz, 3H), 7.08-7.03 (m, 9H), 7.00 (dd,  $J = 8.0, 1.4$  Hz, 6H), 6.80 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 6.72-6.71 (m, 3H), 4.37 (br s, 1H), 3.66 (br s, 1H), 1.20 (s, 9H), 1.14 (br s, 3H), 0.50 (br s, 6H), -0.43 ppm (br s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 304.9, 158.1, 150.2, 149.5, 145.0, 143.3, 141.4, 140.6, 138.6, 137.4, 136.7, 135.5, 135.3, 130.5, 130.1, 130.0, 128.5, 128.3, 128.0, 127.5, 127.4, 127.2, 127.0, 125.2, 124.9, 124.2, 123.1, 49.0, 32.0$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2936, 2866, 1513, 1423, 1256, 1144, 1106, 1032, 947, 842, 760, 698$   $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  ber. für [M – OSiPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>: 798.2777, gef.: 798.2795; Elementaranalyse (%) ber. für C<sub>65</sub>H<sub>65</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: C 72.80, H 6.11, N 3.92; gef.: C 72.48, H 6.19, N 3.88.

### [Mo(CH-*t*-Bu)(NAr)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(phen)] (211b) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)

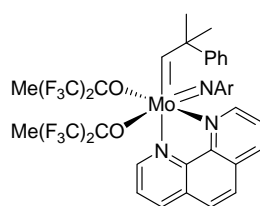


Zu einer Lösung von [Mo(CH-CMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dme)] (**209b**) (378 mg, 477  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 mL) wurde eine Lösung von Ph<sub>3</sub>SiOK (300 mg, 955  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 mL) über 10 min getropft. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat direkt in eine Lösung von 1,10-Phenanthrolin (86 mg, 477  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (5 mL) getropft.

Anschließend wurde das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel

unter Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (5 mL) aufgenommen. Durch Zugabe von Pentan (25 mL) wurde das Produkt ausgefällt und abfiltriert. Nach Trocknung im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) wurde  $[\text{Mo}(\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{NAr})(\text{OSiPh}_3)_2(\text{phen})]$  (**211b**) als gelber Feststoff (460 mg, 85%) erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.61$  (s, 1H), 9.78 (dd,  $J = 4.7$ , 1.6 Hz, 1H), 8.22 (dd,  $J = 8.2$ , 1.5 Hz, 1H), 7.91 (dd,  $J = 5.2$ , 1.5 Hz, 1H), 7.85 (dd,  $J = 8.0$ , 1.4 Hz, 6H), 7.76 (dd,  $J = 8.2$ , 1.5 Hz, 1H), 7.62-7.58 (m, 4H), 7.48 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.36 (t,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.25 (tt,  $J = 7.4$ , 1.4 Hz, 3H), 7.09-7.02 (m, 10H), 6.91 (dd,  $J = 8.0$ , 1.4 Hz, 6H), 6.86 (dd,  $J = 5.1$ , 3.0 Hz, 1H), 6.77 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 6.74 (m, 3H), 4.53 (br s, 1H), 3.20 (br s, 1H), 2.20 (s, 3H), 1.20 (br s, 3H), 0.93 (s, 3H), 0.56 (br s, 6H), -0.67 ppm (br s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 300.2$ , 157.5, 151.4, 150.2, 149.3, 144.6, 143.2, 141.4, 140.4, 138.3, 137.4, 136.7, 136.3, 135.4, 135.3, 130.5, 129.9, 129.8, 128.6, 128.3, 128.0, 127.8, 127.5, 127.4, 127.2, 127.0, 126.9, 126.1, 125.4, 124.5, 124.1, 54.6, 31.2, 28.3, 28.2, 22.6 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3065$ , 2963, 2866, 1517, 1426, 1333, 1285, 1110, 971, 918, 871, 742, 699  $\text{cm}^{-1}$ .

#### $[\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NAr})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{phen})]$ (**213**) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)

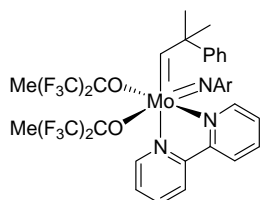


Zu einer Lösung von  $[\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NAr})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2]$  (**212**) (326 mg, 426  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (3 mL) wurde eine Lösung von 1,10-Phenanthrolin (77 mg, 426  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (2 mL) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der gelbe Feststoff abfiltriert und mit kaltem Toluol (2 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter Vakuum auf ein Volumen von ca. 2 mL eingengt und auf  $-40$  °C gekühlt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Toluol gewaschen. Nach Vereinigung der beiden Chargen wurde unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet und  $[\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NAr})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{phen})]$  (**213**) als gelber Feststoff (384 mg, 95%) erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 13.88$  (s, 1H), 9.48 (dd,  $J = 4.7$ , 1.6 Hz, 1H), 8.41 (dd,  $J = 8.3$ , 1.6 Hz, 1H), 8.37 (dd,  $J = 8.3$ , 1.6 Hz, 1H), 7.98 (dd,  $J = 5.2$ , 1.3 Hz, 1H), 7.92 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 7.86-7.82 (m, 2H), 7.67 (dd,  $J = 8.5$ , 1.0 Hz, 2H), 7.46 (t,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.33 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H), 7.30-7.23 (m, 2H), 7.19-7.16 (m, 1H), 6.80 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 4.38 (br s, 1H), 3.13 (br s, 1H), 2.07 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.19 (br s, 6H), 0.85 (br s, 3H), 0.26 (s, 3H), -0.55 ppm (br s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 309.6$ , 158.9, 150.5, 150.0, 149.6, 149.5, 145.8, 143.4, 139.3, 138.4, 138.0, 130.4, 129.9, 129.4, 128.7, 128.6, 127.9, 126.9, 126.7, 126.4, 126.3, 125.6, 125.1, 124.9, 80.1, 55.0, 32.0, 28.8, 28.2, 26.9, 26.6, 24.7, 24.3, 22.6, 21.5, 17.9, 17.6 ppm;  $^{19}\text{F NMR}$  (377 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): =



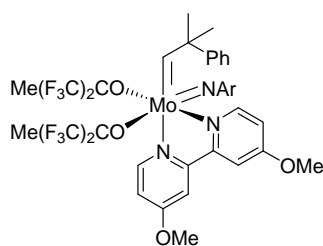
-76.31 (q,  $J = 10.3$  Hz, 3F), -77.42 (m, 3F), -77.55 (q,  $J = 10.3$  Hz, 3F), -77.93 ppm (m, 3F); IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2966, 2868, 1578, 1424, 1296, 1214, 1163, 1105, 1070, 958, 844, 762, 727, 697$  cm<sup>-1</sup>.

**[Mo(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)(OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (214a) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)**



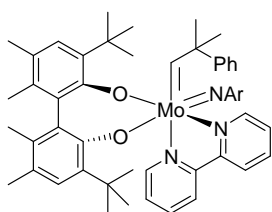
Zu einer Lösung von [Mo(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)(OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**212**) (360 mg, 470  $\mu$ mol) in Toluol (3 mL) wurde 2,2'-Bipyridin (73 mg, 470  $\mu$ mol) in Toluol (2 mL) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der gelbe Feststoff abfiltriert und mit kaltem Toluol (2 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter Vakuum auf ein Volumen von ca. 2 mL eingengt und auf -40 °C gekühlt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Toluol gewaschen. Nach Vereinigung der beiden Chargen wurde unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet und [Mo(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)(OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (**214a**) als gelber Feststoff (382 mg, 88%) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 13.74$  (s, 1H), 9.22 (dd,  $J = 5.1, 1.6$  Hz, 1H), 8.02 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.97 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 7.92-7.84 (m, 2H), 7.76 (d,  $J = 4.6$  Hz, 1H), 7.62 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.54 (ddd,  $J = 7.4, 5.2, 1.3$  Hz, 1H), 7.41 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.28 (tt,  $J = 7.3, 1.2$  Hz, 1H), 6.96 (ddd,  $J = 7.4, 5.6, 1.3$  Hz, 1H), 6.92 (br s, 1H), 6.88 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 6.84 (br s, 1H), 4.19 (br s, 1H), 3.16 (br s, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.24 (br s, 3H), 1.12 (br s, 3H), 0.81 (br s, 3H), 0.55 (s, 3H), -0.09 ppm (br s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 309.0, 159.7, 154.9, 153.1, 151.5, 150.3, 149.9, 149.7, 149.6, 148.0, 140.0, 139.2, 128.5, 126.8, 126.4, 126.3, 126.2, 122.8, 121.4, 80.1, 54.8, 31.9, 28.7, 28.5, 26.9, 26.1, 25.0, 24.5, 22.6, 17.7$  ppm; <sup>19</sup>F NMR (377 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): = -76.38 (q,  $J = 10.3$  Hz, 3F), -77.08 (q,  $J = 10.3$  Hz, 3F), -77.43 (m, 3F), -77.68 ppm (m, 3F); IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2968, 2868, 1599, 1443, 1296, 1210, 1165, 1078, 1024, 955, 757, 697$  cm<sup>-1</sup>; HRMS (ESI<sup>+</sup>): m/z ber. für [M - OC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Me]<sup>+</sup>: 742.2130, gef.: 742.2144; Elementaranalyse (%) ber. für C<sub>40</sub>H<sub>43</sub>F<sub>12</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C 52.12, H 4.70, N 4.56, F 24.73; gef.: C 52.19, H 4.72, N 4.49, F 24.66.

**[Mo(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)(OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-OMe-bipy)] (214b) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)**



Zu einer Lösung von [Mo(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)(OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**212**) (50 mg, 65  $\mu$ mol) in Toluol (0.5 mL) wurde eine Lösung von 4,4'-Dimethoxy-2,2'-Bipyridin (14 mg, 65  $\mu$ mol) in Toluol (2 mL) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der gelbe Feststoff abfiltriert und mit kaltem Toluol (2 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter Vakuum auf ein Volumen von ca. 2 mL eingengt und auf -40 °C gekühlt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Toluol gewaschen. Nach Vereinigung der beiden Chargen wurde unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) getrocknet und [Mo(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)(OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Dimethoxy-2,2'-bipyridin)] (**214b**) als gelber Feststoff (54 mg, 84%) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 13.65 (s, 1H), 9.02 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 1H), 7.60-7.58 (m, 2H), 7.56 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 1H), 7.42-7.38 (m, 3H), 7.37 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H), 7.27 (tt,  $J$  = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 7.00 (dd,  $J$  = 6.2, 2.4 Hz, 1H), 6.94 (br s, 1H), 6.89 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 6.88 (br s, 1H), 6.41 (dd,  $J$  = 6.6, 2.7 Hz, 1H), 4.21 (br s, 1H), 3.90 (s, 6H), 3.15 (br s, 1H), 1.99 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.25 (br s, 3H), 1.13 (br s, 3H), 0.86 (br s, 3H), 0.49 (s, 3H), 0.03 ppm (br s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 308.7, 168.4, 168.1, 167.1, 156.5, 153.2, 153.0, 151.1, 151.0, 150.4, 148.0, 128.5, 126.8, 126.3, 126.1, 124.0, 123.3, 111.0, 110.4, 109.4, 108.7, 56.7, 56.4, 54.8, 34.5, 31.9, 28.9, 28.5, 26.9, 26.1, 25.1, 24.6, 22.7, 17.8, 17.5, 14.2 ppm; <sup>19</sup>F NMR (377 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): = -76.38 (q,  $J$  = 10.3 Hz, 3F), -76.74 (q,  $J$  = 10.3 Hz, 3F), -77.53 (m, 3F), -77.72 ppm (m, 3F); IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2964, 1608, 1561, 1494, 1463, 1292, 1213, 1162, 1107, 1071, 1030, 958, 819, 760, 697 cm<sup>-1</sup>.

**[Mo(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)((R)-(+)-*t*-Bu<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>(biphen))(bipy)] (216) (Ar = 2,6-Diisopropylphenyl)**



Zu einer Lösung von [Mo(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)((R)-(+)-*tert*-Bu<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>(biphen))] (**215**) (316 mg, 418  $\mu$ mol) in Diethylether (3 mL) wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (65 mg, 418  $\mu$ mol) in Diethylether (2 mL) gegeben. Anschließend wurde das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der Diethylether unter Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und [Mo(CHCMe<sub>2</sub>Ph)(NAr)((R)-(+)-*t*-Bu<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>(biphen))(bipy)] (**216**) in zwei Kristallisationsdurchgängen bei -40 °C als roter Feststoff (282 mg, 72%) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 13.03 (s, 1H), 8.62 (dd,  $J$  = 5.2, 1.8 Hz, 1H), 7.87 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.79 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 7.74-7.68 (m, 2H), 7.56 (dd,  $J$  = 8.5, 1.2 Hz, 2H), 7.36-7.31 (m, 3H), 7.19 (tt,  $J$

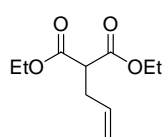
= 7.2, 1.2 Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.94 (ddd,  $J = 7.4, 5.2, 1.1$  Hz, 1H), 6.83 (ddd,  $J = 7.4, 5.4, 1.2$  Hz, 1H), 6.79-6.74 (m, 3H), 6.35 (s, 1H), 4.18 (br s, 1H), 3.65 (br s, 1H), 2.24 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.49 (s, 9H), 1.28 (br s, 3H), 1.04 (s, 6H), 0.71 (br s, 3H), 0.68 (s, 9H), -0.01 ppm (br s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 305.3, 168.6, 162.2, 157.9, 154.4, 151.9, 151.6, 150.7, 150.4, 149.5, 148.8, 148.6, 146.9, 138.7, 138.4, 137.2, 134.5, 133.8, 133.7, 133.6, 133.2, 132.4, 132.0, 131.5, 129.2, 128.4, 127.2, 126.4, 125.7, 125.4, 125.3, 125.0, 124.9, 124.8, 122.6, 122.0, 121.2, 35.0, 34.8, 34.5, 32.1, 32.0, 31.5, 29.7, 27.4, 26.4, 25.2, 24.2, 22.6, 20.3, 20.1, 19.9, 16.4, 16.0, 15.8, 14.2$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2920, 2862, 1738, 1595, 1408, 1261, 1040, 974, 859, 798, 756, 702$   $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{56}\text{H}_{69}\text{MoN}_3\text{O}_2 + \text{H}]^+$ : 914.4522, gef.: 914.4546.

## 5.12 RCM

### AAV 18: Monoalkylierungen von Malonsäurediethylester

Eine Lösung von Malonsäurediethylester in THF wurde auf 0 °C gekühlt und über 30 min portionsweise Natriumhydrid (1 Äquiv.) zugegeben. Anschließend wurde für 30 min bei 0 °C gerührt und das entsprechende Allylbromid (0.8 Äquiv.) zügig zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 3 h gerührt. Nach Zugabe von ges. wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

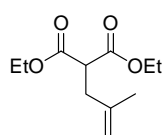
#### 2-Allylmalonsäurediethylester (**220a**)



Malonsäurediethylester (**219**) (1.53 mL, 10.0 mmol) wurde in THF (15 mL) gelöst und gemäß AAV 18 mit Natriumhydrid (240 mg, 10.0 mmol) sowie Allylbromid (0.7 mL, 8.0 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 80:1) des Rohproduktes wurde 2-Allylmalonsäurediethylester (**220a**) (1.30 g, 81%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.82\text{-}5.72$  (m, 1H), 5.14-5.03 (m, 2H), 4.20 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 3.41 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 2.63 (tt,  $J = 6.5, 1.3$  Hz, 2H), 1.25 ppm (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.1, 134.2, 117.6, 61.5, 51.8, 33.0, 14.2$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3463, 3080, 2983, 1730, 1644, 1466, 1445, 1369, 1333, 1266, 1151, 1115, 1096, 1032, 920, 857$

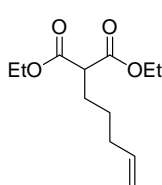
$\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 200 [ $M^+$ ] (12), 155 (18), 133 (8), 127 (76), 115 (11), 109 (67), 98 (69), 81 (41), 70 (12), 53 (19), 43 (22), 29 (100); HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 223.0939, gef.: 223.0941. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit der kommerziellen Verbindung.

### 2-(2-Methyl-2-propen)malonsäurediethylester (**220b**)



Malonsäurediethylester (**219**) (1.53 mL, 10.0 mmol) wurde in THF (15 mL) gelöst und gemäß AAV 18 mit Natriumhydrid (240 mg, 10.0 mmol) sowie 3-Brom-2-methyl-1-propen (0.81 mL, 8.0 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 80:1) des Rohproduktes wurde 2-(2-Methyl-2-propen)malonsäurediethylester (**220b**) (1.30 g, 76%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.75 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 4.17 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 3.54 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 2.59 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 1.72 (s, 3H), 1.23 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 169.2, 141.8, 112.3, 61.5, 50.6, 36.6, 22.3, 14.1 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3461, 3078, 2971, 2940, 1730, 1641, 1446, 1368, 1216, 1175, 1149, 1095, 1030, 912, 861  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 228 [ $M^+$ ] (1), 183 (30), 173 (86), 160 (100), 154 (12), 137 (67), 132 (12), 127 (16), 115 (18), 108 (66), 101 (10), 88 (15), 81 (39), 73 (21), 67 (37), 54 (39), 41 (37), 29 (89); HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 251.1252, gef.: 251.1254. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

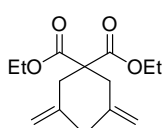
### 1,1-Dicarbonsäurediethylester-5-hexen



Eine Lösung von Malonsäurediethylester (**210**) (1.53 mL, 10.0 mmol) in THF (15 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und über 30 min portionsweise Natriumhydrid (240 mg, 10.0 mmol) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 30 min bei 0 °C gerührt und 5-Brom-1-penten (0.95 mL, 8.00 mmol) sowie Natriumiodid (150 mg, 1.00 mmol) zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 12 h gerührt. Nach Zugabe von ges. wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 80:1) des Rohproduktes wurde 1,1-Dicarbonsäureethylester-5-penten (1.22 g, 67%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.78-5.68 (m, 1H), 4.99-4.90 (m, 2H), 4.15 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 3.27

(t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 2.06-2.00 (m, 2H), 1.89-1.83 (m, 2H), 1.42-1.34 (m, 2H), 1.22 ppm (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 169.5, 138.0, 115.0, 61.3, 51.9, 33.3, 28.2, 26.6, 14.1$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3451, 2983, 2940, 1731, 1651, 1446, 1368, 1333, 1226, 1147, 1096, 1028, 895, 860$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 229 [ $M^+$ ] (<1), 183 (14), 173 (73), 160 (100), 154 (9), 136 (78), 127 (17), 115 (18), 108 (81), 101 (7), 86 (19), 81 (45), 67 (34), 55 (38), 41 (31), 29 (80); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 251.1255, gef.: 251.1254. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

#### 4,4-Dicarbonsäurediethylester-2,6-dimethyl-1,6-heptadien (221a)




Eine Lösung von Malonsäurediethylester (**219**) (1.53 mL, 10.0 mmol) in THF (15 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und über 30 min portionsweise Natriumhydrid (240 mg, 10.0 mmol) zugegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung für 30 min gerührt. Danach wurde 3-Brom-2-methyl-1-propen (2.02 mL, 20.0 mmol) zugegeben und das Gemisch für 2 h gerührt. Nach Zugabe von ges. wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 40:1) des Rohproduktes wurde 4,4-Dicarbonsäureethylester-2,6-dimethyl-1,6-heptadien (**221a**) (1.89 g, 70%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.84\text{-}4.82$  (m, 2H), 4.73-4.72 (m, 2H), 4.16 (q,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 2.72 (s, 4H), 1.67 (s, 6H), 1.23 ppm (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.6, 141.2, 115.2, 61.3, 56.9, 40.6, 23.7, 14.1$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3464, 3078, 2971, 1729, 1644, 1446, 1366, 1298, 1231, 1202, 1078, 1060, 1023, 895, 865$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 268 [ $M^+$ ] (20), 222 (68), 213 (7), 205 (8), 194 (60), 177 (30), 167 (87), 149 (65), 149 (45), 121 (98), 108 (87), 93 (59), 79 (28), 67 (18), 55 (35), 41 (34), 29 (100); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 291.1567; gef.: 291.1567. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

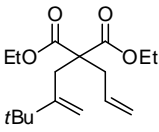
**AAV 19: Alkylierungen von monoalkylierten Malonsäurediethylestern**

Eine Lösung des entsprechenden monoalkylierten Malonsäurediethylester in THF wurde auf 0 °C gekühlt und über 30 min portionsweise Natriumhydrid (1 Äquiv.) zugegeben. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung für 30 min gerührt. Danach wurde das entsprechende Allylbromid (1 Äquiv.) zugegeben und das Gemisch 3 h gerührt. Nach Zugabe von ges. wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

**2-(Brommethyl)-3,3-dimethyl-1-buten (218a)**

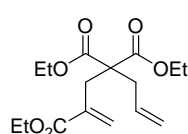
 Zu einer Lösung von 2,3,3-Trimethyl-1-buten (**217a**) (1.39 mL, 10.0 mmol) in Tetrachlorkohlenstoff (30 mL) wurden *N*-Bromsuccinimid (1.96 g, 11.0 mmol) sowie Dibenzoylperoxid (24 mg, 0.10 mmol) gegeben. Anschließend wurde das Gemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat mit wässriger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und nach Destillation (60 °C, 100 mbar) des Rohproduktes 3-Brom-2-phenyl-1-propen (**218a**) (726 mg, 41%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.27 (s, 1H), 5.19 (s, 1H), 4.05 (s, 2H), 1.16 ppm (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 153.8, 115.8, 36.1, 33.0, 29.9 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3094, 2965, 2910, 2871, 1706, 1632, 1465, 1387, 1363, 1288, 1211, 1190, 1111, 955, 910, 845, 787, 722, 667 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 176 [*M*<sup>+</sup>] (2), 163 (3), 97 (100), 81 (31), 69 (19), 55 (82), 41 (31), 29 (9); HRMS (EI): *m/z* ber. für [C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Br]: 176.0199, gef.: 176.0201. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[135a]</sup>

**4,4-Dicarbonsäurediethylester-2-*tert*-butyl-1,6-heptadien (221b)**

 2-Allylmalonsäurediethylester (511 mg, 2.55 mmol) wurde in THF (5 mL) gelöst und gemäß AAV 19 mit Natriumhydrid (61.0 mg, 2.55 mmol) sowie 3-Brom-2-methyl-1-propen (**218a**) (452 mg, 2.55 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 40:1) des Rohproduktes wurde 4,4-Dicarbonsäureethylester-2-*tert*-butyl-1,6-heptadien (**221b**) (591 mg, 78%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.71-5.60 (m, 1H), 5.12-5.03 (m, 2H), 4.92 (s, 1H), 4.62 (s, 1H), 4.17 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 2.81 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.72 (s, 2H), 1.23 (t, *J* =

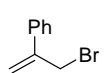
7.1 Hz, 6H), 1.05 ppm (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 171.6, 152.3, 133.0, 118.9, 107.1, 61.4, 56.9, 36.9, 36.8, 32.9, 29.4, 14.2$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3463, 2970, 1730, 1639, 1464, 1444, 1365, 1291, 1217, 1140, 1095, 1069, 1034, 916, 863$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 296 [ $M^+$ ] (<1), 250 (15), 235 (9), 223 (28), 207 (11), 194 (15), 177 (21), 166 (30), 153 (31), 133 (27), 121 (32), 107 (39), 93 (55), 88 (100), 83 (52), 67 (25), 57 (83), 41 (58), 29 (80); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 319.1878; gef.: 319.1879. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

### 2,4,4-Tricarbonsäuretriethylester-1,6-heptadien (221c)



2-Allylmalonsäurediethylester (**220a**) (0.97 mL, 4.88 mmol) wurde in THF (25 mL) gelöst und gemäß AAV 19 mit Natriumhydrid (117 mg, 4.88 mmol) sowie 2-(Brommethyl)acrylsäure-ethylester (**217b**) (942 mg, 4.88 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde 2,4,4-Tricarbonsäureethylester-1,6-heptadien (**221c**) (1.39 g, 91%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.24$  (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 5.76 (ddd,  $J = 17.6, 9.5, 7.3$  Hz, 1H), 5.63 (m, 1H), 5.10-5.08 (m, 1H), 5.06 (m, 1H), 4.01-4.06 (m, 6H), 2.96 (s, 2H), 2.59 (dt,  $J = 7.3, 1.2$  Hz, 2H), 1.27 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 1.22 ppm (t,  $J = 7.2$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.7, 167.1, 136.4, 132.7, 128.9, 119.2, 61.4, 61.0, 57.8, 37.3, 33.7, 14.2, 14.1$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3080, 2982, 2906, 1718, 1628, 1443, 1367, 1282, 1248, 1213, 1150, 1095, 1026, 957, 922, 856$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 312 [ $M^+$ ] (21), 267 (39), 238 (14), 221 (40), 199 (45), 192 (33), 174 (22), 165 (23), 153 (100), 147 (58), 137 (13), 125 (22), 119 (30), 91 (25), 77 (10), 67 (5), 55 (7), 41 (13), 29 (36); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6+\text{Na}]^+$ : 335.1464; gef.: 335.1465. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

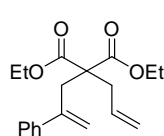
### 3-Brom-2-phenyl-1-propen (218b)



Zu einer Lösung von  $\alpha$ -Methylstyrol (**217b**) (5.0 g, 42.3 mmol) in Chloroform (100 mL) wurde *N*-Bromsuccinimid (8.3 g, 46.5 mmol) gegeben und das Gemisch 24 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Destillation (75 °C, 1 mbar) des Rohproduktes wurde 3-Brom-2-phenyl-1-propen (**218b**) (6.25 g, 75%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.54$ -7.51 (m, 2H), 7.43-7.34 (m, 3H), 5.59 (br s, 1H), 5.52 (br s, 1H), 4.41 ppm (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 144.4, 137.7, 128.6, 128.4, 126.2, 117.3, 34.3$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3057, 1623, 1600, 1575, 1496, 1448, 1401,$

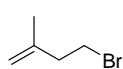
1304, 1210, 1074, 1027, 908, 774, 692  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 196 [ $M^+$ ] (37), 117 (100), 103 (8), 91 (24), 77 (7), 63 (6), 57 (10), 51 (12), 39 (8); HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$ : ber. für [ $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}$ ]<sup>+</sup>: 195.9890; gef.: 195.9888. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[135b]</sup>

#### 4,4-Dicarbonsäurediethylester-2-phenyl-1,6-heptadien (221d)



2-Allylmalonsäurediethylester (**220a**) (0.99 mL, 5.00 mmol) wurde in THF (25 mL) gelöst und gemäß AAV 19 mit Natriumhydrid (120 mg, 5.00 mmol) sowie 3-Brom-2-phenyl-1-propen (**218b**) (985 mg, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde 4,4-Dicarbonsäureethylester-2-phenyl-1,6-heptadien (**221d**) (1.25 g, 79%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.30-7.19 (m, 5H), 5.65-5.55 (m, 1H), 5.24 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 1H), 5.14-5.13 (m, 1H), 5.05-4.95 (m, 2H), 3.96-3.88 (m, 2H), 3.83-3.75 (m, 2H), 3.14 (s, 2H), 2.57 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 1.12 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 170.7, 144.7, 141.9, 132.7, 128.1, 127.6, 127.1, 119.2, 118.7, 61.1, 57.4, 37.3, 36.2, 14.0 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2982, 1731, 1627, 1445, 1367, 1286, 1208, 1045, 909, 857, 777, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 316 [ $M^+$ ] (4), 288 (14), 270 (64), 243 (47), 225 (17), 214 (71), 197 (29), 183 (30), 169 (100), 155 (30), 141 (26), 129 (26), 118 (82), 103 (24), 91 (51), 77 (23), 65 (6), 51 (5), 41 (10), 29 (26); HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$ : ber. für [ $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4+\text{Na}$ ]<sup>+</sup>: 339.1566; gef.: 339.1567. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

#### 4-Brom-2-methylbut-1-en

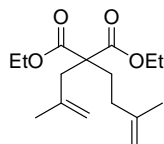


Zu einer Lösung von 3-Methyl-3-buten-1-ol (5.0 g, 58.1 mmol) in Dichlormethan (50 mL) wurde Triphenylphosphin (16.8 g, 63.9 mmol) hinzugefügt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und über 30 min portionsweise *N*-Bromsuccinimid (11.4 g, 63.9 mmol) zugegeben. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch 3 h gerührt. Nach Zugabe von Hexan (150 mL) wurde die erhaltene Suspension filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Destillation (65 °C, 120 mbar) des Rohproduktes wurde 4-Brom-2-methylbut-1-en (6.23 g, 72%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.85 (s, 1H), 4.77 (s, 1H), 3.47 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H), 2.57 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H), 1.75 ppm (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 142.5, 112.8, 41.0, 30.9, 22.0 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3078, 2971, 2938, 1737, 1651, 1448, 1375, 1313, 1253, 1211, 892  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 148 [ $M^+$ ] (9), 69 (100), 55 (22), 41



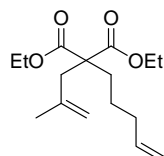
(81), 27 (18); HRMS (EI):  $m/z$ : ber. für  $[C_5H_9Br]^+$ : 147.9887; gef.: 147.9888. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[136]</sup>

#### 4,4-Dicarbonsäurediethylester-2,7-dimethyl-1,7-octadien (222a)



2-(2-Methyl-2-propen)malonsäurediethylester (**220b**) (456 mg, 2.13 mmol) wurde in THF (20 mL) gelöst und gemäß AAV 19 mit Natriumhydrid (117 mg, 2.13 mmol) sowie Brom-3-methyl-3-buten (317 mg, 2.13 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde 4,4-Dicarbonsäureethylester-2,7-dimethyl-1,7-octadien (**222a**) (517 mg, 86%) als farbloses Öl erhalten.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.86-4.84 (m, 1H), 4.74-4.73 (m, 1H), 4.69 (m, 1H), 4.67 (m, 1H), 4.22-4.13 (m, 4H), 2.72 (s, 2H), 2.04-2.00 (m, 2H), 1.90-1.86 (m, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.24 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 171.7, 145.1, 140.8, 115.7, 110.4, 61.3, 56.9, 40.6, 40.2, 32.4, 30.7, 23.7, 23.3, 22.6, 14.2 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3077, 2980, 2939, 1730, 1648, 1447, 1367, 1256, 1175, 1090, 1028, 890  $cm^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 282 [ $M^+$ ] (4), 236 (19), 214 (56), 168 (20), 135 (7); 122 (100), 109 (5), 93 (6), 81 (7), 69 (8), 55 (13), 41 (11), 29 (22); HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$ : ber. für  $[C_{16}H_{26}O_4+Na]^+$ : 305.1722; gef.: 305.1723. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

#### 4,4-Dicarbonsäurediethylester-2-methyl-1,8-nonadien (222b)



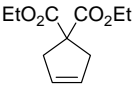
1,1-Dicarbonsäureethylester-5-hexen (336 mg, 1.47 mmol) wurde in THF (5 mL) gelöst und gemäß AAV 19 mit Natriumhydrid (35 mg, 1.47 mmol) sowie 2-Brom-2-methyl-1-propen (0.15 mL, 1.47 mmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 40:1) des Rohproduktes wurde 4,4-Dicarbonsäureethylester-2-methyl-1,8-nonadien (**222b**) (381 mg, 92%) als farbloses Öl erhalten.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.80-5.70 (m, 1H), 5.02-4.91 (m, 2H), 4.84-4.82 (m, 1H), 4.71 (m, 1H), 4.20-4.12 (m, 4H), 2.69 (s, 2H), 2.04 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H), 1.90-1.86 (m, 2H), 1.64 (s, 3H), 1.31-1.24 (m, 2H), 1.23 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 171.8, 140.9, 138.3, 115.5, 115.0, 61.2, 57.1, 40.3, 33.9, 31.8, 23.6, 23.3, 14.2 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3462, 3078, 2971, 1729, 1642, 1445, 1366, 1297, 1217, 1178, 1094, 1024, 897, 865  $cm^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 282 [ $M^+$ ] (1), 236 (15), 214 (39), 209 (75), 191 (29), 181 (25), 163 (39), 145 (22), 135 (100), 122 (92), 109 (33), 93 (51), 79 (44), 67 (40), 55 (46),

41 (43), 29 (99); HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z*: ber. für [C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>: 305.1725; gef.: 305.1723. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

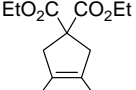
### AAV 20: RCM mit Komplex 214a

Zu einer Lösung von Komplex **214a** (5 mol%) in Toluol wurde ZnCl<sub>2</sub> (5 mol%) gegeben und das Gemisch für 30 min auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das entsprechende Dien zugegeben und die Suspension für 3 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie gereinigt.

### Cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (197)

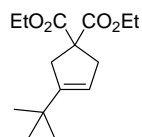
 2,2-Diallylmalonsäurediethylester (**196**) (121 µL, 500 µmol) wurde in Toluol (2.5 mL) gelöst und gemäß AAV 20 mit Komplex **214a** (24 mg, 25 µmol) sowie ZnCl<sub>2</sub> (3.4 mg, 25 µmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 40:1) des Rohproduktes wurde Cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäureethylester (**197**) (104 mg, 98%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.59 (s, 2H), 4.19 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 3.00 (s, 4H), 1.24 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 172.4, 127.9, 61.6, 59.0, 41.0, 14.2 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3463, 2982, 2872, 1728, 1446, 1366, 1248, 1179, 1060, 1015, 951, 695 cm<sup>-1</sup>; MS (EI) *m/z* (%): 212 [*M*<sup>+</sup>] (25), 166 (45), 138 (100), 111 (41), 93 (39), 79 (56), 66 (76), 55 (5), 39 (16), 29 (97); HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* ber. für [C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>: 235.0946; gef.: 235.0941. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[164]</sup>

### 3,4-Dimethylcyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (223)

 4,4-Dicarbonsäureethylester-2,6-dimethyl-1,6-heptadien (**221a**) (149 mg, 555 µmol) wurde in Toluol (2.8 mL) gelöst und gemäß AAV 20 mit Komplex **214a** (26 mg, 28 µmol) sowie ZnCl<sub>2</sub> (3.8 mg, 28 µmol) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 40:1) des Rohproduktes wurde 3,4-Dimethylcyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäureethylester (**223**) (125 mg, 94%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.18 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 2.92 (s, 4H), 1.58 (s, 6H), 1.23 ppm (t, *J* = 7.1 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 172.7, 128.2, 122.9, 61.5, 57.3, 46.0, 28.1, 22.6, 14.2, 13.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3462, 2970, 2859, 1729, 1443, 1366, 1246, 1180, 1071, 1019 cm<sup>-1</sup>; MS (EI) *m/z* (%): 240 [*M*<sup>+</sup>] (26), 195 (7), 166 (100), 138 (11), 121 (23), 107 (15), 93 (42), 79 (17), 29 (30); HRMS (ESI): *m/z*: ber. für [C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>+Na]<sup>+</sup>:

263.1259; gef.: 263.1254. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

### 3-*tert*-Butylcyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (**224**)



4,4-Dicarbonsäureethylester-2-*tert*-butyl-1,6-heptadien (**221b**) (165 mg,

557  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Toluol (2.8 mL) gelöst und gemäß AAV 20 mit Komplex **214a**

(22 mg, 28  $\mu\text{mol}$ ) sowie  $\text{ZnCl}_2$  (3.8 mg, 28  $\mu\text{mol}$ ) umgesetzt. Nach

säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 40:1) des Rohproduktes

wurde 3-*tert*-Butylcyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäureethylester (**224**) (142 mg, 95%) als

farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.17 (s, 1H), 4.18 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H),

2.94 (s, 4H), 1.23 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H), 1.04 ppm (s, 9H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =

172.4, 151.1, 117.6, 61.5, 59.6, 40.3, 39.9, 32.8, 29.0, 14.2 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3462, 2964,

2869, 1730, 1446, 1364, 1245, 1183, 1060, 1024, 815, 737  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 268 [ $M^+$ ]

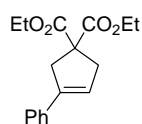
(24), 223 (8), 194 (58), 179 (82), 151 (14), 138 (20), 133 (22), 121 (100), 107 (82), 91 (21),

79 (12), 65 (7), 57 (26), 41 (14), 29 (58); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ :

291.1572; gef.: 291.1567. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang

mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

### 3-Phenylcyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (**226**)



4,4-Dicarbonsäureethylester-2-phenyl-1,6-heptadien (**221d**) (155 mg, 490  $\mu\text{mol}$ )

wurde in Toluol (2.5 mL) gelöst und gemäß AAV 20 mit Komplex **214a** (23 mg,

25  $\mu\text{mol}$ ) sowie  $\text{ZnCl}_2$  (3.3 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) umgesetzt. Nach

säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde

3-Phenylcyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäureethylester (**226**) (138 mg, 95%) als gelbes Öl

erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.38-7.35 (m, 2H), 7.28-7.24 (m, 2H), 7.18 (tt,  $J$  =

7.3, 1.3 Hz, 1H), 5.97-5.95 (m, 1H), 4.18 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 3.36 (q,  $J$  = 2.0 Hz, 2H), 3.16

(q,  $J$  = 2.3 Hz, 2H), 1.21 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.2,

139.6, 135.5, 128.5, 127.6, 125.7, 122.4, 61.8, 59.1, 41.3, 41.2, 14.2 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  =

2981, 1728, 1495, 1446, 1366, 1243, 1180, 1156, 1096, 1071, 1055, 1014, 862, 746, 691

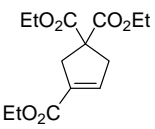
$\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 288 [ $M^+$ ] (48), 243 (10), 214 (100), 186 (8), 169 (18), 155 (12), 141

(60), 128 (6), 115 (12), 91 (4), 29 (12); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ :

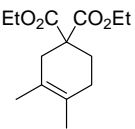
311.1252; gef.: 311.1254. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang

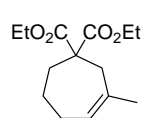
mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

**Cyclopent-3-en-1,1,3-tricarbonsäurediethylester (225)**

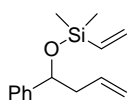

 2,4,4-Tricarbonsäureethylester-1,6-heptadien (**221c**) (295 mg, 944  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Toluol (4.7 mL) gelöst und gemäß AAV 20 mit Komplex **214a** (44 mg, 47  $\mu\text{mol}$ ) sowie  $\text{ZnCl}_2$  (6.4 mg, 47  $\mu\text{mol}$ ) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde Cyclopent-3-en-1,1,3-tricarbonsäureethylester (**225**) (250 mg, 93%) als gelbes Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.58 (quin,  $J$  = 2.2 Hz, 1H), 4.19 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 4.17 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H), 3.24 (q,  $J$  = 2.1 Hz, 2H), 3.16 (q,  $J$  = 2.4 Hz, 2H), 1.26 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H), 1.23 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171.5, 164.2, 139.5, 133.9, 61.9, 60.5, 58.8, 41.2, 39.6, 14.3, 14.1 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2982, 1730, 1713, 1641, 1446, 1368, 1237, 1180, 1109, 1065, 1014, 859, 732  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 284 [ $M^+$ ] (15), 238 (100), 211 (25), 192 (14), 182 (7), 165 (98), 138 (38), 110 (31), 93 (21), 79 (4), 65 (21), 53 (4), 39 (4), 29 (49); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6+\text{Na}]^+$ : 307.1158; gef.: 307.1152. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

**3,4-Dimethylcyclohex-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (227)**

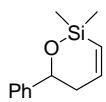

 4,4-Dicarbonsäureethylester-2,7-dimethyl-1,7-octadien (**222a**) (155 mg, 549  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Toluol (2.8 mL) gelöst und gemäß AAV 20 mit Komplex **214a** (25 mg, 27  $\mu\text{mol}$ ) sowie  $\text{ZnCl}_2$  (3.7 mg, 27  $\mu\text{mol}$ ) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde 3,4-Dimethylcyclohex-3-en-1,1-dicarbonsäureethylester (**227**) (133 mg, 95%) als gelbes Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.17 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 2.43 (s, 2H), 2.09 (t,  $J$  = 3.6 Hz, 2H), 1.99-1.96 (m, 2H), 1.63 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.22 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 171.9, 124.7, 123.0, 61.3, 53.9, 36.6, 28.8, 28.1, 19.1, 18.9, 14.2 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2981, 2911, 1730, 1444, 1366, 1296, 1241, 1227, 1174, 1129, 1087, 1052, 1028, 861  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 254 [ $M^+$ ] (28), 209 (10), 180 (76), 165 (30), 151 (18), 137 (12), 107 (100), 93 (16), 79 (8), 67 (5), 53 (3), 41 (7), 29 (25); HRMS (EI):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4]^+$ : 254.1518; gef.: 254.1518. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

**3-Methylcyclohept-3-en-1,1-dicarbonsäurediethylester (228)**

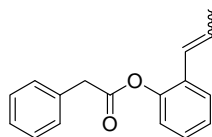
4,4-Dicarbonsäureethylester-2,7-dimethyl-1,7-octadien (**222b**) (149 mg, 528  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Toluol (2.6 mL) gelöst und gemäß AAV 20 mit Komplex **214a** (25 mg, 26  $\mu\text{mol}$ ) sowie  $\text{ZnCl}_2$  (3.6 mg, 26  $\mu\text{mol}$ ) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 40:1) des Rohproduktes wurde 3-Methylcyclohept-3-en-1,1-dicarbonsäureethylester (**228**) (129 mg, 96%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.57 (t,  $J$  = 6.2 Hz, 1H), 4.16 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 4H), 2.64 (s, 2H), 2.19-2.16 (m, 2H), 2.07-2.03 (m, 2H), 1.75 (s, 3H), 1.65-1.59 (m, 2H), 1.23 ppm (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.0, 135.2, 127.7, 61.2, 55.8, 37.6, 36.9, 28.0, 26.7, 22.9, 14.2 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3463, 2970, 2862, 1729, 1446, 1366, 1310, 1217, 1090, 1056, 1030  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 254 [ $M^+$ ] (15), 208 (20), 180 (22), 173 (100), 163 (14), 152 (7), 135 (15), 127 (28), 107 (33), 91 (9), 79 (11); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ : 277.1416; gef.: 277.1410. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[134]</sup>

**Dimethyl[(1-phenyl-3-butenyl)oxy]vinylsilan (230)**

Zu einer Lösung von Dimethylvinylchlorsilan (1.50 mL, 10.9 mmol) in THF (10 mL) wurden 4-Phenyl-1-buten-4-ol (**229**) (1.35 g, 11.0 mmol) sowie Triethylamin (1.90 mL, 13.6 mmol) gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von ges. wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Durch Kugelrohrdestillation (95  $^\circ\text{C}$ , 1 mbar) des Rohproduktes wurde Dimethyl[(1-phenyl-3-butenyl)oxy]vinylsilan (**230**) (6.23 g, 72%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.35-7.25 (m, 5H), 6.15-5.97 (m, 2H), 5.86-5.74 (m, 2H), 5.10-5.04 (m, 2H), 4.76 (dd,  $J$  = 7.4, 5.4 Hz, 1H), 2.59-2.42 (m, 2H), 0.18 (s, 3H), 0.13 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 144.8, 137.9, 135.3, 133.1, 128.2, 127.2, 126.1, 117.0, 75.2, 45.1, -1.3, -1.5 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2970, 2867, 1738, 1407, 1380, 1252, 1120, 1052, 1008, 954, 835, 783, 698  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 231 [ $M^+$ ] (<1), 217 (2), 191 (100), 175 (2), 161 (1), 149 (2), 128 (2), 117 (16), 107 (3), 85 (56), 75 (8), 59 (18); HRMS (CI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OSi}+\text{H}]^+$ : 233.1359, gef.: 233.1362. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[137]</sup>

**2,2-Dimethyl-6-phenyl-1-oxa-2-silacyclohex-3-en (234)**

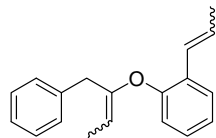
Dimethyl[(1-phenyl-3-butenyl)oxy]vinylsilan (167 mg, 719  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Toluol (3.6 mL) gelöst und gemäß AAV 20 mit Komplex **214a** (34 mg, 36  $\mu\text{mol}$ ) sowie  $\text{ZnCl}_2$  (4.9 mg, 36  $\mu\text{mol}$ ) umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (95  $^\circ\text{C}$ , 1 mbar) des Rohproduktes wurde 2,2-Dimethyl-6-phenyl-1-oxa-2-silacyclohex-3-en (**234**) (137 mg, 93%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.43 (dd,  $J$  = 8.8, 1.6 Hz, 2H), 7.37 (td,  $J$  = 8.8, 1.6 Hz, 2H), 7.27 (tt,  $J$  = 8.8, 1.6 Hz, 1H), 6.86 (ddd,  $J$  = 14.0, 6.0, 2.4 Hz, 1H), 5.89 (ddd,  $J$  = 14.0, 2.8, 0.8 Hz, 1H), 5.02 (dd,  $J$  = 10.0, 3.6 Hz, 1H), 2.47-2.33 (m, 2H), 0.28 (s, 3H), 0.27 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 147.2, 144.6, 128.5, 127.6, 127.3, 125.7, 73.5, 39.1, 0.0, -0.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2958, 2855, 1737, 1587, 1249, 1062, 955, 833, 785, 695  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%): 204 [ $M^+$ ] (43), 189 (5), 130 (100), 111 (5), 98 (40), 83 (25), 75 (6), 61 (5); HRMS (EI):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OSi}]^+$ : 204.0970; gef.: 204.0970. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[137]</sup>

**2-(Prop-1-en)phenyl-2-phenylacetat (232)**

Zu einer Lösung von Phenylelessigsäure (**231**) (2.73 g, 20.0 mmol) in Chloroform (50 mL) wurde Thionylchlorid (1.44 mL, 20.0 mmol) gegeben und das Gemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, alle flüchtigen Komponenten unter Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform (50 mL) aufgenommen. Danach wurde 2-(Prop-1-en)phenol (2.57 g, 20.0 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von ges. wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Mittels säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 40:1) des Rohproduktes wurde 2-(Prop-1-en)phenyl-2-phenylacetat (**232**) (3.84 g, 76%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.48-7.00 (m, 9H), 6.18-6.09 (m, 2H), 3.90 (s, 2H), 1.73 ppm (d,  $J$  = 4.8 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 169.9, 148.6, 147.5, 133.7, 130.6, 130.5, 129.5, 129.1, 129.0, 128.9, 128.7, 128.4, 128.2, 127.7, 127.5, 127.4, 126.5, 126.3, 125.8, 124.2, 122.7, 122.5, 122.2, 41.8, 41.5, 18.8, 14.6 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3064, 3032, 2966, 1750, 1483, 1454, 1295, 1215, 1174, 1116, 1030, 963, 922, 905, 799, 745, 695  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 252 [ $M^+$ ] (9), 134 (100), 118 (39), 105 (6), 91 (76), 77 (6), 65 (12), 51 (4), 39 (6); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2+\text{Na}]^+$ : 275.1043,

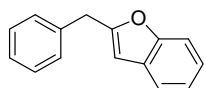
gef.: 275.1043. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[138]</sup>

### 1-(1-Phenylbut-2-en-2-oxy)-2-(prop-1-en)benzol (**233**)



Zu einer Lösung von  $\text{TiCl}_4$  (3.30 g, 17.4 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (18 mL) wurde bei 0 °C über 30 min THF (100 mL) zugetropft und das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden TMEDA (5.27 g, 34.8 mmol), Zink (2.57 g, 39.2 mmol) und  $\text{PbCl}_2$  (61.0 mg, 0.22 mmol) zugegeben und die Suspension 30 min gerührt. Danach wurde 2-(Prop-1-en)phenyl-2-phenylacetat (**232**) (1.10 g, 4.36 mmol) sowie 1,1-Dibromethan (0.95 mL, 10.4 mmol) hinzugefügt und das Gemisch für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von ges. wässriger  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Mittels Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Hexan) wurde 1-(1-Phenylbut-2-en-2-oxy)-2-(prop-1-en)benzol (**233**) (841 mg, 73%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.57-6.84 (m, 10H), 6.30-6.08 (m, 2H), 3.64 (s, 2H), 1.75 (dd,  $J$  = 6.5, 1.6 Hz, 3H), 1.72 ppm (d,  $J$  = 7.0 Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.0, 155.0, 152.9, 151.9, 151.4, 138.1, 136.9, 135.5, 130.6, 129.4, 129.0, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.7, 127.6, 127.2, 127.1, 126.7, 126.6, 126.5, 126.4, 126.2, 125.9, 125.5, 125.3, 125.2, 124.3, 123.9, 122.8, 121.9, 121.3, 120.9, 116.8, 114.9, 113.3, 111.7, 107.5, 101.7, 39.1, 35.3, 26.4, 23.6, 19.0, 12.4, 12.1, 10.8 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3062, 3028, 2969, 2914, 2861, 1946, 1738, 1673, 1600, 1573, 1481, 1452, 1355, 1225, 1190, 1145, 1109, 1083, 1030, 1000, 965, 864, 784, 734, 696  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 264 [ $M^+$ ] (9), 249 (5), 235 (12), 208 (100), 173 (20), 158 (3), 145 (8), 131 (15), 115 (20), 105 (5), 91 (50), 77 (7), 65 (7), 51 (3); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}]^+$ : 264.1514, gef.: 264.1514. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[138]</sup>

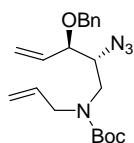
### 2-Benzylbenzofuran (**235**)



1-(1-Phenylbut-2-en-2-oxy)-2-(prop-1-en)benzol (**233**) (208 mg, 787  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Toluol (4.0 mL) gelöst und gemäß AAV 20 mit Komplex **214a** (37 mg, 39  $\mu\text{mol}$ ) sowie  $\text{ZnCl}_2$  (5.3 mg, 39  $\mu\text{mol}$ ) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) des Rohproduktes wurde 2-Benzylbenzofuran (**235**) (139 mg, 85%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.43-7.41 (m, 1H), 7.37-7.35 (m, 1H), 7.30-7.24 (m, 4H), 7.23-7.10 (m, 3H), 6.32 (s, 1H), 4.06 ppm (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 157.9, 155.1, 137.4, 129.1, 128.8, 126.9, 123.6, 122.7, 120.5, 111.1, 103.5, 35.1 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3029, 2906, 1738, 1585, 1495, 1453, 1251, 1163, 952, 791, 739, 701 cm<sup>-1</sup>; MS (EI)  $m/z$  (%): 208 [ $M^+$ ] (100), 189 (4), 178 (14), 165 (3), 152 (3), 131 (32), 115 (3), 104 (4), 89 (7), 77 (5), 51 (3); HRMS (EI):  $m/z$ : ber. für [C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>+</sup>: 208.0888; gef.: 208.0888. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[138]</sup>

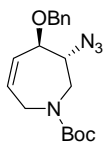
### (2R, 3R)-Allyl-(2-azido-3-benzyloxy-pent-4-enyl)-carbaminsäure-*tert*-butylester (236)



Zu einer Lösung von (2S, 3R)-Allyl-(3-benzyloxy-2-hydroxy-pent-4-enyl)-carbaminsäure-*tert*-butylester (69.0 mg, 199  $\mu$ mol) in THF (5 mL) wurden Diphenylphosphorylazid (172  $\mu$ L, 800  $\mu$ mol) und Triphenylphosphin (209 mg, 800  $\mu$ mol) zugegeben. Anschließend wurde Azodicarbonyldiethylester (126  $\mu$ L, 800  $\mu$ mol) langsam zugetropft und die Reaktionsmischung für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt, der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und durch ein kurzes Kieselgel-Polster filtriert. Das Filtrat wurde nacheinander mit 2 N HCl (10 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Pentan:MTBE = 20:1) des Rohproduktes wurde (2R, 3R)-Allyl-(2-azido-3-benzyloxy-pent-4-enyl)-carbaminsäure-*tert*-butylester (**236**) (66 mg, 89%) als rotes Öl erhalten.  $[\alpha]_D^{20} = +38.1$  (8.84, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.37-7.28 (m, 5H), 5.85-5.70 (m, 2H), 5.43-5.34 (m, 2H), 5.14-5.05 (m, 2H), 4.63 (d,  $J$  = 11.7 Hz, 1H), 4.37 (d,  $J$  = 11.7 Hz, 1H), 4.03-3.61 (m, 4H), 3.48-3.42 (m, 1H), 3.10-2.99 (m, 1H), 1.45 ppm (s, 9H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 155.3, 138.4, 135.1, 134.4, 128.6, 128.1, 128.0, 120.5, 116.1, 81.7, 80.1, 70.7, 64.9, 50.9, 47.9, 28.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3066, 3030, 3005, 2978, 2929, 2868, 2121, 1697, 1643, 1591, 1456, 1367, 1249, 1172, 1153, 1097, 993, 931, 736, 698 cm<sup>-1</sup>; MS (EI)  $m/z$  (%) = 372 ([ $M^+$ ], < 1), 299 (1), 225 (1), 197 (1), 170 (1), 147 (5), 114 (16), 91 (91), 70 (60), 57 (100), 41 (24); HRMS (CI):  $m/z$  ber. für [C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>: 373.2240, gef.: 373.2240; Elementaranalyse ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: C 64.49, H 7.58, N 15.04, gef. C 64.58, H 7.53, N 14.92. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[140]</sup>

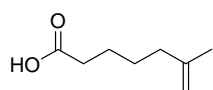


**(3R, 4R)-3-Azido-4-benzyloxy-2,3,4,7-tetrahydroazepin-1-carbonsäure-*tert*-butylester (237)**



Eine Lösung von Komplex **214a** (8 mg, 9  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{ZnCl}_2$  (1.2 mg, 9  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (18 mL) wurde in einem geschlossenem System für 30 min auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, (2R, 3R)-Allyl-(2-azido-3-benzyloxy-pent-4-enyl)-carbaminsäure-*tert*-butylester (**236**) (66 mg, 0.177 mmol) hinzugefügt und das Gemisch für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Danach wurden alle flüchtigen Komponenten unter Vakuum entfernt, der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 20:1) gereinigt und (3R, 4R)-3-Azido-4-benzyloxy-2,3,4,7-tetrahydroazepin-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**237**) (56 mg, 92%) als farbloses Öl erhalten.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -26.3$  (2.7,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.40\text{--}7.29$  (m, 5H), 5.76 (br s, 2H), 4.67 (d,  $J = 11.5$  Hz, 1H), 4.55 (d,  $J = 11.5$  Hz, 1H), 4.27–3.97 (m, 2H), 3.85–3.54 (m, 4H), 1.45 ppm (s, 9H);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 155.1, 138.3, 131.1, 129.8, 128.7, 128.3, 128.1, 80.5, 79.1, 72.3, 64.0, 48.8, 47.5, 28.4$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3065, 3031, 2976, 2927, 2857, 2108, 1699, 1657, 1496, 1456, 1393, 1366, 1248, 1168, 1135, 1095, 737, 698$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI)  $m/z$  (%) = 344 ( $[\text{M}^+]$ , < 1), 260 (1), 225 (2), 186 (1), 180 (3), 169 (14), 160 (6), 125 (11), 91 (100), 57 (57); HRMS (ESI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}]^+$ : 345.1927; gef.: 345.1921; Elementaranalyse ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$ : C 62.77, H 7.02, N 16.27; gef.: C 62.72, H 6.94, N 16.19. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[140]</sup>

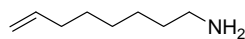
**6-Methylhept-6-ensäure (241)**



Zu einer Lösung von 6-Oxoheptansäure (**240**) (4.00 g, 27.7 mmol) in THF (100 mL) wurde Methyltriphenylphosphoran (8.42 g, 30.5 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Hexan (300 mL) hinzugefügt und die erhaltene Suspension filtriert. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer bis zur Trockenheit eingengt. Durch Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 1:1) wurde 6-Methylhept-6-ensäure (**241**) (3.51 g, 82%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.75$  (s, 1H), 4.70 (m, 1H), 4.67 (m, 1H), 2.36 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.03 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 1.70 (s, 3H), 1.68–1.60 (m, 2H), 1.52–1.45 ppm (m, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 180.4, 145.5, 110.3, 37.5, 34.1, 27.0, 24.4, 22.4$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2936, 1705, 1649, 1412, 1375, 1289, 1232, 1143, 1048, 884, 737$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 142 [ $\text{M}^+$ ] (2),

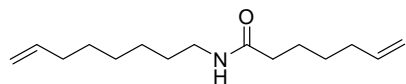
124 (25), 109 (1), 96 (4), 82 (100), 69 (33), 56 (45), 41 (53), 28 (20); HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2]^+$ : 142.0992, gef.: 142.0994.

### Oct-7-en-1-amin (239)



Zu einer Lösung von 8-Brom-1-okten (**238**) (5.00 g, 26.2 mmol) in Ethanol (50 mL) wurde Natriumazid (1.87 g, 30.5 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, alle flüchtigen Komponenten unter Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bis zur Trockenheit eingeeengt. Danach wurde der Rückstand in Diethylether aufgenommen und bei 0 °C Lithiumaluminiumhydrid (52.4 mL, 52.4 mmol, 1M in Et<sub>2</sub>O) zugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Gemisch für 3 h gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer bis zur Trockenheit eingeeengt und Okt-7-en-1-amin (**239**) (2.39 g, 72%) als gelbes Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.84-5.74 (m, 1H), 5.00-4.90 (m, 2H), 2.67 (t,  $J$  = 6.9 Hz, 2H), 2.04 (q,  $J$  = 6.9 Hz, 2H), 1.44-1.28 ppm (m, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 139.2, 114.3, 42.3, 33.9, 29.1, 29.0, 26.9 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2925, 2854, 1640, 1559, 1463, 1261, 994, 908, 793, 733 cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 128 [ $M^+$ ] (<1), 86 (12), 67 (3), 56 (9), 41 (8), 30 (100); HRMS (CI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}+\text{H}]^+$ : 128.1438, gef.: 128.1439. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[142]</sup>

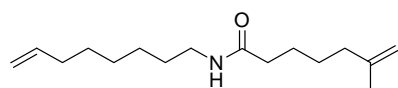
### N-(Okt-7-en)hept-6-enamid (242a)



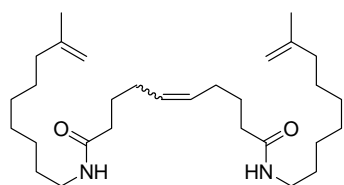
Zu einer Lösung von 6-Heptensäure (1.13 g, 7.86 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) wurden bei 0 °C Dicyclohexylcarbodiimid (1.78 g, 8.65 mmol) sowie DMAP (96 mg, 0.8 mmol) zugegeben. Nach 10 min Rühren wurde Okt-7-en-1-amin (**239**) (1.06 g, 8.86 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das Gemisch für 12 h gerührt und eine ges. wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Durch säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 1:1) des Rohproduktes wurde

*N*-(Okt-7-en)hept-6-enamid (**242a**) (1.57 g, 84%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.82\text{-}5.72$  (m, 2H), 5.63 (br s, 1H), 5.00-4.89 (m, 4H), 3.22 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.15 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 2.03-1.98 (m, 4H), 1.62 (quint,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 1.48-1.27 ppm (m, 10H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.0, 139.0, 138.6, 114.7, 114.4, 39.6, 36.8, 33.7, 33.6, 29.7, 28.9, 28.8, 28.6, 26.9, 25.4$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3288, 3077, 2927, 2856, 1640, 1551, 1438, 1249, 1178, 991, 908, 726$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 237 [ $M^+$ ] (31), 222 (3), 208 (4), 196 (26), 182 (33), 169 (29), 154 (50), 140 (31), 128 (32), 112 (27), 98 (28), 83 (30), 69 (39), 55 (100), 41 (72), 30 (63); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}+\text{Na}]^+$ : 260.1985, gef.: 260.1985.

### 6-Methyl-*N*-(okt-7-en)hept-6-enamid (**242b**)

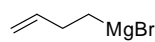


Zu einer Lösung von 6-Methylhept-6-ensäure (**241**) (1.19 g, 8.37 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) wurden bei  $0^\circ\text{C}$  Dicyclohexylcarbodiimid (1.81 g, 8.79 mmol) sowie DMAP (102 mg, 0.84 mmol) zugegeben. Nach 10 min Rühren wurde Okt-7-en-1-amin (**239**) (1.06 g, 8.37 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das Gemisch für 12 h gerührt und eine ges. wässrige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Durch säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 1:1) wurde 6-Methyl-*N*-(okt-7-en)hept-6-enamid (**242b**) (1.68 g, 80%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.82\text{-}5.72$  (m, 1H), 5.63 (br s, 1H), 4.99-4.89 (m, 2H), 4.68-4.63 (m, 2H), 3.22 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 2.14 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.07-1.98 (m, 4H), 1.68 (br s, 3H), 1.64-1.57 (m, 2H), 1.49-1.42 (m, 4H), 1.40-1.27 ppm (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 173.0, 145.6, 139.0, 114.4, 110.1, 39.6, 37.6, 36.8, 33.8, 29.7, 28.9, 28.8, 27.3, 26.9, 25.5, 22.4$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3284, 3075, 2928, 2856, 1640, 1550, 1439, 1373, 1237, 992, 908, 885, 726$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 251 [ $M^+$ ] (57), 236 (4), 210 (7), 196 (11), 182 (31), 169 (33), 154 (26), 140 (18), 126 (56), 112 (48), 98 (24), 86 (28), 73 (43), 60 (45), 55 (100), 41 (55), 30 (40); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}+\text{Na}]^+$ : 274.2140, gef.: 274.2141.

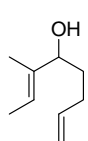
***N,N*-Bis(8-methylnon-8-enyl)dek-5-endiamid (244)**

6-Methyl-*N*-(okt-7-en)hept-6-enamid (**242b**) (212 mg, 843  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Toluol (84 mL) gelöst und gemäß AAV 20 mit Komplex **214a** (39 mg, 42  $\mu\text{mol}$ ) sowie  $\text{ZnCl}_2$  (5.7 mg, 42  $\mu\text{mol}$ ) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 3:1) des Rohproduktes wurde

*N,N*-Bis(8-methylnon-8-enyl)dek-5-endiamid (**244**) (170 mg, 85%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.75 (s, 2H), 5.35-5.30 (m, 2H), 4.67 (s, 2H), 4.63 (s, 2H), 3.21 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H), 2.15 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 2.00 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 1.98-1.92 (m, 4H), 1.68 (s, 6H), 1.60 (quint,  $J$  = 7.8 Hz, 4H), 1.48-1.40 (m, 8H), 1.33-1.24 ppm (m, 14H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 173.1, 145.6, 130.4, 129.9, 110.1, 39.6, 37.6, 36.8, 32.5, 29.8, 29.6, 29.5, 29.0, 28.8, 27.3, 27.1, 26.9, 26.8, 25.6, 22.4 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3311, 3082, 2925, 2854, 1632, 1533, 1465, 1374, 1262, 1232, 1201, 1108, 1068, 1018, 963, 881, 800, 724, 682  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 474 [ $M^+$ ] (100), 419 (16), 405 (52), 392 (38), 377 (9), 349 (45), 320 (31), 306 (13), 292 (12), 278 (38), 264 (41), 238 (21), 224 (13), 210 (34), 196 (27), 182 (14), 168 (15), 154 (29), 140 (20), 128 (12), 115 (13), 97 (21), 81 (25), 67 (20), 55 (74), 41 (18), 30 (29); HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2+\text{Na}]^+$ : 497.4081, gef.: 497.4078.

**1-But-3-enmagnesiumbromid**

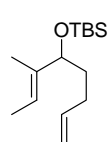
In einem trockenem und mit Argon gefluteten Kolben wurde Magnesium (730 mg, 30.0 mmol) für 12 h mit Iod (76 mg, 0.3 mmol) gerührt. Anschließend wurde THF (15 mL) zugegeben und das Gemisch für 10 min gerührt. Danach wurde 4-Brom-1-buten (2.54 mL, 25.0 mmol) in THF (15 mL) langsam zugetropft, sodass die Reaktionsmischung kontinuierlich am Sieden war. Nach vollständiger Zugabe wurde das Gemisch für 2 h unter Rückfluss erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und bei 0 °C gegen Iod in einer LiCl-Lsg. (0.5 M in THF) titriert.<sup>[152]</sup>

**(*E*)-3-Methylokta-2,7-dien-4-ol (246a)**

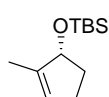
Zu einer Lösung von *trans*-2-Methyl-2-butenal (**245**) (1.29 mL, 13.4 mmol) in THF (50 mL) wurde bei 0 °C 1-But-3-enmagnesiumbromid (31 mL, 14.7 mmol, 0.48 M in THF) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und eine ges. wässrige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. zugegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen

über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 20:1) des Rohproduktes wurde (*E*)-3-Methylokta-2,7-dien-4-ol (**246a**) (1.64 g, 87%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.87\text{--}5.77$  (m, 1H), 5.49–5.43 (m, 1H), 5.04–4.93 (m, 2H), 4.00 (t,  $J = 6.7$  Hz, 1H), 2.13–1.96 (m, 2H), 1.63–1.54 ppm (m, 8H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 138.6, 137.9, 121.0, 114.8, 77.5, 34.1, 30.2, 13.1, 11.0$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3352, 3077, 2977, 2936, 2862, 1739, 1671, 1641, 1441, 1379, 1217, 1055, 1000, 908, 827$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 140 [ $M^+$ ] (<1), 125 (15), 122 (3), 111 (3), 107 (4), 98 (9), 85 (100), 79 (7), 69 (11), 55 (16), 41 (29), 29 (20); HRMS (CI):  $m/z$  ber. für  $[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}+\text{H}]^+$ : 141.1278, gef.: 141.1279. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[133]</sup>

#### (6*E*)-6-Methyl-5-*tert*-butyldimethylsiloxy-1,6-octadien (**246b**)



Zu einer Lösung von (*E*)-3-Methylokta-2,7-dien-4-ol (**246a**) (1.13 g, 8.06 mmol) in Dichlormethan (30 mL) wurden TBSCl (1.34 g, 8.87 mmol) sowie Imidazol (604 mg, 8.87 mmol) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 12 h gerührt und eine ges. wässrige  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) des Rohproduktes wurde (6*E*)-6-Methyl-5-*tert*-butyldimethylsiloxy-1,6-octadien (**246b**) (1.93 g, 94%) als farbloses Öl erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.87\text{--}5.77$  (m, 1H), 5.38–5.32 (m, 1H), 5.02–4.91 (m, 2H), 3.95 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 2.10–1.91 (m, 2H), 1.66–1.44 (m, 8H), 0.87 (s, 9H), 0.02 (s, 3H), -0.03 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 139.1, 138.4, 119.8, 114.3, 78.2, 35.7, 30.3, 26.0, 18.4, 13.1, 10.9, -4.5, -4.8$  ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2929, 2858, 1738, 1641, 1472, 1361, 1252, 1217, 1071, 909, 833, 772, 665$   $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%): 254 [ $M^+$ ] (1); 239 (2), 197 (64), 155 (8), 141 (3), 127 (4), 75 (100), 67 (3), 59 (4), 41 (7); HRMS (CI):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{OSi}+\text{H}]^+$ : 255.2144; gef.: 255.2144. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[133]</sup>

**2-Methyl-1-*tert*-butyldimethylsiloxy-2-cyclopenten (247)**

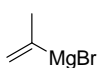
Zu einer Lösung von Komplex **216** (12.0 mg, 12.8  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) in Toluol (1 mL) wurde  $\text{ZnCl}_2$  (1.80 mg, 12.8  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) gegeben und das Gemisch 1 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, (6*E*)-6-Methyl-5-*tert*-butyldimethylsiloxy-1,6-oktadien (**246b**) (66.0 mg, 260  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (1.6 mL) hinzugefügt und das Gemisch 1 h im geschlossenen Reaktionsgefäß gerührt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol (1.5 mL) beendet und alle flüchtigen Komponenten unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) des Rohproduktes wurde 2-Methyl-1-*tert*-butyldimethylsiloxy-2-cyclopenten (**247**) (18 mg, 33%, 70% *ee*) und (6*E*)-6-Methyl-5-*tert*-butyldimethylsiloxy-1,6-oktadien (**246b**) (18 mg, 27%, 99% *ee*) als farbloses Öl erhalten.

**2-Methyl-1-*tert*-butyldimethylsiloxy-2-cyclopenten (247)**

Farbloses Öl (18 mg, 33%), *ee* = 70% (bestimmt durch GC mit chiraler stationärer Phase: BGB-176/SE-52 (2,3-Dimethyl-6-*tert*-butyldimethylsilyl- $\beta$ -cyclodextrin, 30 m));  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.47-5.45 (m, 1H), 4.66-4.63 (m, 1H), 2.40-2.32 (m, 1H), 2.28-2.20 (m, 1H), 2.18-2.10 (m, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.70-1.63 (m, 1H), 0.92 (s, 9H), 0.10 (s, 3H), 0.09 ppm (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 142.2, 126.9, 80.3, 34.5, 29.8, 26.1, 14.0, -4.3, -4.6 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2930, 2856, 1462, 1354, 1249, 1080, 992, 884, 833, 772, 669  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI): *m/z* (%): 212 [ $M^+$ ] (9), 197 (2), 137 (3), 155 (32), 75 (100), 59 (3); HRMS (EI): *m/z*: ber. für  $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OSi}]^+$ : 212.1596; gef.: 212.1596. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[133]</sup>

**(6*E*)-6-Methyl-5-*tert*-butyldimethylsiloxy-1,6-oktadien (246b)**

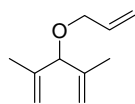
Farbloses Öl (18 mg, 27%), *ee* = 99% (bestimmt durch GC mit chiraler stationärer Phase: Ivadex-1/PS086 (Dimethyl-pentyl- $\beta$ -cyclodextrin, 25 m)).

**2-Prop-1-enmagnesiumbromid**

In einem trockenem und mit Argon gefluteten Kolben wurde Magnesium (1.07 g, 44.0 mmol) für 12 h mit Iod (112 mg, 0.44 mmol) gerührt. Anschließend wurde THF (30 mL) zugegeben und das Gemisch für 10 min gerührt. Danach wurde 2-Brompropen (3.56 mL, 40.0 mmol) in THF (30 mL) langsam zugetropft, sodass die Reaktionsmischung kontinuierlich am Sieden war. Nach vollständiger Zugabe wurde das Gemisch für 1 h unter

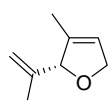
Rückfluss erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und bei 0 °C gegen Iod in einer LiCl-Lsg. (0.5 M in THF) titriert.<sup>[152]</sup>

### 3-(Allyloxy)-2,4-dimethylpenta-1,4-dien (**249**)



Zu einer Lösung von Methacrolein (**248**) (2.98 mL, 36.0 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 0 °C 2-Prop-1-enmagnesiumbromid (66.7 mL, 36.0 mmol, 0.54 M in THF) über 30 min zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, für 2 h gerührt und eine ges. wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in DMF (50 mL) aufgenommen und Natriumhydrid (950 mg, 39.6 mmol) portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h gerührt und Allylbromid (3.45 mL, 39.6 mmol) zugegeben. Danach wurde das Gemisch für 1 h gerührt und eine ges. wässrige NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan) des Rohproduktes wurde 3-(Allyloxy)-2,4-dimethylpenta-1,4-dien (**249**) (4.61 g, 84%) als farbloses Öl erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.97-5.88 (m, 1H), 5.31 (dq, *J* = 17.3, 1.8 Hz, 1H), 5.17 (dq, *J* = 10.4, 1.8 Hz, 1H), 5.06 (m, 2H), 4.96 (m, 2H), 4.08 (s, 1H), 3.93 (dt, *J* = 5.3, 1.5 Hz, 2H), 1.62 ppm (s, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 143.2, 135.2, 116.4, 112.9, 85.9, 69.0, 18.1 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3077, 2976, 2857, 2248, 1646, 1449, 1373, 1330, 1124, 1080, 1014, 992, 903, 834, 730 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 151 [*M*<sup>+</sup>] (<1), 137 (4), 124 (6), 109 (18), 95 (18), 81 (91), 69 (52), 55 (38), 41 (100), 27 (8); HRMS (CI): *m/z* ber. für [C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O+H]<sup>+</sup>: 153.1278, gef.: 153.1279. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[143a]</sup>

### 2-*iso*-Propen-3-methyl-2,5-dihydrofuran (**250**)



Zu einer Lösung von Komplex **216** (7.0 mg, 7.0 μmol, 5 mol%) in Toluol (0.5 mL) wurde ZnCl<sub>2</sub> (1.0 mg, 7.0 μmol, 5 mol%) gegeben und die Reaktionsmischung 30 min auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, eine Lösung von 3-(Allyloxy)-2,4-dimethylpenta-1,4-dien (**249**) (22.0 mg, 145 μmol) in Toluol (1 mL) hinzugefügt und das Gemisch 6 h im geschlossenen Reaktionsgefäß gerührt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol (1.5 mL) beendet und alle flüchtigen Komponenten unter reduziertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Nach

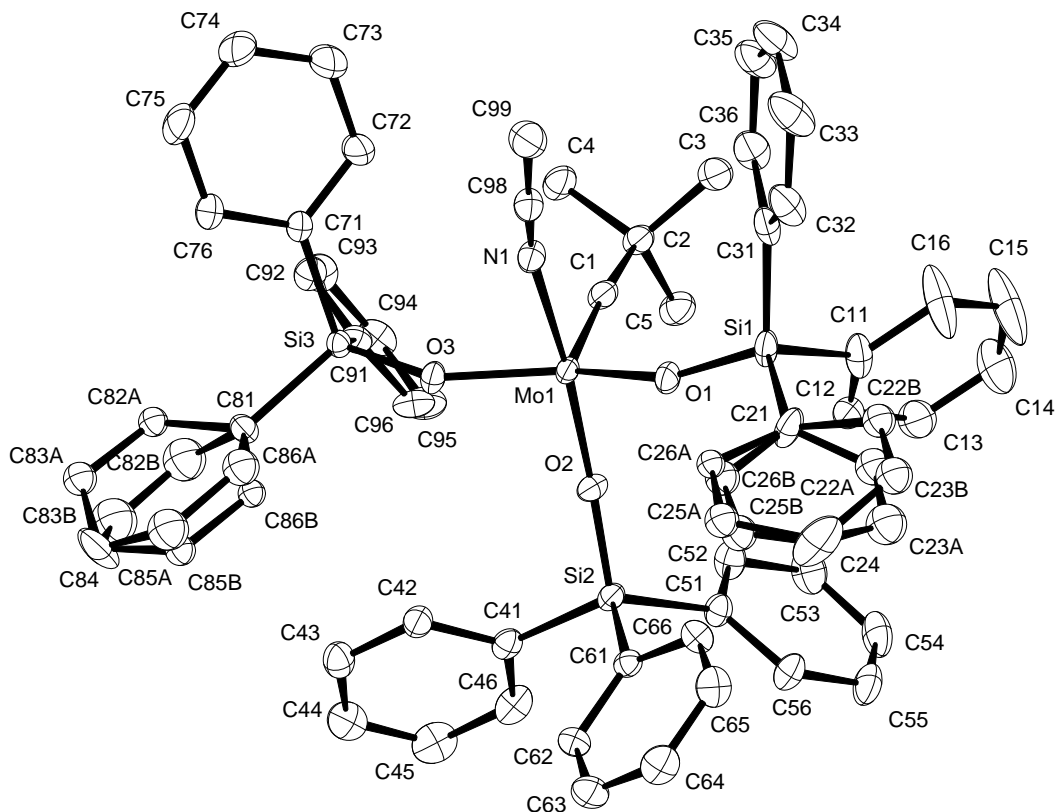
säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes wurde 2-*iso*-Propen-3-methyl-2,5-dihydrofuran (**250**) (15 mg, 85%, 90% *ee*) als farbloses Öl erhalten. (Enantiomerenüberschuss bestimmt durch GC an chiraler stationärer Phase: Ivadex-1/PS086 (Dimethyl-pentyl- $\beta$ -cyclodextrin, 25 m)).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 5.61 (sept,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 4.96-4.93 (m, 2H), 4.89 (quint,  $J$  = 1.6 Hz, 1H), 4.67-4.64 (m, 2H), 1.62-1.60 ppm (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 145.8, 137.4, 122.0, 113.4, 93.3, 76.0, 15.9, 12.2 ppm; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2849, 1604, 1495, 1450, 1184, 1067, 953, 904, 829, 731, 710, 695, 678  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%): 124 [ $M^+$ ] (11), 109 (100), 95 (20), 83 (88), 69 (37), 55 (51), 41 (39), 27 (24); HRMS (EI):  $m/z$ : ber. für  $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}]^+$ : 124.0888; gef.: 124.0888. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.<sup>[143a]</sup>



## 6 Anhang

### 6.1 Kristallographische Daten

#### Kristallographische Daten von 79



Summenformel

$C_{61}H_{57}MoNO_3Si_3$

Farbe

rot-orange

Molmasse

$1032.29 \text{ g mol}^{-1}$

Temperatur

100 K

Wellenlänge

$0.71073 \text{ \AA}$

Kristallsystem

Monoklin

Raumgruppe

$P2_1/c$ , (Nr. 14)

Gitterkonstanten

$a = 9.386(3) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$b = 39.315(3) \text{ \AA}$

$\beta = 106.1450(10)^\circ$

$c = 14.803(2) \text{ \AA}$

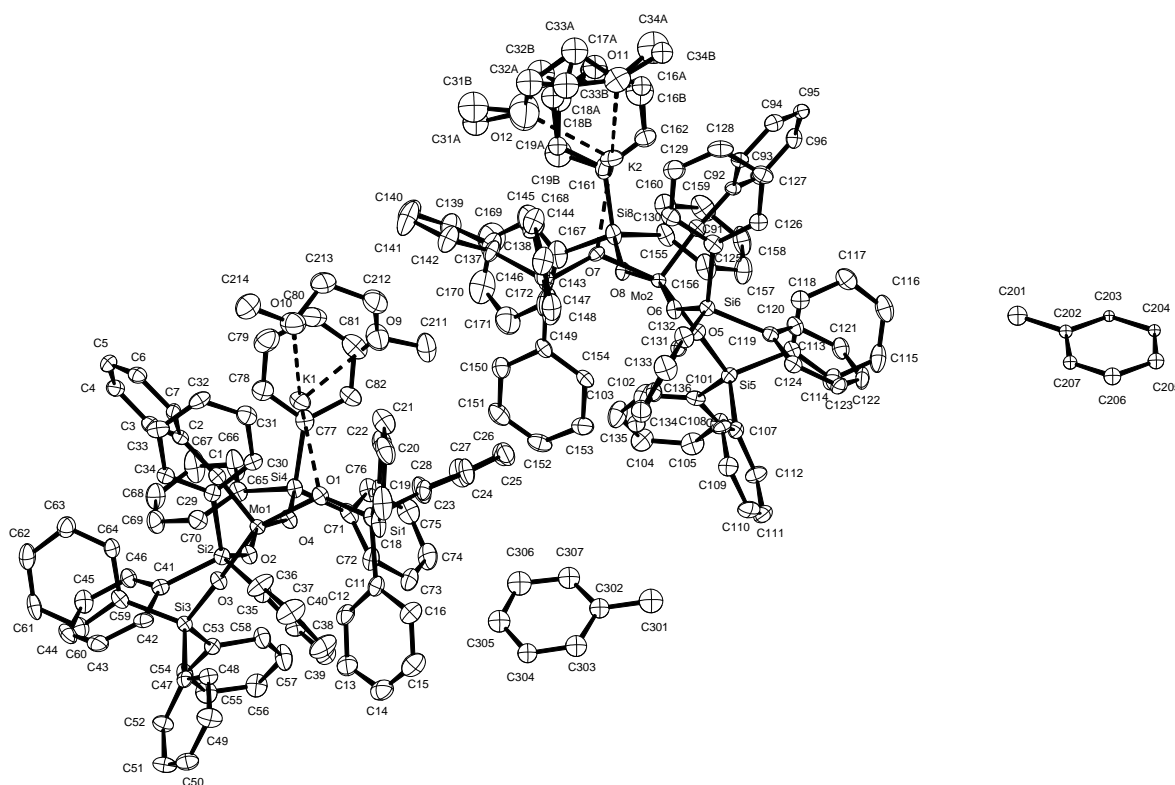
$\gamma = 90^\circ$

Volumen

$5247(2) \text{ \AA}^3$

Z	4
Berechnete Dichte	1.307 Mg m <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.365 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2152 e
Kristallgröße	0.08 x 0.07 x 0.03 mm <sup>3</sup>
θ-Grenzen für Datensammlung	3.90 bis 31.56°.
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -56 ≤ k ≤ 57, -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	151498
Unabhängige Reflexe	16762 [R <sub>int</sub> = 0.0222]
Reflexe mit I > 2σ(I)	15765
Vollständigkeit für θ = 31.56°	95.6 %
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.74 und 0.70
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	16762 / 8 / 618
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.161
I > 2σ(I)	R <sub>1</sub> = 0.0379   wR <sup>2</sup> = 0.1132
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0423   wR <sup>2</sup> = 0.1273
Restelektronendichte	1.197 und -1.226 e · Å <sup>-3</sup>

## Kristallographische Daten von 85a

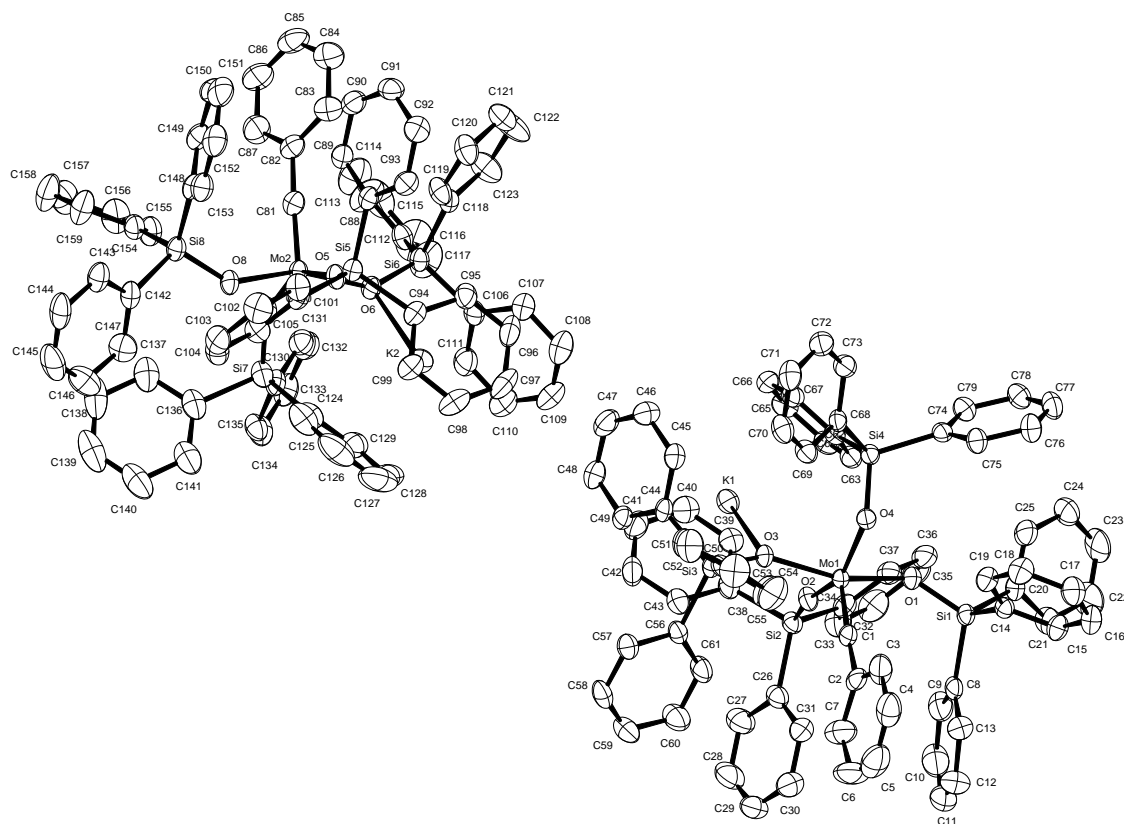


Summenformel	$C_{173}H_{147.50}K_2Mo_2O_{12}Si_8$	
Farbe	orange	
Molmasse	$2913.21 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pca2_1$ , (no. 29)	
Gitterkonstanten	$a = 27.432(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 13.8339(16) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$ .
	$c = 40.197(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$15254(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.268 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.342 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	6062 e	
Kristallgröße	$0.04 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.79 to 27.48°
Indexbereich	$-35 \leq h \leq 34, -17 \leq k \leq 17, -50 \leq l \leq 52$
Gemessene Reflexe	180484
Unabhängige Reflexe	34531 [ $R_{\text{int}} = 0.1212$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	24753
Vollständigkeit für $\theta = 27.48^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	1.00 and 0.99
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	34531 / 1 / 1763
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.064
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0536 \quad wR^2 = 0.1481$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0975 \quad wR^2 = 0.1947$
Absoluter Strukturparameter	0.04(3)
Restelektronendichte	1.451 und $-1.145 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 87a

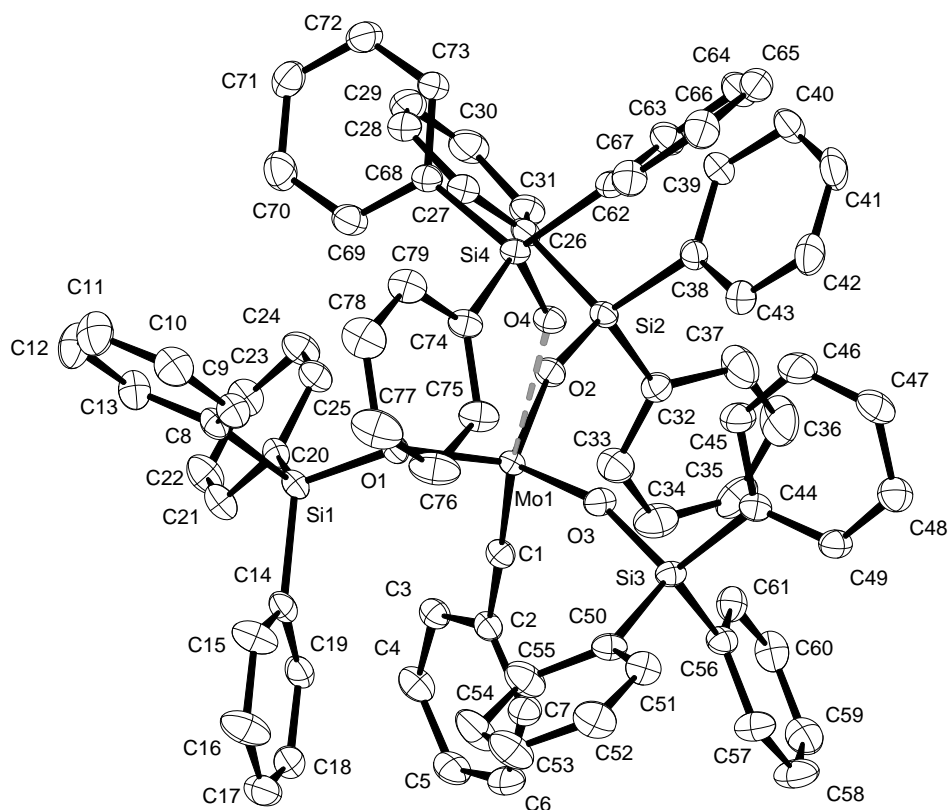


Summenformel	$C_{79}H_{65}KMoO_4Si_4$
Farbe	violett
Molmasse	$1325.71 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	200 K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)
Gitterkonstanten	$a = 14.556(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ . $b = 25.621(4) \text{ \AA}$ $\beta = 94.528(8)^\circ$ . $c = 35.766(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$13296(3) \text{ \AA}^3$
Z	8
Berechnete Dichte	$1.325 \text{ Mg m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.383 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	5504 e
Kristallgröße	$0.25 \times 0.22 \times 0.10 \text{ mm}^3$

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.64 bis 28.04°.
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$ , $-33 \leq k \leq 33$ , $-47 \leq l \leq 47$
Gemessene Reflexe	187409
Unabhängige Reflexe	32135 [ $R_{\text{int}} = 0.0941$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	20663
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.96 und 0.92
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	32135 / 0 / 1603
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.090
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0533$ $wR^2 = 0.1122$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1056$ $wR^2 = 0.1401$
Restelektronendichte	0.894 und $-1.510 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 88



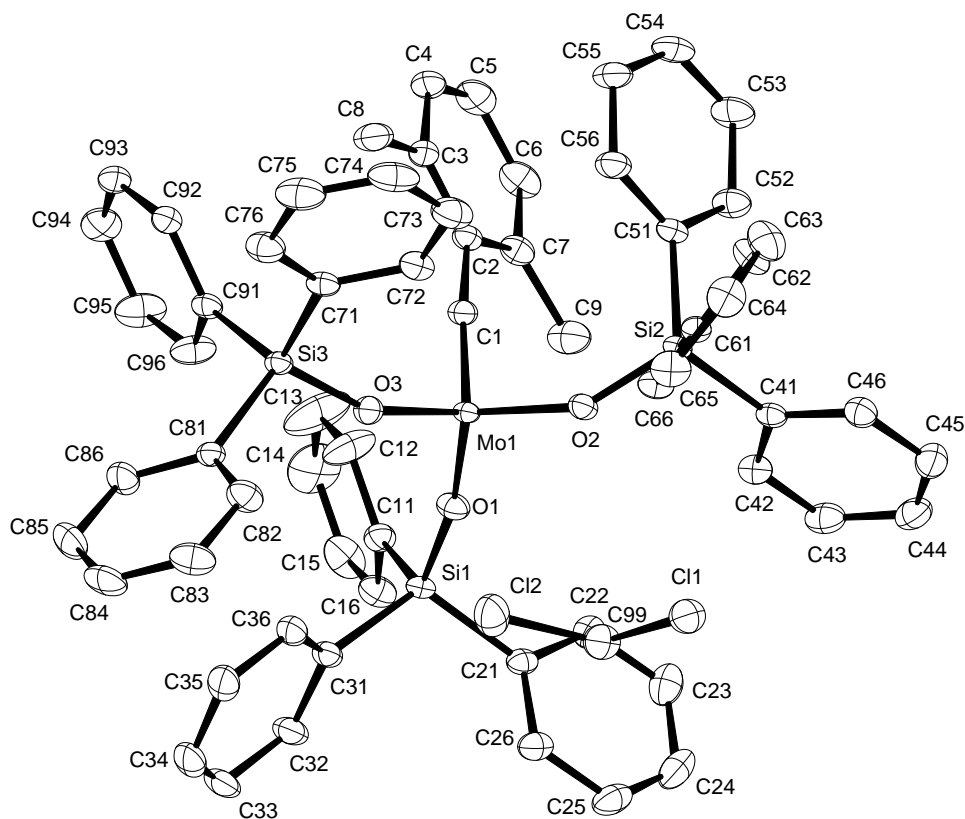
Summenformel	$C_{79}H_{66}Mo_{1.04}O_4Si_4$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$1291.94 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ , (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 13.8399(13) \text{ \AA}$	$\alpha = 77.738(10)^\circ$
	$b = 21.659(3) \text{ \AA}$	$\beta = 85.388(9)^\circ$
	$c = 22.470(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 89.992(7)^\circ$
Volumen	$6559.8(13) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.308 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.333 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2688 e	
Kristallgröße	$0.16 \times 0.11 \times 0.09 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.61 bis 33.13°.
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21, -33 \leq k \leq 33, -34 \leq l \leq 34$
Gemessene Reflexe	202310
Unabhängige Reflexe	49801 [ $R_{\text{int}} = 0.0582$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	34841
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	1.00 und 0.88
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	49801 / 0 / 1634
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.349
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0612 \quad wR^2 = 0.1263$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1000 \quad wR^2 = 0.1386$
Restelektronendichte	3.780 und $-2.523 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$



## Kristallographische Daten von 91a

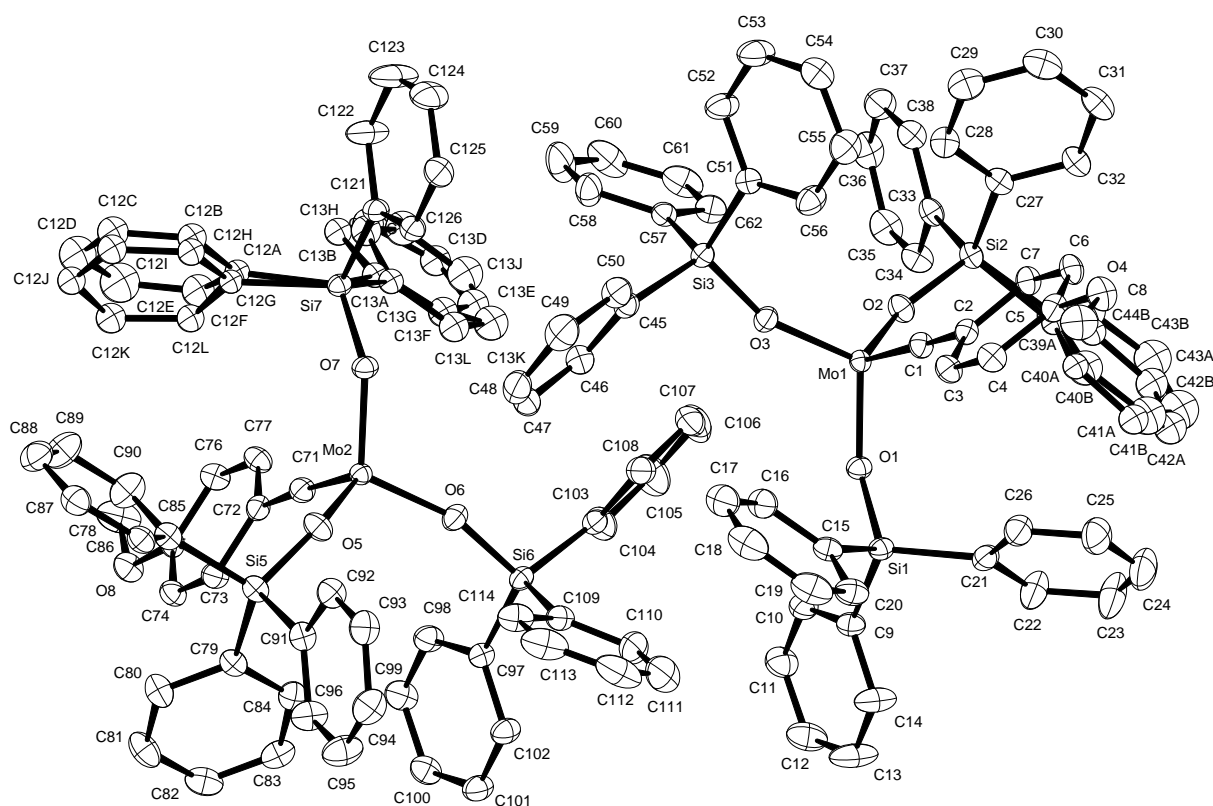


Summenformel	$C_{64}H_{59}Cl_2MoO_3Si_3$	
Farbe	orange	
Molmasse	$1127.22 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ , (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 10.9446(12) \text{ Å}$	$\alpha = 79.736(2)^\circ$ .
	$b = 14.0009(16) \text{ Å}$	$\beta = 83.815(2)^\circ$ .
	$c = 20.028(2) \text{ Å}$	$\gamma = 67.340(2)^\circ$ .
Volumen	$2784.2(5) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.345 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.442 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1170 e	
Kristallgröße	$0.17 \times 0.14 \times 0.07 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.03 bis 31.16°.
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 20, -29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	82194
Unabhängige Reflexe	17870 [ $R_{\text{int}} = 0.0407$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	15416
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.98 und 0.94
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	17870 / 0 / 669
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.064
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0359 \quad wR^2 = 0.0955$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0447 \quad wR^2 = 0.1037$
Restelektronendichte	1.283 und $-1.375 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 91b



Summenformel

 $C_{62}H_{52}MoSi_3O_4$ 

Farbe

orange

Molmasse

 $1041.25 \text{ g mol}^{-1}$ 

Temperatur

100 K

Wellenlänge

 $0.71073 \text{ \AA}$ 

Kristallsystem

Triklin

Raumgruppe

 $P\bar{1}$ , (no. 2)

Gitterkonstanten

 $a = 11.1526(16) \text{ \AA}$      $\alpha = 112.164(2)^\circ$ . $b = 19.893(3) \text{ \AA}$      $\beta = 99.707(3)^\circ$ . $c = 26.040(4) \text{ \AA}$      $\gamma = 90.326(2)^\circ$ .

Volumen

 $5258.5(13) \text{ \AA}^3$ 

Z

4

Berechnete Dichte

 $1.315 \text{ Mg m}^{-3}$ 

Absorptionskoeffizient

 $0.366 \text{ mm}^{-1}$ 

F(000)

2160 e

Kristallgröße

 $0.18 \times 0.18 \times 0.14 \text{ mm}^3$

---

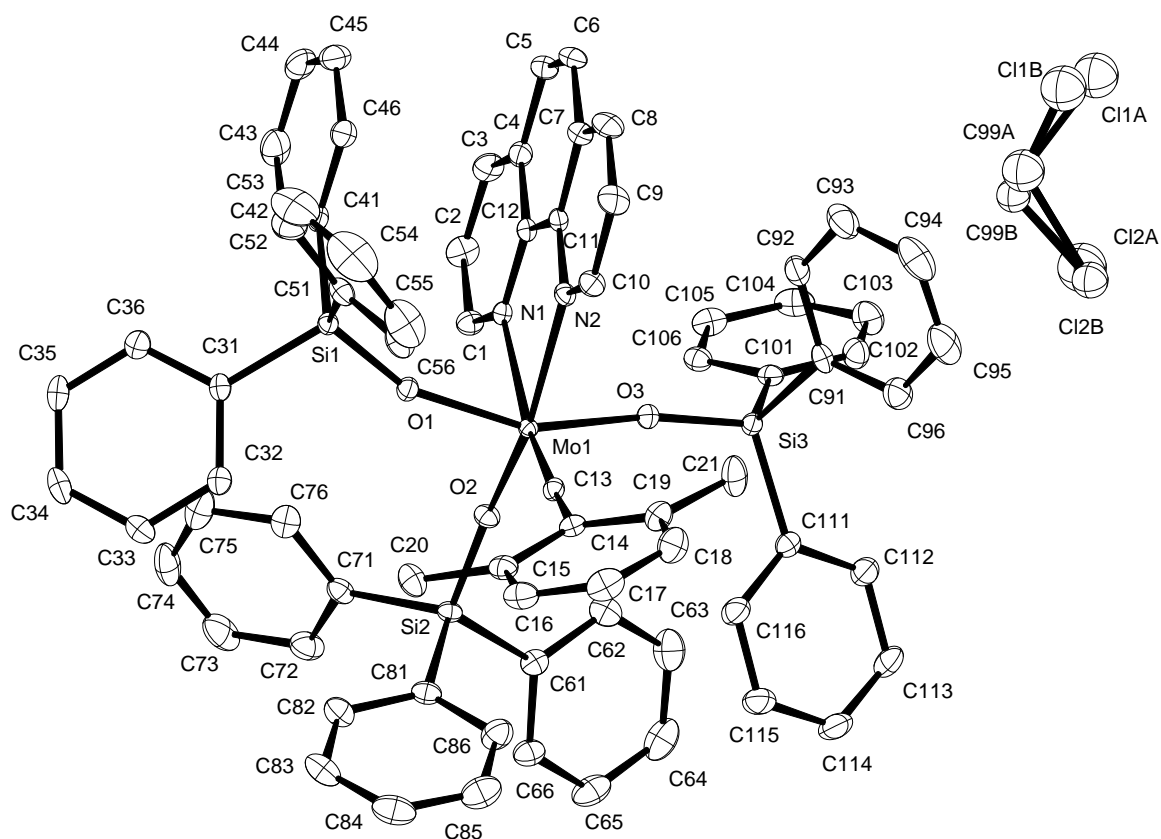
$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.64 to 32.03°.
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -29 \leq k \leq 29, -36 \leq l \leq 38$
Gemessene Reflexe	166048
Unabhängige Reflexe	36620 [ $R_{\text{int}} = 0.0299$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	30545
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.96 und 0.92
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	36620 / 0 / 1245
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.036
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0334 \quad wR^2 = 0.0813$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0440 \quad wR^2 = 0.0875$
Restelektronendichte	1.004 und $-0.681 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$



---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.94 bis 32.09°.
Indexbereich	$-27 \leq h \leq 25, -29 \leq k \leq 29, -25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	86289
Unabhängige Reflexe	20954 [ $R_{\text{int}} = 0.0805$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12198
Vollständigkeit für $\theta = 32.09^\circ$	99.6 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	1.00 und 0.96
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	20954 / 0 / 732
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.010
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0583 \quad wR^2 = 0.1099$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1230 \quad wR^2 = 0.1324$
Restelektronendichte	0.591 und $-0.845 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 94c

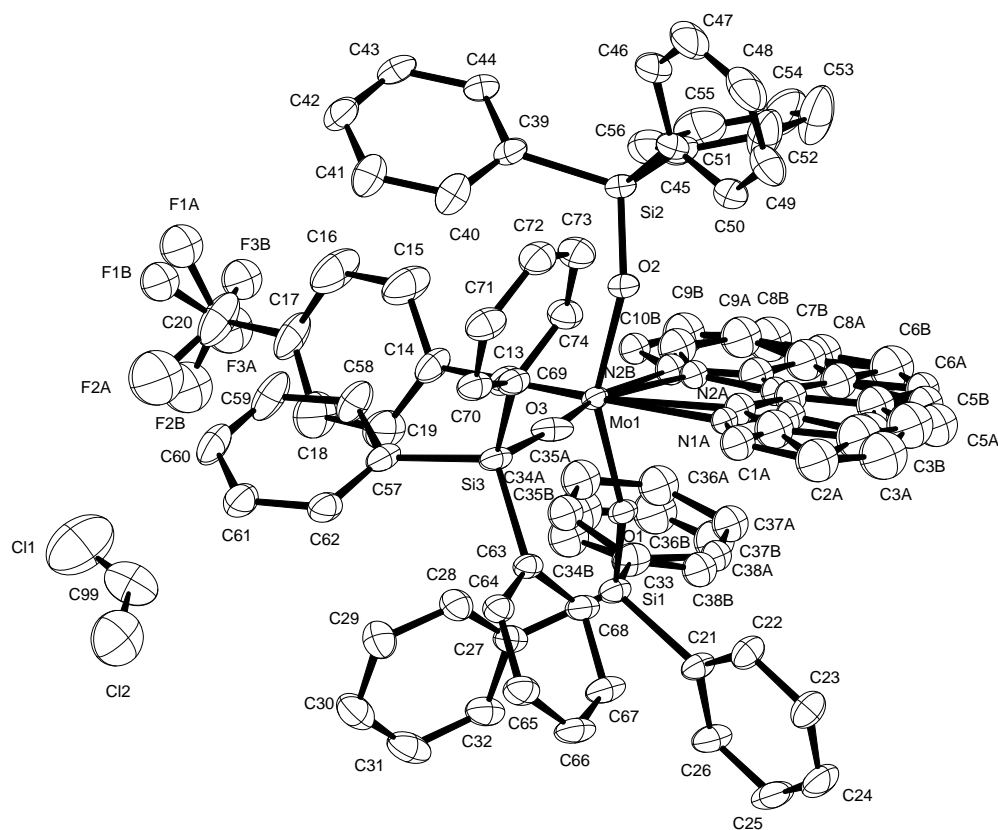


Summenformel	$C_{76}H_{64}Cl_2MoN_2O_3Si_3$	
Farbe	blau	
Molmasse	$1304.40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	MONOCLINIC	
Raumgruppe	$P 2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 13.9172(17) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 25.2768(10) \text{ Å}$	$\beta = 109.425(9)^\circ$ .
	$c = 19.336(3) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$6414.9(12) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.351 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.395 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2704 e	
Kristallgröße	$0.35 \times 0.29 \times 0.10 \text{ mm}^3$	

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.66 bis 27.50°.
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 18, -32 \leq k \leq 32, -25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	73416
Unabhängige Reflexe	14730 [ $R_{\text{int}} = 0.0360$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12339
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.75 und 0.60
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	14730 / 0 / 783
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.073
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0369 \quad wR^2 = 0.0794$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0500 \quad wR^2 = 0.0869$
Restelektronendichte	1.261 und $-1.716 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$



## Kristallographische Daten von 94d

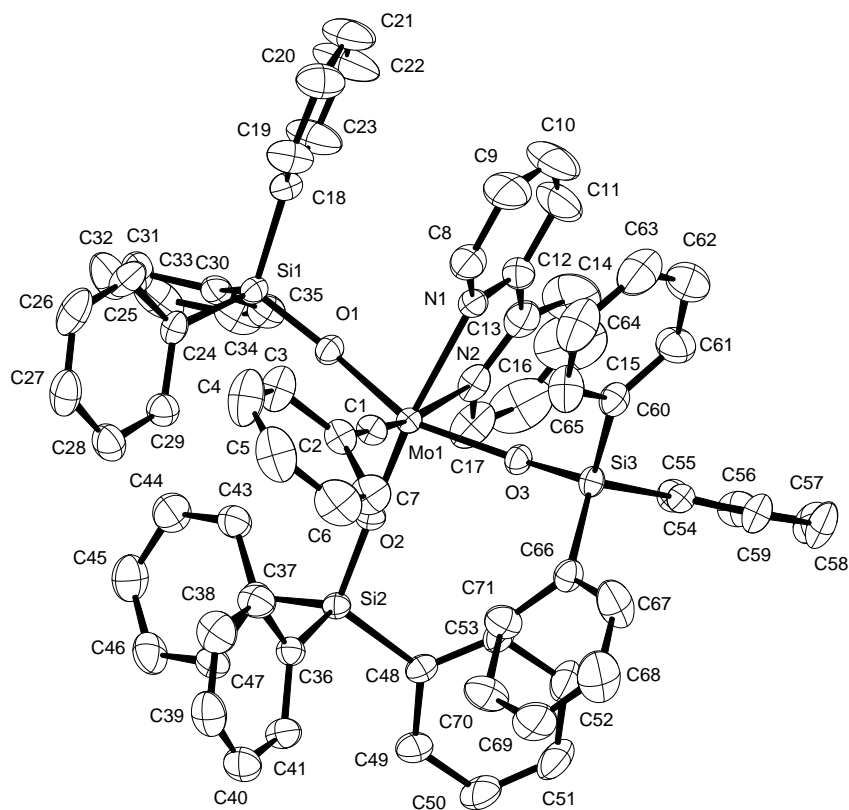


Summenformel	$C_{74.25}H_{57.50}Cl_{0.50}F_3MoN_2O_3Si_3$	
Farbe	violett	
Molmasse	$1280.66 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 20.497(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 19.469(3) \text{ \AA}$	$\beta = 97.473(2)^\circ$ .
	$c = 16.890(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$6682.7(17) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.273 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.326 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2642 e	
Kristallgröße	$0.36 \times 0.32 \times 0.07 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.45 bis 31.63°.
Indexbereich	$-30 \leq h \leq 30, -28 \leq k \leq 28, -24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	200663
Unabhängige Reflexe	22418 [ $R_{\text{int}} = 0.0587$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	17302
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.97 und 0.88
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	22418 / 0 / 732
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.106
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0769 \quad wR^2 = 0.2046$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0980 \quad wR^2 = 0.2188$
Restelektronendichte	1.832 und $-1.013 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

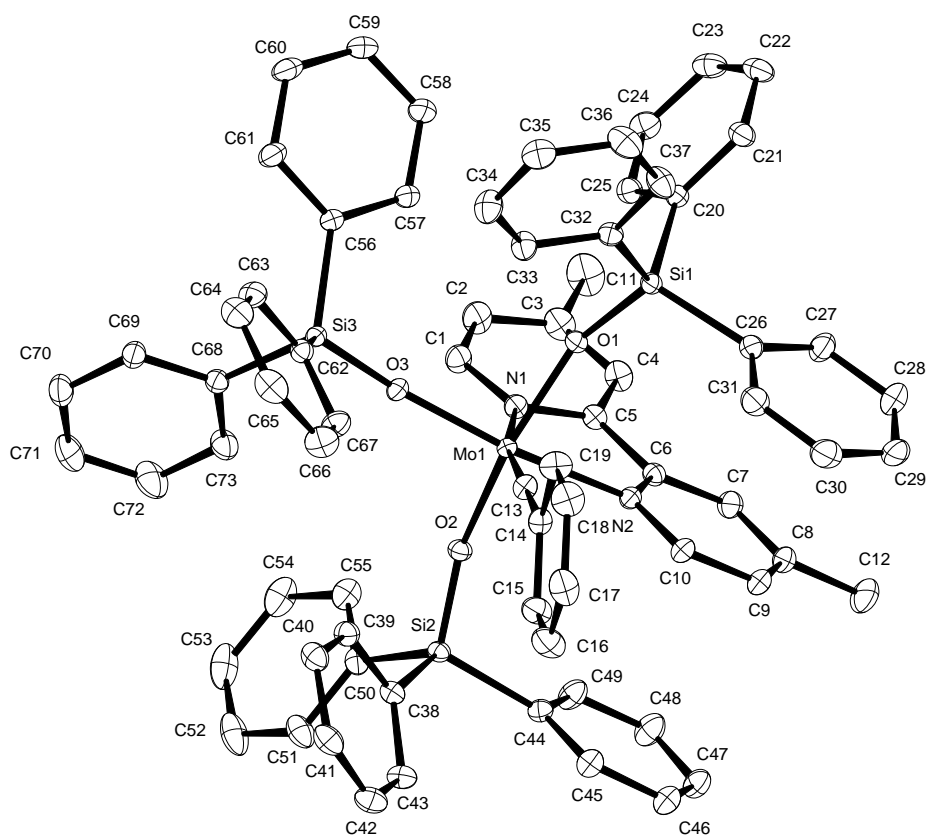
## Kristallographische Daten von 95a



Summenformel	$C_{71}H_{58}MoN_2O_3Si_3$	
Farbe	rot	
Molmasse	$1167.40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Temperatur	200 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 18.479(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 19.594(2) \text{ \AA}$	$\beta = 102.234(14)^\circ$ .
	$c = 16.794(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$5942.5(16) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.305 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.331 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2424 e	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.34 \times 0.24 \text{ mm}^3$	

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.69 bis 35.08°.
Indexbereich	$-29 \leq h \leq 29, -31 \leq k \leq 31, -27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	164662
Unabhängige Reflexe	26221 [ $R_{\text{int}} = 0.0725$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	14988
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.94 und 0.89
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	26221 / 0 / 721
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.125
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0462 \quad wR^2 = 0.0827$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1192 \quad wR^2 = 0.1162$
Restelektronendichte	1.380 und $-1.310 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 95b



Summenformel	$C_{73}H_{62}MoN_2O_3Si_3$	
Farbe	rot	
Molmasse	$1195.46 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 18.538(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 19.429(5) \text{ \AA}$	$\beta = 100.456(4)^\circ$ .
	$c = 16.809(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$5954(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.334 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.332 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2488 e	
Kristallgröße	$0.39 \times 0.36 \times 0.23 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.62 bis 36.68°.
Indexbereich	$-31 \leq h \leq 31, -31 \leq k \leq 32, -28 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	228314
Unabhängige Reflexe	29034 [ $R_{\text{int}} = 0.0333$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	24401
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.92 und 0.89
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	29034 / 0 / 741
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.029
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0277 \quad wR^2 = 0.0734$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0370 \quad wR^2 = 0.0799$
Restelektronendichte	0.949 und $-0.565 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

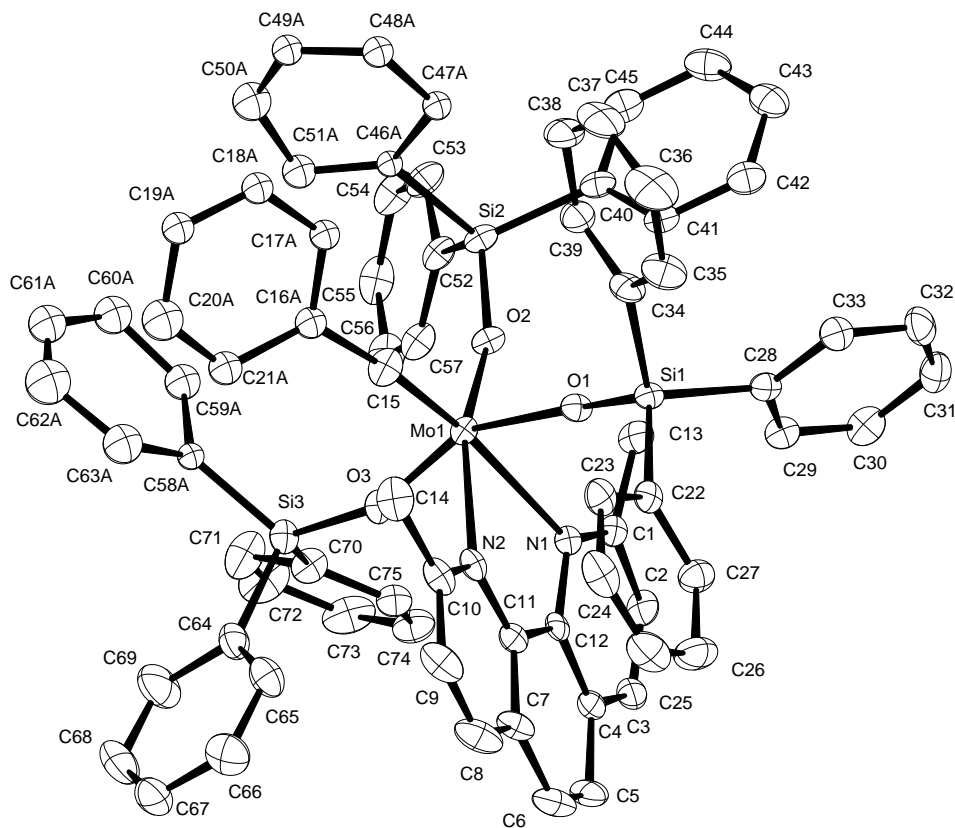


---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.95 bis 67.08°.
Indexbereich	$-27 \leq h \leq 26, 0 \leq k \leq 22, 0 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	12908
Unabhängige Reflexe	12908 [ $R_{\text{int}} = 0.0000$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12030
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.2 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.65 und 0.370
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	12908 / 3 / 819
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.048
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0436 \quad wR^2 = 0.1187$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0460 \quad wR^2 = 0.1203$
Restelektronendichte	2.003 und $-0.713 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$



## Kristallographische Daten von 96

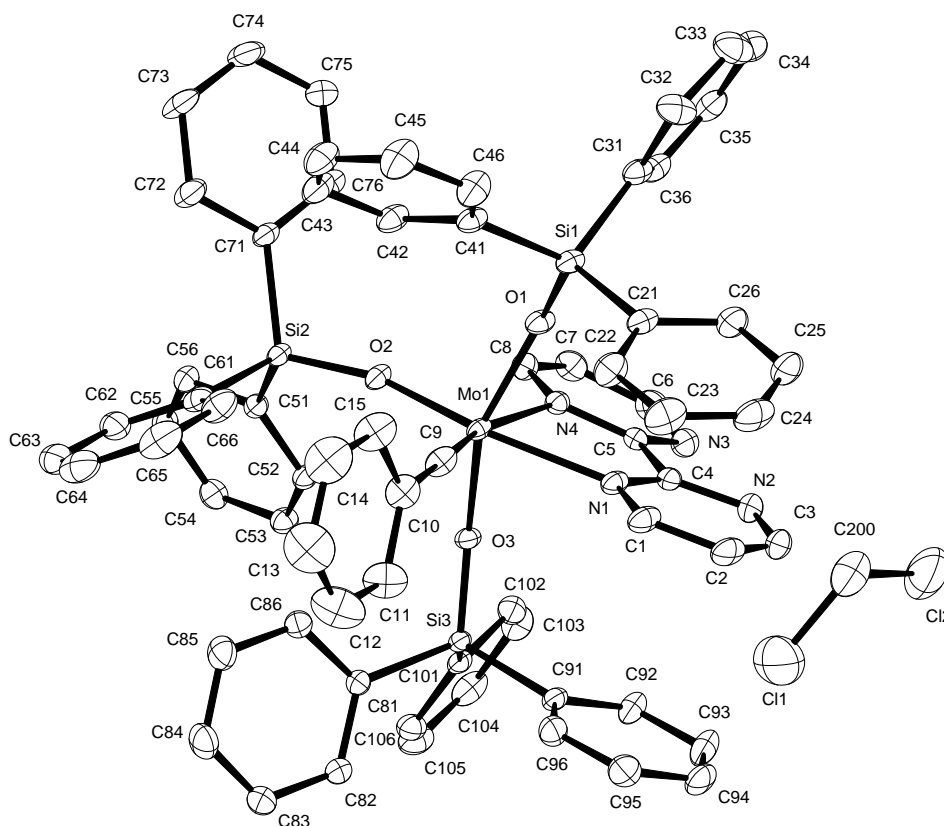


Summenformel	$C_{75}H_{62}MoN_2O_3Si_3$	
Farbe	violett	
Molmasse	$1219.48 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 19.6238(17) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 19.6634(14) \text{ Å}$	$\beta = 106.360(8)^\circ$ .
	$c = 17.4740(18) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$6469.7(10) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.252 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.307 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2536 e	
Kristallgröße	$0.24 \times 0.15 \times 0.06 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.64 bis 27.50°.
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 25, -25 \leq k \leq 25, -22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	72745
Unabhängige Reflexe	14850 [ $R_{\text{int}} = 0.0697$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10990
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.98 und 0.94
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	14850 / 0 / 741
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.039
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0559 \quad wR^2 = 0.1232$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0834 \quad wR^2 = 0.1342$
Restelektronendichte	1.657 und $-1.208 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

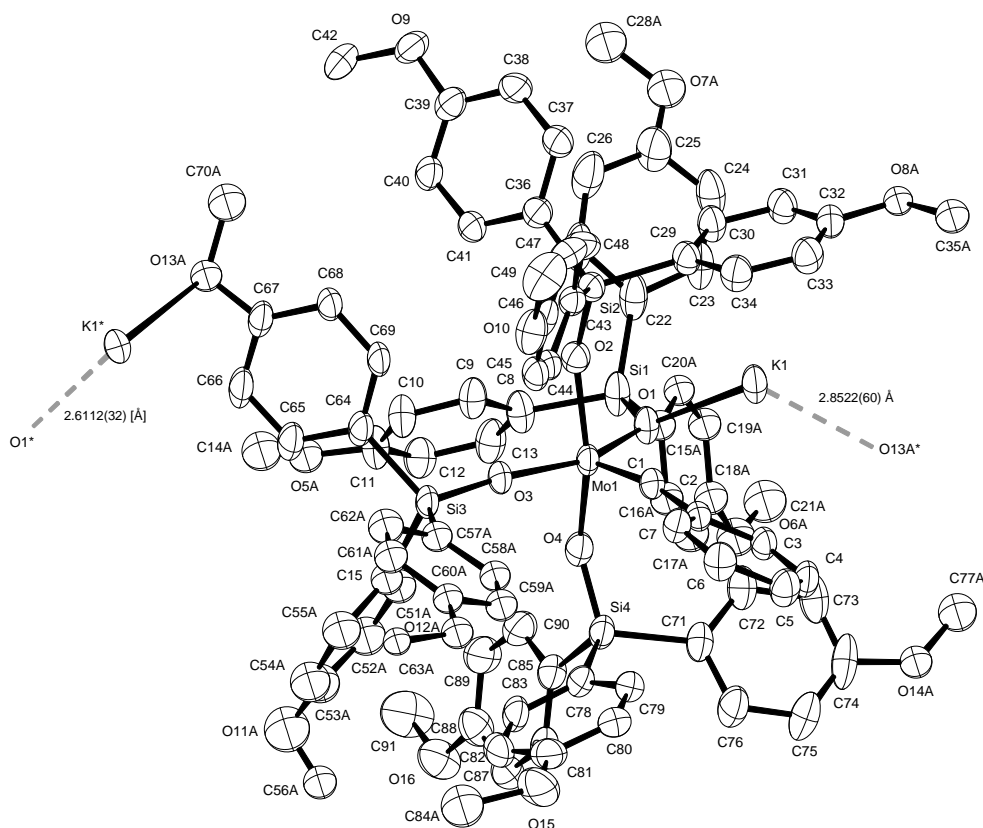
### Kristallographische Daten von 97a



Summenformel	$C_{70}H_{58}Cl_2MoN_4O_3Si_3$	
Farbe	violett	
Molmasse	$1254.31 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 13.7577(8) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 15.8634(17) \text{ Å}$	$\beta = 92.550(6)^\circ$ .
	$c = 28.390(3) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$6189.9(9) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.346 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.407 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2592 e	

Kristallgröße	0.30 x 0.29 x 0.10 mm <sup>3</sup>
θ-Grenzen für Datensammlung	2.67 bis 34.99°.
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 22, -25 ≤ k ≤ 25, -45 ≤ l ≤ 45
Gemessene Reflexe	147447
Unabhängige Reflexe	27150 [R <sub>int</sub> = 0.0483]
Reflexe mit I > 2σ(I)	20127
Vollständigkeit für θ = 27.50°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.97 und 0.91
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	27150 / 0 / 748
Goodness-of-fit auf F <sup>2</sup>	1.055
I > 2σ(I)	R <sub>1</sub> = 0.0463   wR <sup>2</sup> = 0.1029
R-Werte (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0747   wR <sup>2</sup> = 0.1152
Restelektronendichte	1.082 und -1.886 e · Å <sup>-3</sup>

## Kristallographische Daten von 106a

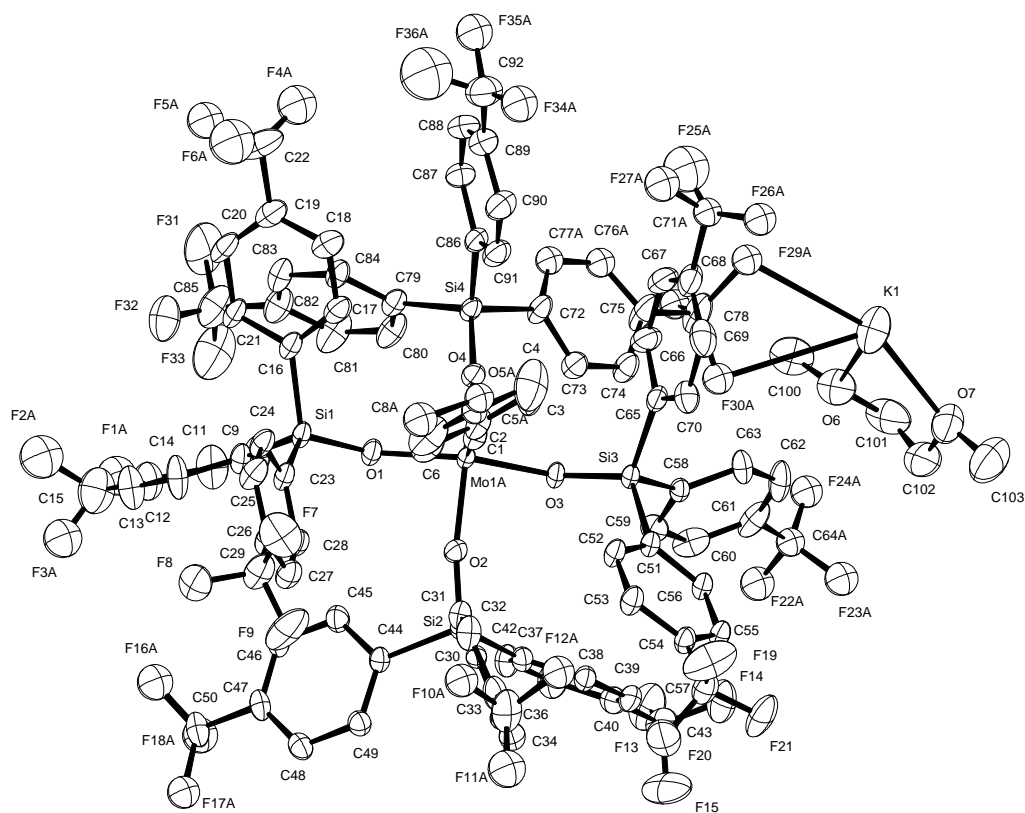


Summenformel	$C_{91}H_{89}KMoO_{16}Si_4$	
Farbe	rosa	
Molmasse	$1686.92 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 18.758(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 19.886(2) \text{ \AA}$	$\beta = 110.734(3)^\circ$ .
	$c = 24.127(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$8417(2) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.331 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.329 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	3522 e	
Kristallgröße	$0.276 \times 0.056 \times 0.036 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.19 bis 26.73°.
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23$ , $-25 \leq k \leq 25$ , $-30 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe	177277
Unabhängige Reflexe	17889 [ $R_{\text{int}} = 0.0623$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12978
Vollständigkeit für $\theta = 26.73^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	1.00 und 0.86
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	17889 / 0 / 1008
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.080
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0608$ $wR^2 = 0.1519$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0949$ $wR^2 = 0.1919$
Restelektronendichte	1.197 und $-1.180 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 107



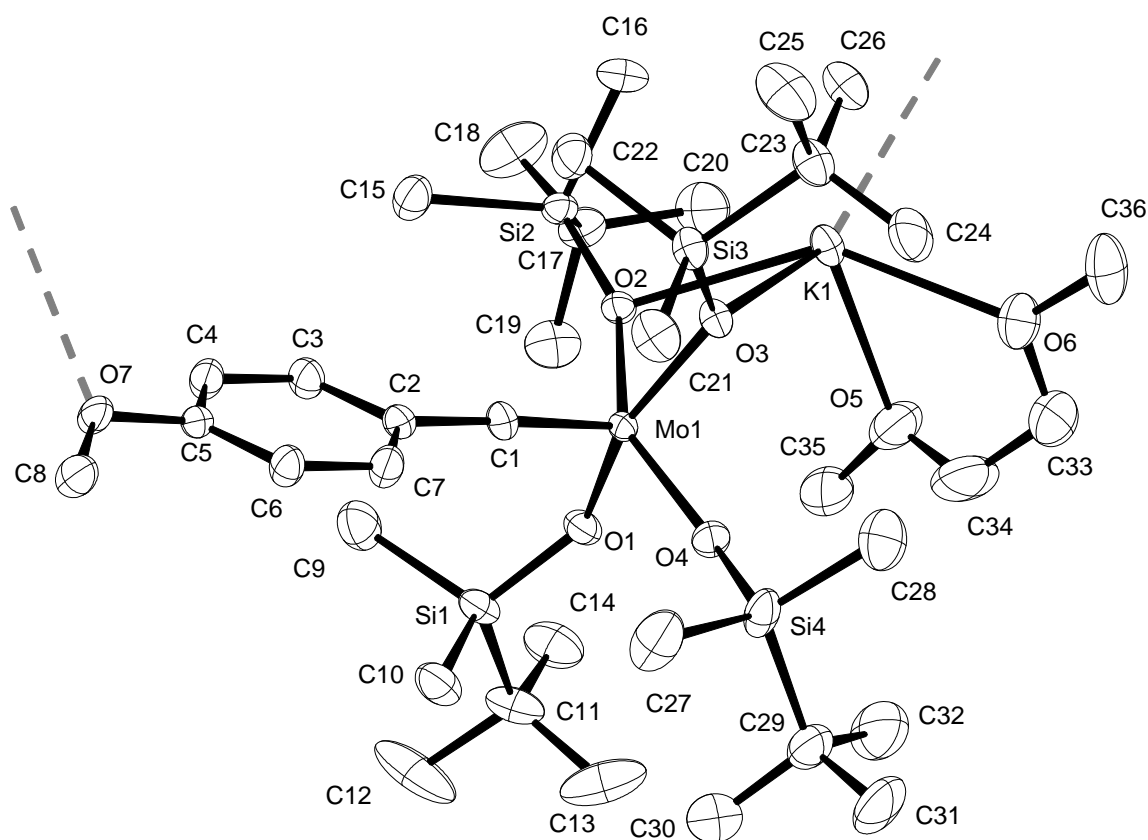
Summenformel	$C_{96}H_{65}F_{36}KMnO_7Si_4$	
Farbe	violett	
Molmasse	$2261.88 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ , (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 15.832(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 92.939(3)^\circ$ .
	$b = 16.204(3) \text{ \AA}$	$\beta = 104.477(3)^\circ$ .
	$c = 22.374(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 105.208(3)^\circ$ .
Volumen	$5320.9(16) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.412 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.320 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2276 e	
Kristallgröße	$0.253 \times 0.240 \times 0.170 \text{ mm}^3$	
$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	0.95 bis $36.98^\circ$ .	

---

Indexbereich	$-26 \leq h \leq 26, -24 \leq k \leq 27, -37 \leq l \leq 37$
Gemessene Reflexe	207026
Unabhängige Reflexe	51381 [ $R_{\text{int}} = 0.0455$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	34603
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.95 und 0.91
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	51381 / 0 / 1289
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.053
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0895 \quad wR^2 = 0.2628$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1208 \quad wR^2 = 0.2827$
Restelektronendichte	3.057 und $-1.538 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$



## Kristallographische Daten von 108

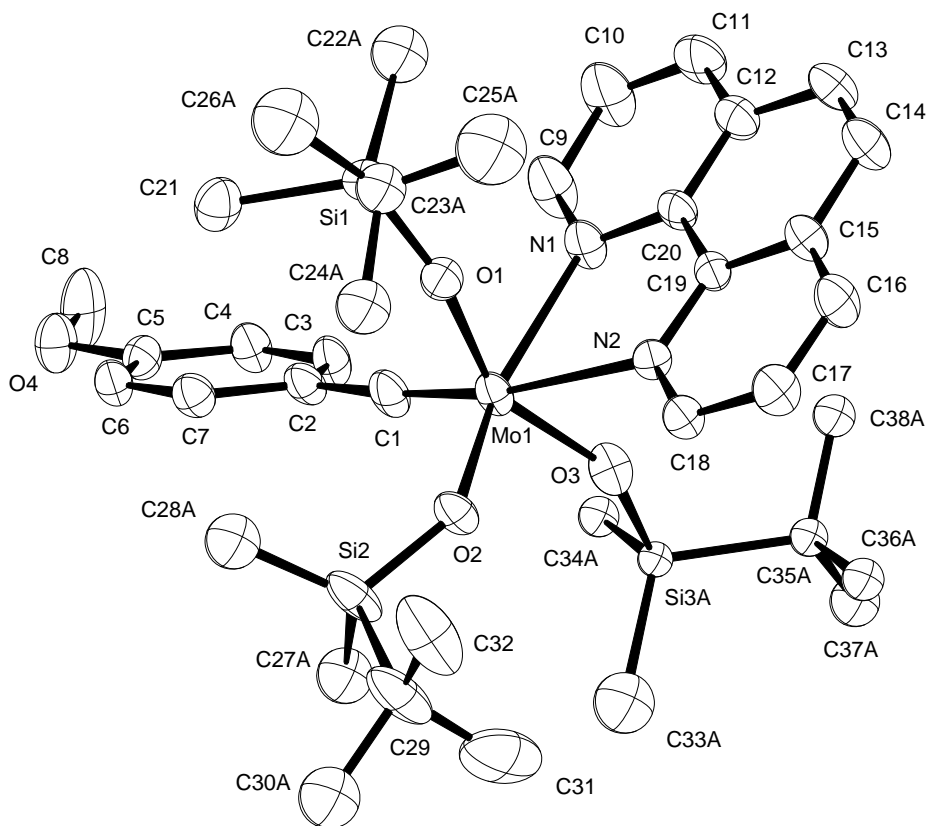


Summenformel	$C_{74}H_{153}K_2Mo_2O_{15}Si_8$	
Farbe	violett	
Molmasse	$1777.76 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 11.578(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 22.699(4) \text{ \AA}$	$\beta = 94.869(3)^\circ$ .
	$c = 19.300(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$5053.9(17) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.168 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.475 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1902 e	
Kristallgröße	$0.098 \times 0.090 \times 0.030 \text{ mm}^3$	
$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.39 bis $33.14^\circ$ .	

---

Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -34 \leq k \leq 34, -29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	162505
Unabhängige Reflexe	19267 [ $R_{\text{int}} = 0.0932$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	13098
Vollständigkeit für $\theta = 33.14^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.98 und 0.95
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	19267 / 1 / 476
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.061
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0492 \quad wR^2 = 0.1290$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0903 \quad wR^2 = 0.1512$
Restelektronendichte	1.755 und $-1.123 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 110

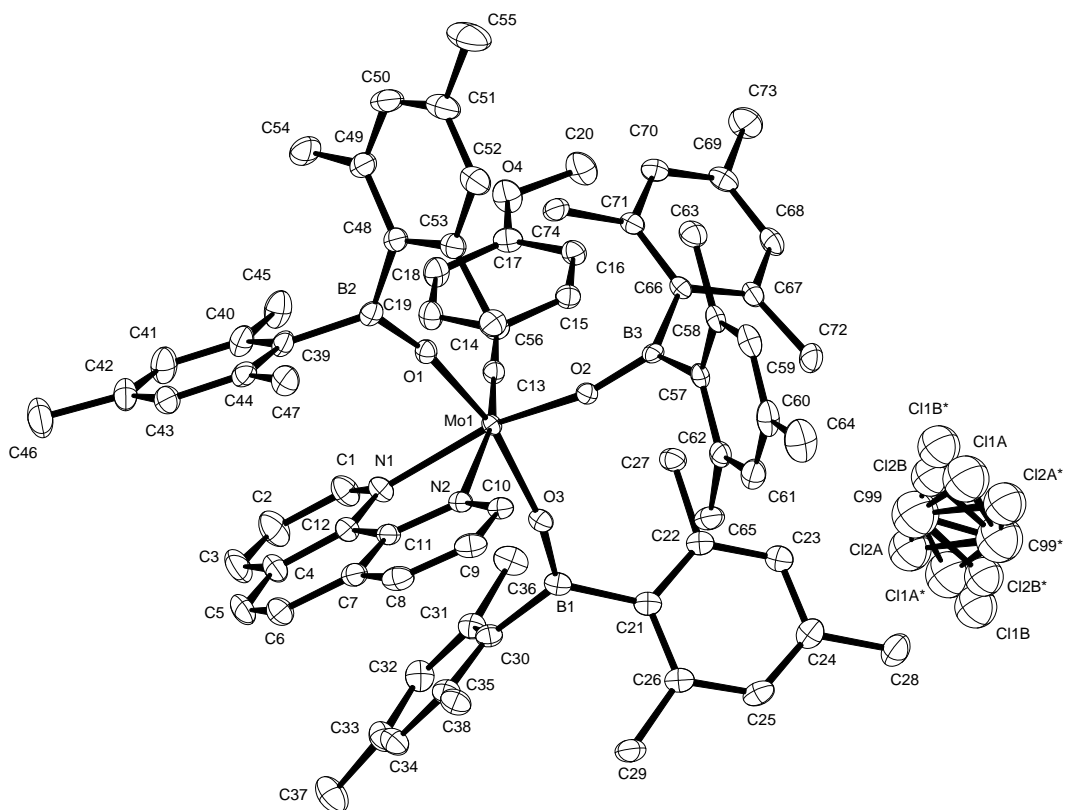


Summenformel	$C_{157}H_{249}Mo_4N_8O_{16}Si_{12}$	
Farbe	orange	
Molmasse	$3225.48 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ , (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 18.947(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 86.176(2)^\circ$ .
	$b = 21.570(4) \text{ \AA}$	$\beta = 87.925(2)^\circ$ .
	$c = 24.689(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 64.420(2)^\circ$ .
Volumen	$9080(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.180 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.404 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	3422 e	
Kristallgröße	$0.22 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.03 bis 27.50°.
Indexbereich	$-24 \leq h \leq 24$ , $-28 \leq k \leq 28$ , $-32 \leq l \leq 32$
Gemessene Reflexe	181012
Unabhängige Reflexe	41696 [ $R_{\text{int}} = 0.0457$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	31063
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.96 und 0.89
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	41696 / 1 / 1829
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.088
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0591$ $wR^2 = 0.1597$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0806$ $wR^2 = 0.1732$
Restelektronendichte	2.424 und -1.641 e · Å <sup>-3</sup>

## Kristallographische Daten von 111

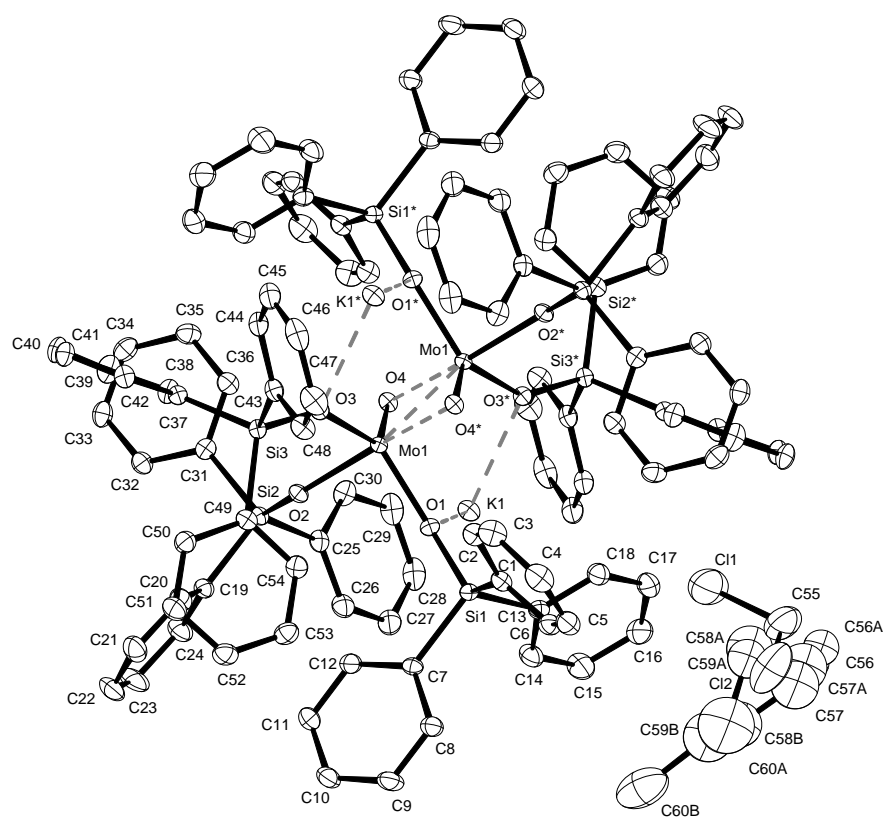


Summenformel	2 (C <sub>74</sub> H <sub>81</sub> B <sub>3</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Farbe	hell grün	
Molmasse	2464.48 g mol <sup>-1</sup>	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , (no. 2)	
Gitterkonstanten	a = 12.3450(16) Å	$\alpha$ = 96.490(2)°.
	b = 13.2599(17) Å	$\beta$ = 95.527(2)°.
	c = 22.427(3) Å	$\gamma$ = 116.334(2)°.
Volumen	3224.6(7) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.269 Mg m <sup>-3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.296 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1296 e	
Kristallgröße	0.199 x 0.136 x 0.026 mm <sup>3</sup>	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.74 bis 27.05°.
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 16, -28 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	71035
Unabhängige Reflexe	14039 [ $R_{\text{int}} = 0.0298$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12438
Vollständigkeit für $\theta = 27.05^\circ$	99.2 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.99 und 0.96
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	14039 / 0 / 796
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.024
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0309 \quad wR^2 = 0.0718$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0380 \quad wR^2 = 0.0755$
Restelektronendichte	1.066 und $-0.795 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 112a



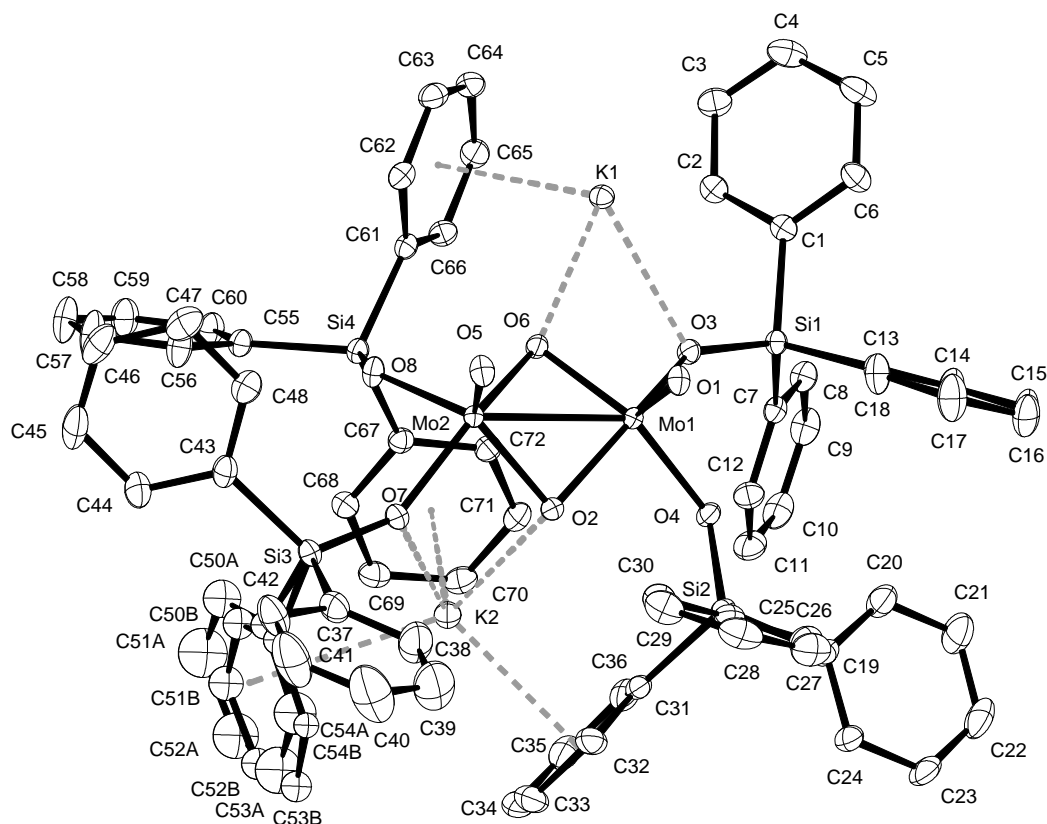
Summenformel	$C_{120}H_{118}Cl_4K_2Mo_2O_8Si_6$	
Farbe	rot	
Molmasse	$2268.56 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Trklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ , (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 13.667(3) \text{ Å}$	$\alpha = 73.746(4)^\circ$
	$b = 14.741(4) \text{ Å}$	$\beta = 67.738(4)^\circ$
	$c = 16.249(4) \text{ Å}$	$\gamma = 67.110(4)^\circ$
Volumen	$2757.0(11) \text{ Å}^3$	
Z	1	
Berechnete Dichte	$1.366 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.522 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1176 e	
Kristallgröße	$0.16 \times 0.05 \times 0.01 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.37 bis 34.02°.
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21, -23 \leq k \leq 23, -25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	93784
Unabhängige Reflexe	22279 [ $R_{\text{int}} = 0.1024$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	14304
Vollständigkeit für $\theta = 34.02^\circ$	98.8 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	1.00 und 0.95
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	22279 / 0 / 643
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.037
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0526 \quad wR^2 = 0.1257$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1108 \quad wR^2 = 0.1498$
Restelektronendichte	1.974 und -1.841 e · Å <sup>-3</sup>



## Kristallographische Daten von 112b

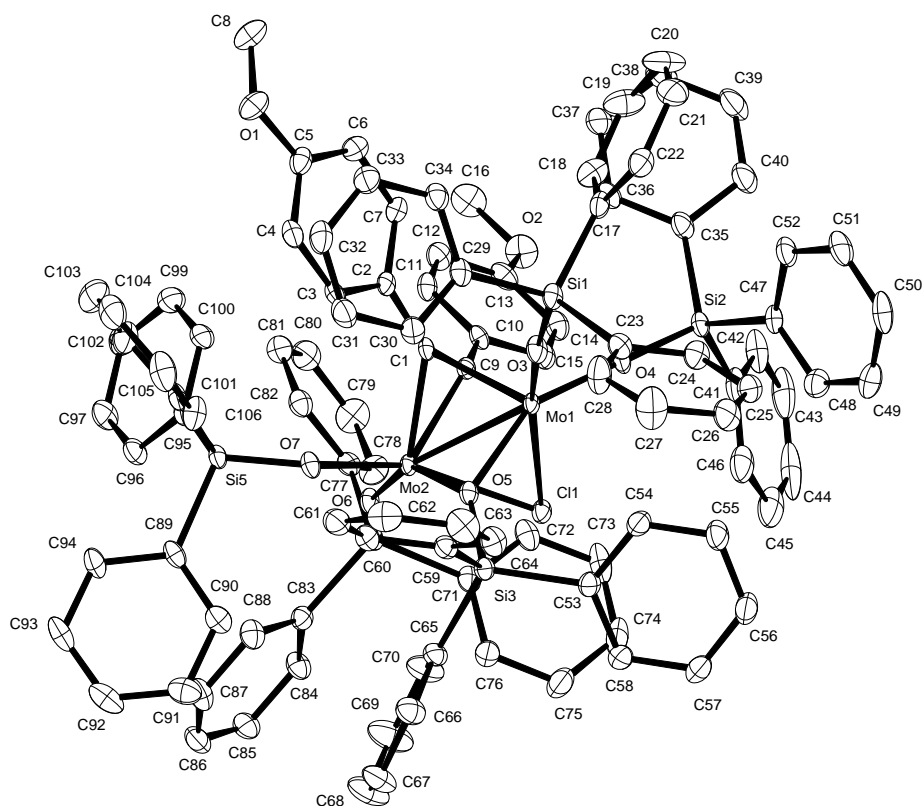


Summenformel	$C_{36}H_{30}KMoO_4Si_2$	
Farbe	orange	
Molmasse	$717.82 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ , (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 13.0912(16) \text{ Å}$	$\alpha = 98.903(5)^\circ$ .
	$b = 16.7534(10) \text{ Å}$	$\beta = 104.574(10)^\circ$ .
	$c = 17.7456(16) \text{ Å}$	$\gamma = 106.073(8)^\circ$ .
Volumen	$3512.5(6) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.357 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.596 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1468 e	
Kristallgröße	0.26 x 0.16 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.60 bis 36.02°.	

---

Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21, -27 \leq k \leq 27, -27 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	132181
Unabhängige Reflexe	33270 [ $R_{\text{int}} = 0.0344$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	26385
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.94 und 0.88
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	33270 / 0 / 788
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.048
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0370 \quad wR^2 = 0.0883$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0536 \quad wR^2 = 0.0942$
Restelektronendichte	1.552 und $-1.109 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 113

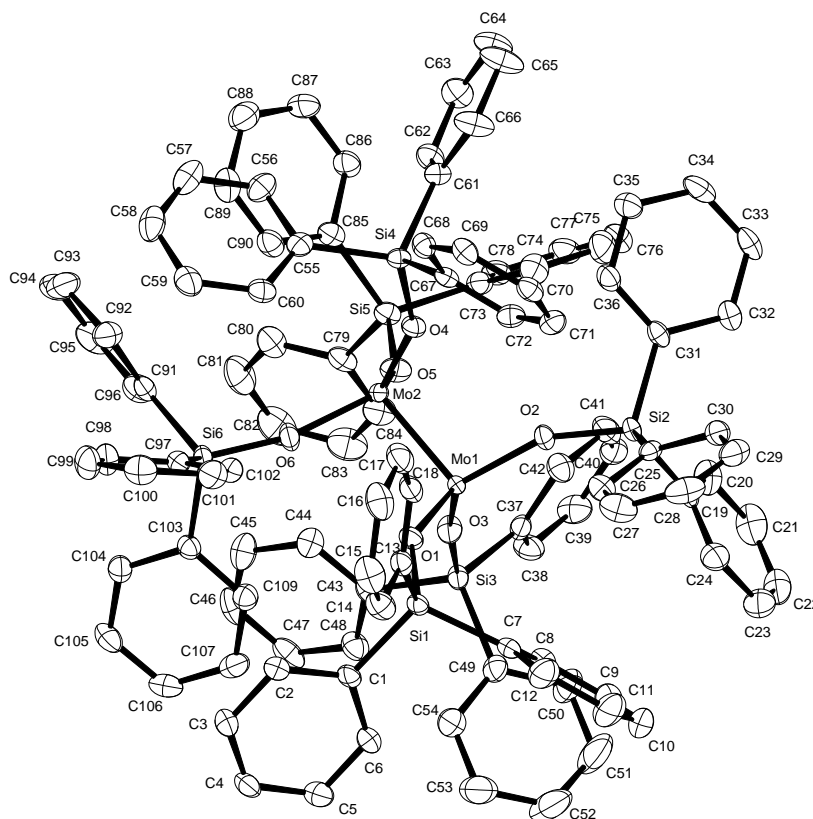


Summenformel	C <sub>106</sub> H <sub>89</sub> ClMo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Si <sub>5</sub>	
Farbe	grün	
Molmasse	1842.56 g mol <sup>-1</sup>	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$ , (no. 2)	
Gitterkonstanten	a = 15.2942(14) Å	$\alpha$ = 100.687(9)°.
	b = 16.0509(9) Å	$\beta$ = 90.009(9)°.
	c = 22.525(3) Å	$\gamma$ = 118.009(9)°.
Volumen	4773.0(8) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.282 Mg m <sup>-3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.408 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1904 e	
Kristallgröße	0.36 x 0.16 x 0.08 mm <sup>3</sup>	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.66 bis 32.58°.
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23, -24 \leq k \leq 24, -34 \leq l \leq 34$
Gemessene Reflexe	138402
Unabhängige Reflexe	34745 [ $R_{\text{int}} = 0.0903$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	23608
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.97 und 0.88
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	34745 / 0 / 1092
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.044
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0603 \quad wR^2 = 0.1342$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0996 \quad wR^2 = 0.1476$
Restelektronendichte	1.048 und $-2.385 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 114

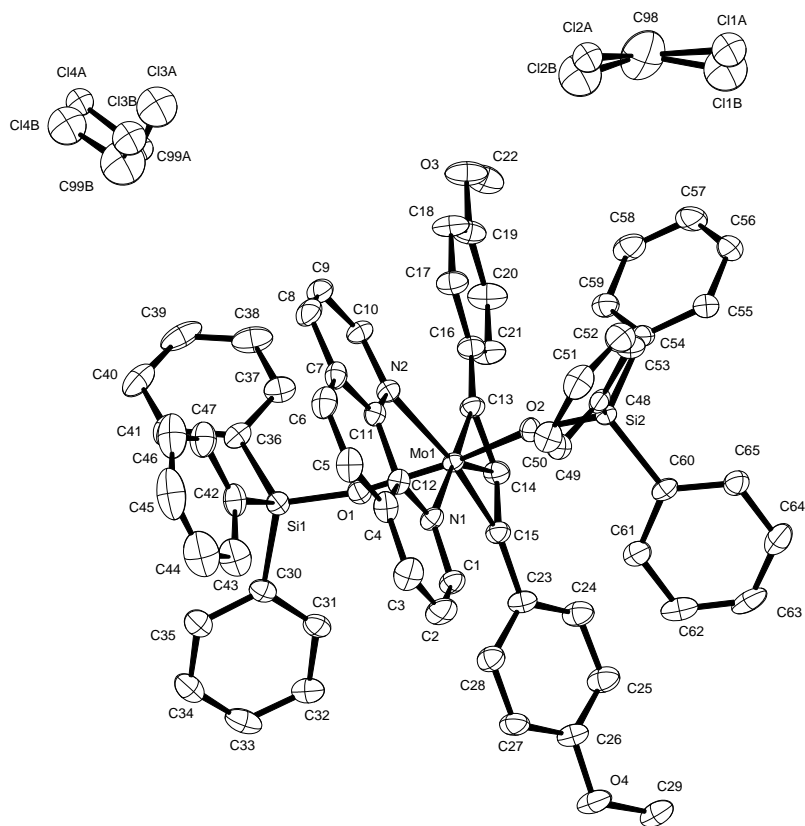


Summenformel	$C_{216}H_{180}Mo_4O_{12}Si_{12}$	
Farbe	rot	
Molmasse	$3688.44 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	$P4_2/n$ , (no. 86)	
Gitterkonstanten	$a = 37.519(7) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 37.519(7) \text{ Å}$	$\beta = 90^\circ$ .
	$c = 14.448(3) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$20338(6) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.205 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.368 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	7632 e	
Kristallgröße	$0.12 \times 0.09 \times 0.09 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.08 bis 26.55°.
Indexbereich	$-47 \leq h \leq 47, -47 \leq k \leq 47, -18 \leq l \leq 18$
Gemessene Reflexe	377669
Unabhängige Reflexe	21175 [ $R_{\text{int}} = 0.0698$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	18833
Vollständigkeit für $\theta = 26.55^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.98 und 0.97
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	21175 / 0 / 1099
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.129
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0389 \quad wR^2 = 0.0856$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0485 \quad wR^2 = 0.0894$
Restelektronendichte	0.512 und $-0.407 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 115



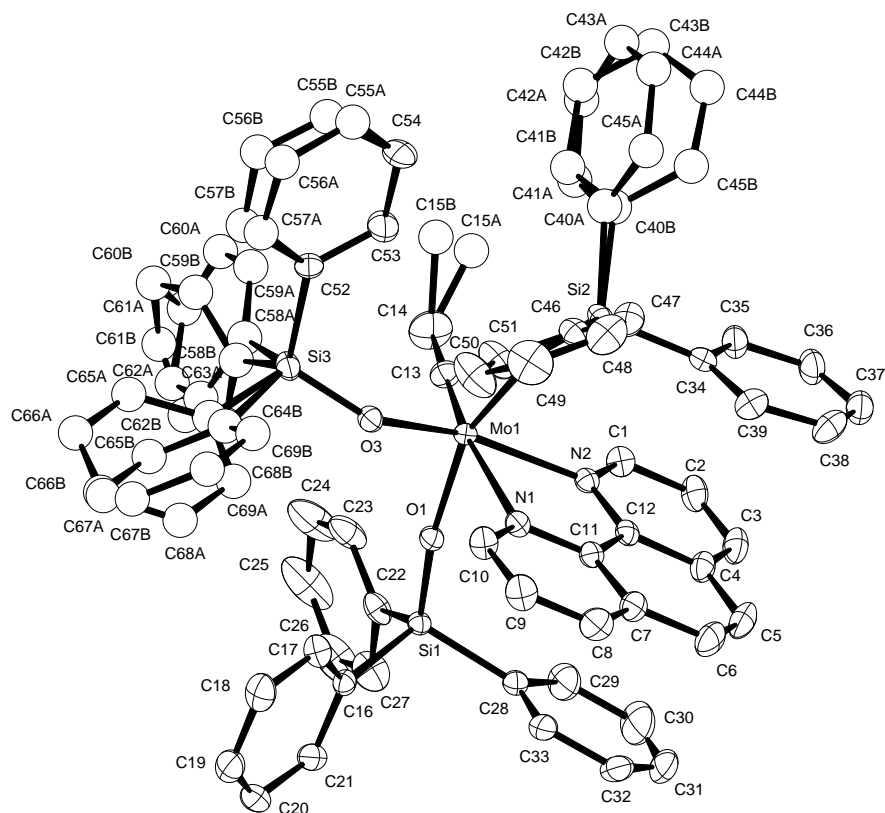
Summenformel	$2 \cdot C_{65}H_{52}MoN_2O_4Si_2 \cdot 3 CH_2Cl_2$	
Farbe	braun	
Molmasse	$2409.20 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 13.6231(18) \text{ Å}$	$\alpha = 82.231(8)^\circ$ .
	$b = 13.8455(15) \text{ Å}$	$\beta = 80.460(9)^\circ$ .
	$c = 16.9715(13) \text{ Å}$	$\gamma = 70.091(11)^\circ$ .
Volumen	$2957.5(6) \text{ Å}^3$	
Z	1	
Berechnete Dichte	$1.353 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.448 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1242 e	
Kristallgröße	$0.30 \times 0.105 \times 0.072 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.74 bis 27.50°.
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	42554
Unabhängige Reflexe	13542 [ $R_{\text{int}} = 0.0650$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10476
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.6 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.98 und 0.93
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	13542 / 0 / 718
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.043
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0737 \quad wR^2 = 0.1902$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0982 \quad wR^2 = 0.2137$
Restelektronendichte	2.415 und $-1.574 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$



## Kristallographische Daten von 123

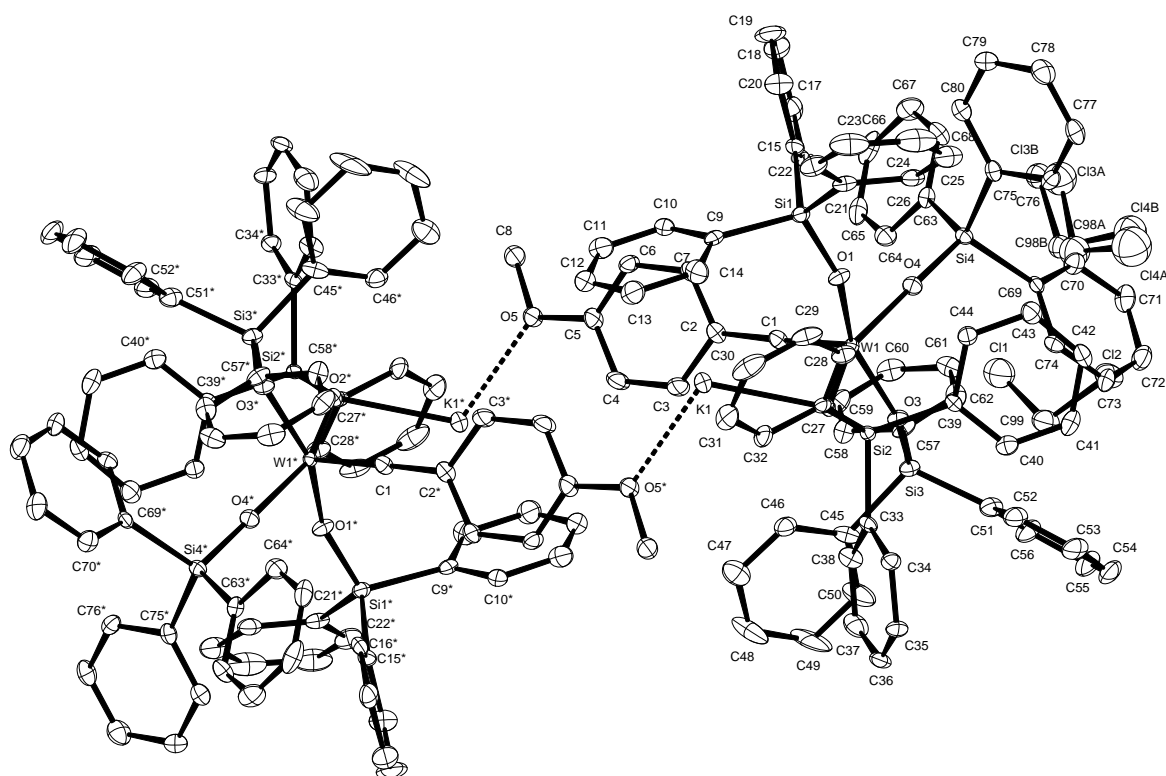


Summenformel	$C_{69}H_{58}MoN_2O_3Si_3$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$1143.38 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 15.0001(11) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 17.3936(12) \text{ Å}$	$\beta = 93.729(6)^\circ$ .
	$c = 22.2107(18) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$5782.6(7) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.313 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.339 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2376 e	
Kristallgröße	$0.20 \times 0.16 \times 0.12 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.63 bis 33.08°.
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 23$ , $-26 \leq k \leq 26$ , $-34 \leq l \leq 34$
Gemessene Reflexe	115006
Unabhängige Reflexe	21873 [ $R_{\text{int}} = 0.0783$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	14454
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.96 und 0.95
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	21873 / 0 / 687
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.034
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0589$ $wR^2 = 0.1063$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1097$ $wR^2 = 0.1247$
Restelektronendichte	1.279 und $-0.884 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

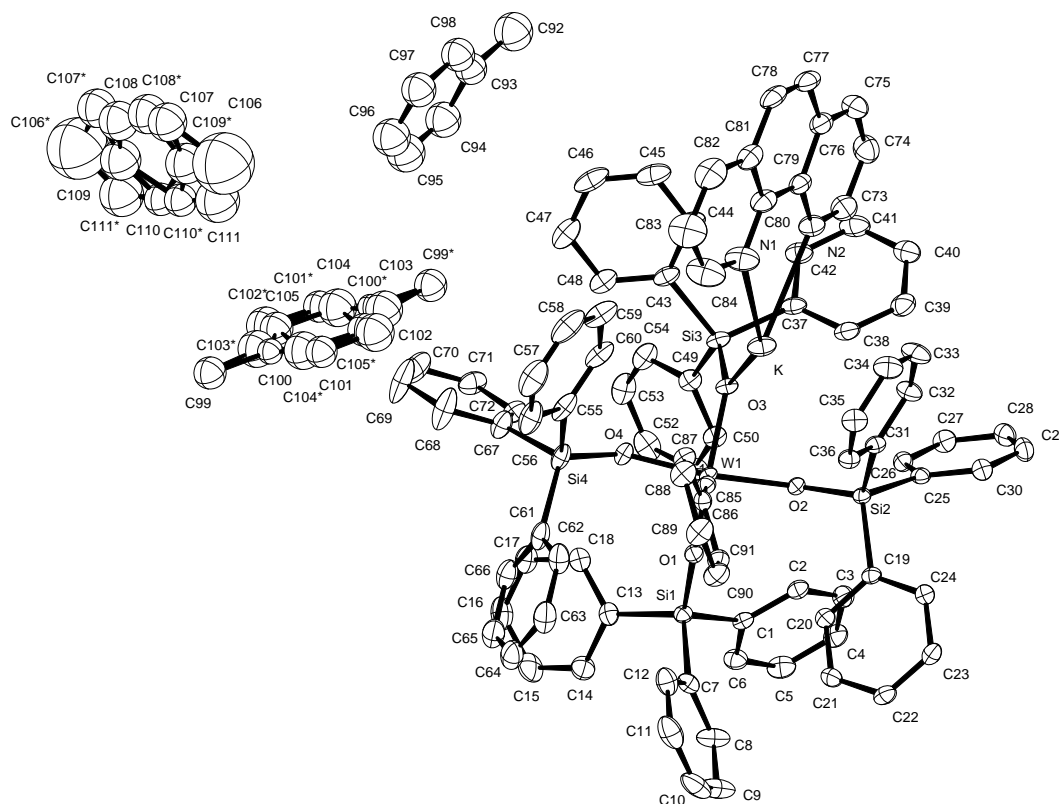
## Kristallographische Daten von 187b



Summenformel	$C_{164}H_{142}Cl_8K_2O_{10}Si_8W_2$	
Farbe	orange	
Molmasse	$3226.99 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 13.6369(15) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 20.0740(18) \text{ Å}$	$\beta = 99.771(10)^\circ$ .
	$c = 27.376(2) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$7385.3(12) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.451 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$1.882 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	3280 e	
Kristallgröße	$0.25 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}^3$	

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.70 bis 27.50°.
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 16, -26 \leq k \leq 26, -29 \leq l \leq 35$
Gemessene Reflexe	65707
Unabhängige Reflexe	16948 [ $R_{\text{int}} = 0.0381$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	15249
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.88 und 0.72
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	16948 / 0 / 872
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.308
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0671 \quad wR^2 = 0.1676$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0742 \quad wR^2 = 0.1707$
Restelektronendichte	4.536 und $-3.172 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 189a

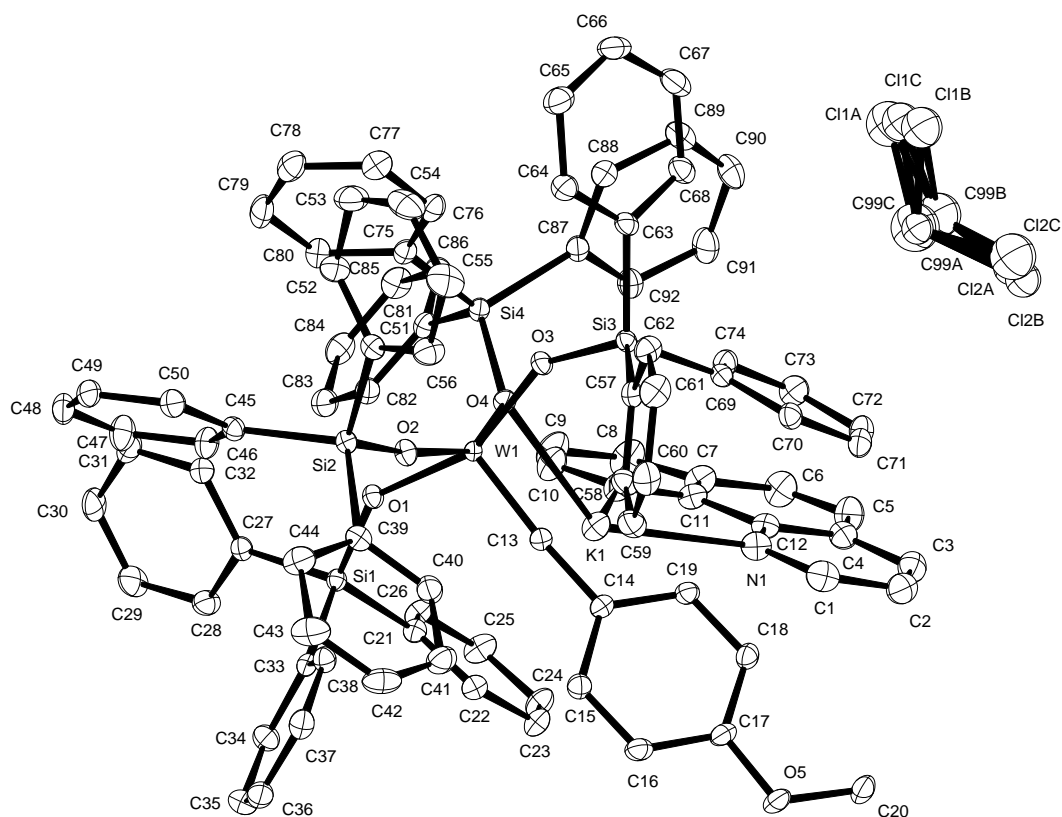


Empirical formula	$C_{210}H_{168}K_2N_4O_8Si_8W_2$
Farbe	rot
Molmasse	$3546.10 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	100 K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ , (no. 15)
Gitterkonstanten	$a = 52.109(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.0^\circ$ $b = 14.7343(13) \text{ \AA}$ $\beta = 118.315(2)^\circ$ $c = 25.228(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.0^\circ$
Volumen	$17052(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	$1.381 \text{ Mg m}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$1.516 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	7272 e
Kristallgröße	$0.034 \times 0.034 \times 0.010 \text{ mm}^3$

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	5.12 bis 28.58°.
Indexbereich	$-69 \leq h \leq 69, -19 \leq k \leq 19, -33 \leq l \leq 33$
Gemessene Reflexe	266743
Unabhängige Reflexe	21016 [ $R_{\text{int}} = 0.0555$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	17798
Vollständigkeit für $\theta = 28.58^\circ$	96.5 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.99 und 0.95
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	21016 / 0 / 1010
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.063
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0288 \quad wR^2 = 0.0656$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0406 \quad wR^2 = 0.0723$
Restelektronendichte	1.289 und $-0.947 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 189b

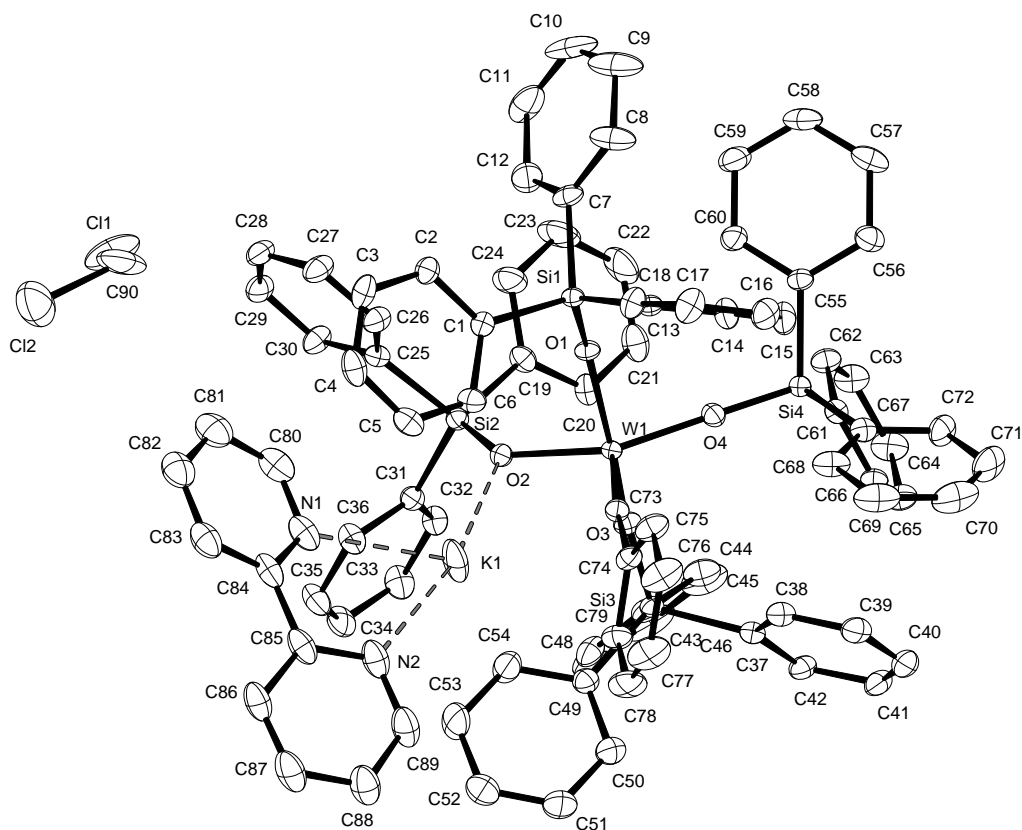


Summenformel	$C_{93}H_{77}Cl_2KN_2O_5Si_4W$	
Farbe	rot	
Molmasse	$1708.78 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 16.348(2) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 25.430(3) \text{ Å}$	$\beta = 92.892(2)^\circ$ .
	$c = 19.302(3) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$8014.4(18) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.416 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$1.675 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	3488 e	
Kristallgröße	$0.27 \times 0.15 \times 0.05 \text{ mm}^3$	

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.48 bis 30.51°.
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23, -36 \leq k \leq 36, -27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	227218
Unabhängige Reflexe	24478 [ $R_{\text{int}} = 0.0406$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	21038
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.93 und 0.70
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	24478 / 0 / 983
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.019
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0233 \quad wR^2 = 0.0511$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0323 \quad wR^2 = 0.0549$
Restelektronendichte	1.209 und $-1.334 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$



## Kristallographische Daten von 190a

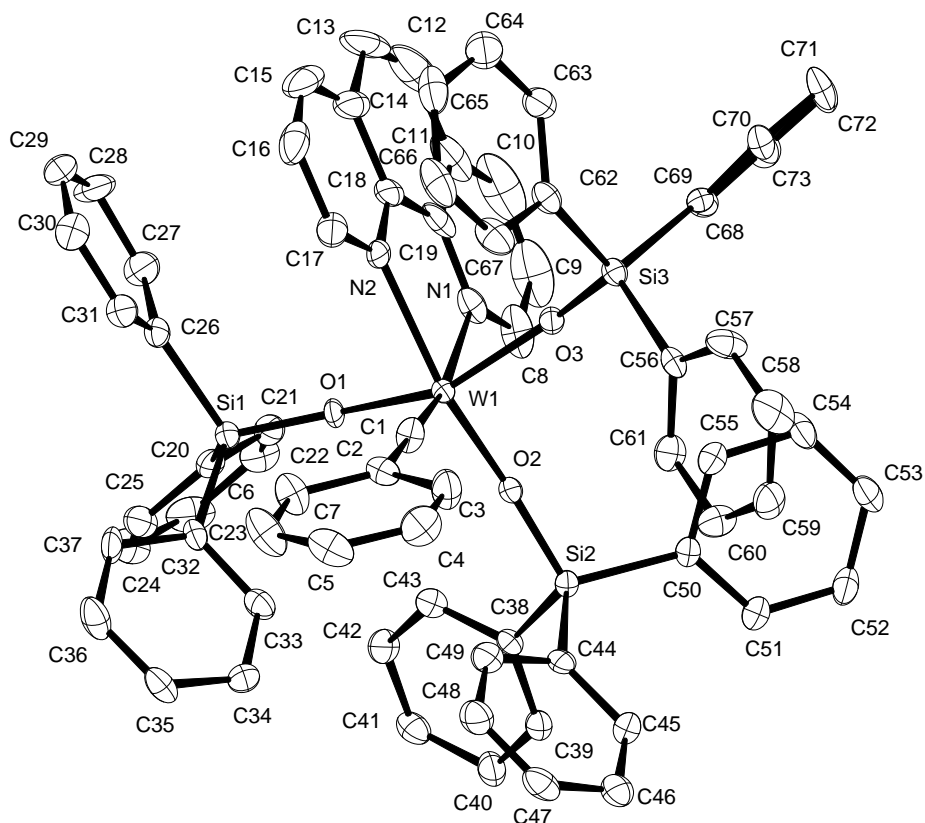


Summenformel	$C_{89.50}H_{74}ClKN_2O_4Si_4W$	
Farbe	orange	
Molmasse	$1612.27 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_1 2_1 2_1$ , (no. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 13.918(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 20.369(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$ .
	$c = 27.807(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$7883(2) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.358 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$1.665 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	3292 e	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.28 \times 0.27 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.64 bis 35.11°.
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 22, -32 \leq k \leq 32, -44 \leq l \leq 44$
Gemessene Reflexe	197340
Unabhängige Reflexe	34495 [ $R_{\text{int}} = 0.0499$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	30340
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.70 und 0.57
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	34495 / 0 / 937
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.167
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0367 \quad wR^2 = 0.0797$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0520 \quad wR^2 = 0.0895$
Absoluter Strukturparameter	-0.020(3)
Restelektronendichte	2.696 und $-1.950 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 191

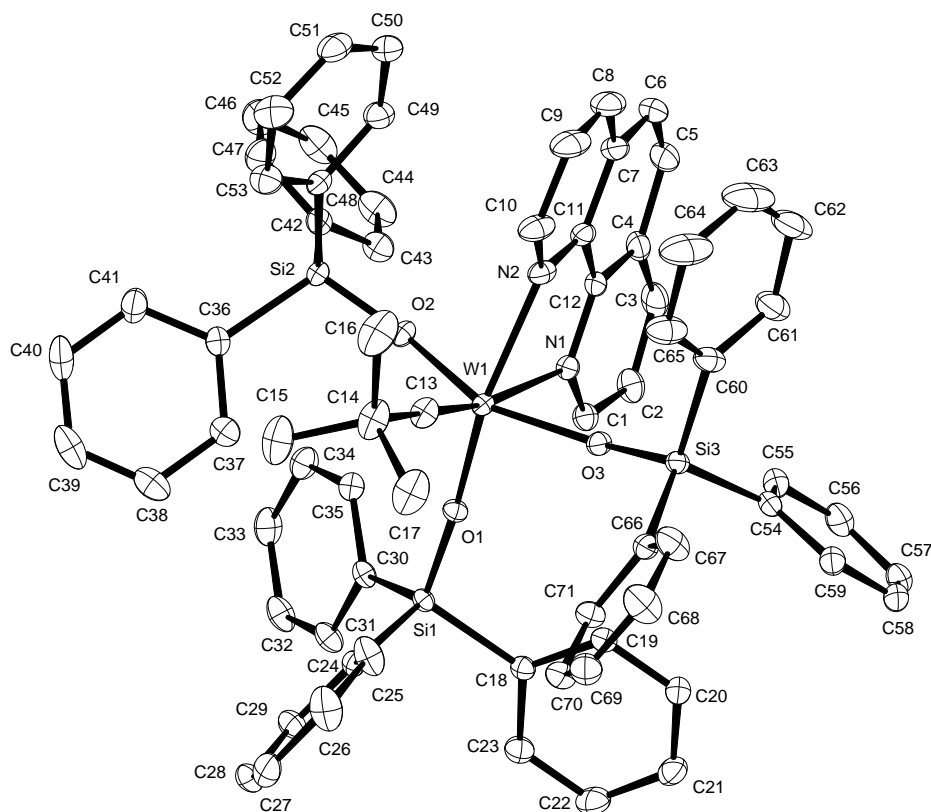


Summenformel	$C_{73}H_{58}N_2O_3Si_3W$	
Farbe	orange	
Molmasse	$1279.33 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 18.510(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 19.617(4) \text{ \AA}$	$\beta = 102.335(9)^\circ$ .
	$c = 16.675(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$5915.0(16) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.437 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$2.065 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2600 e	
Kristallgröße	$0.15 \times 0.14 \times 0.02 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.71 bis 30.12°.
Indexbereich	$-26 \leq h \leq 26, -27 \leq k \leq 27, -23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	77485
Unabhängige Reflexe	17394 [ $R_{\text{int}} = 0.1198$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10104
Vollständigkeit für $\theta = 30.12^\circ$	99.6 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.96 und 0.75
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	17394 / 0 / 739
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.000
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0501 \quad wR^2 = 0.1054$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1115 \quad wR^2 = 0.1300$
Restelektronendichte	1.738 und -2.828 e · Å <sup>-3</sup>

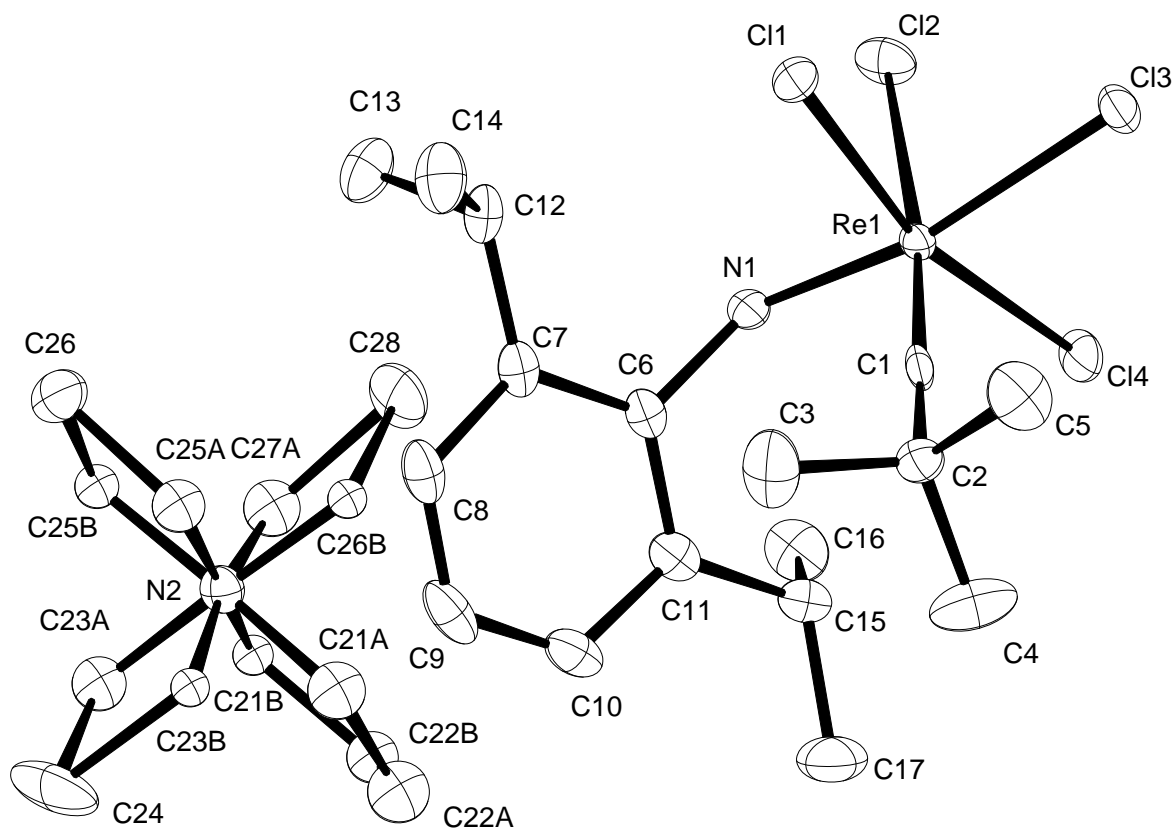
## Kristallographische Daten von 194



Summenformel	$C_{71}H_{62}N_2O_3Si_3W$	
Farbe	orange	
Molmasse	$1259.35 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 18.0841(14) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 19.4530(12) \text{ Å}$	$\beta = 102.996(7)^\circ$ .
	$c = 17.1683(10) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$5884.9(7) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.421 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$2.075 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2568 e	
Kristallgröße	$0.30 \times 0.26 \times 0.09 \text{ mm}^3$	

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.65 bis 33.06°.
Indexbereich	$-27 \leq h \leq 27, -29 \leq k \leq 29, -26 \leq l \leq 26$
Gemessene Reflexe	156888
Unabhängige Reflexe	22252 [ $R_{\text{int}} = 0.0291$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	19212
Vollständigkeit für $\theta = 30.12^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.84 und 0.59
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	22252 / 0 / 725
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.076
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0216 \quad wR^2 = 0.0449$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0302 \quad wR^2 = 0.0487$
Extinktionskoeffizient	0.00013(3)
Restelektronendichte	1.190 und $-1.240 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 203

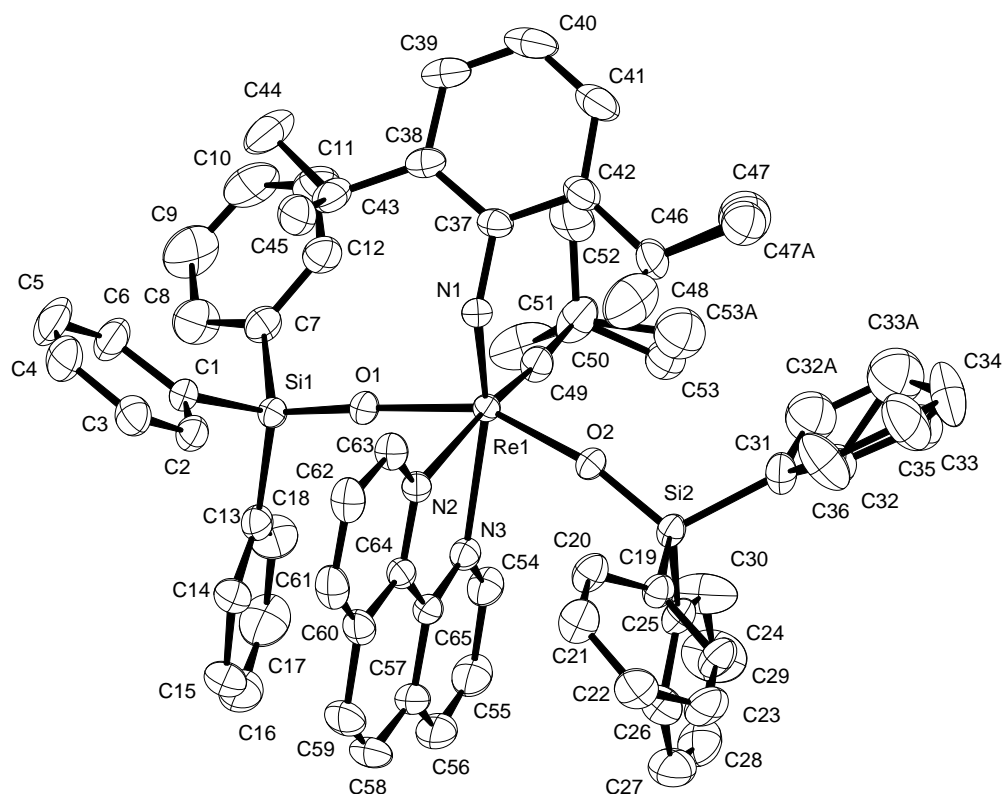


Summenformel	$C_{25}H_{47}Cl_4N_2Re$	
Farbe	rot	
Molmasse	$703.65 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P 2_12_12_1$ , (no. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 10.1889(9) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 10.3341(9) \text{ Å}$	$\beta = 90^\circ$ .
	$c = 28.833(3) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$3035.9(5) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.540 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$11.171 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1416 e	
Kristallgröße	$0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$	

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	3.07 bis 62.43°.
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -11 \leq k \leq 11, -33 \leq l \leq 33$
Gemessene Reflexe	66533
Unabhängige Reflexe	4817 [ $R_{\text{int}} = 0.0542$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4769
Vollständigkeit für $\theta = 62.43^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.75 und 0.34
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	4817 / 0 / 297
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.068
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0157 \quad wR^2 = 0.0378$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0159 \quad wR^2 = 0.0379$
Absoluter Strukturparameter	-0.019(7)
Restelektronendichte	0.544 und -0.579 e · Å <sup>-3</sup>



## Kristallographische Daten von 205

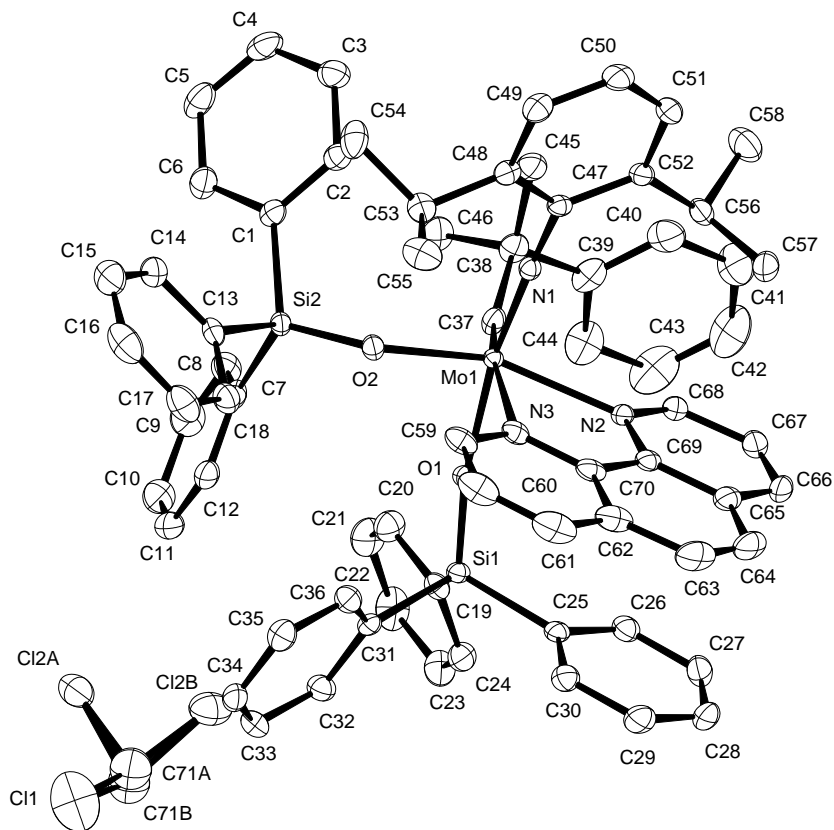


Summenformel	$C_{65}H_{64}N_3O_2ReSi_2$	
Farbe	braun	
Molmasse	$1161.57 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 14.0566(10) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 14.9794(11) \text{ Å}$	$\beta = 97.313(2)^\circ$ .
	$c = 26.431(2) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$5520.0(7) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.398 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$2.292 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2376 e	
Kristallgröße	$0.25 \times 0.23 \times 0.10 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.55 bis 35.27°.
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 22$ , $-24 \leq k \leq 24$ , $-42 \leq l \leq 42$
Gemessene Reflexe	382891
Unabhängige Reflexe	24666 [ $R_{\text{int}} = 0.0372$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	22094
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.85 und 0.66
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	24666 / 0 / 663
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.101
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0234$ $wR^2 = 0.0532$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0293$ $wR^2 = 0.0561$
Restelektronendichte	1.266 und $-0.731 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 211

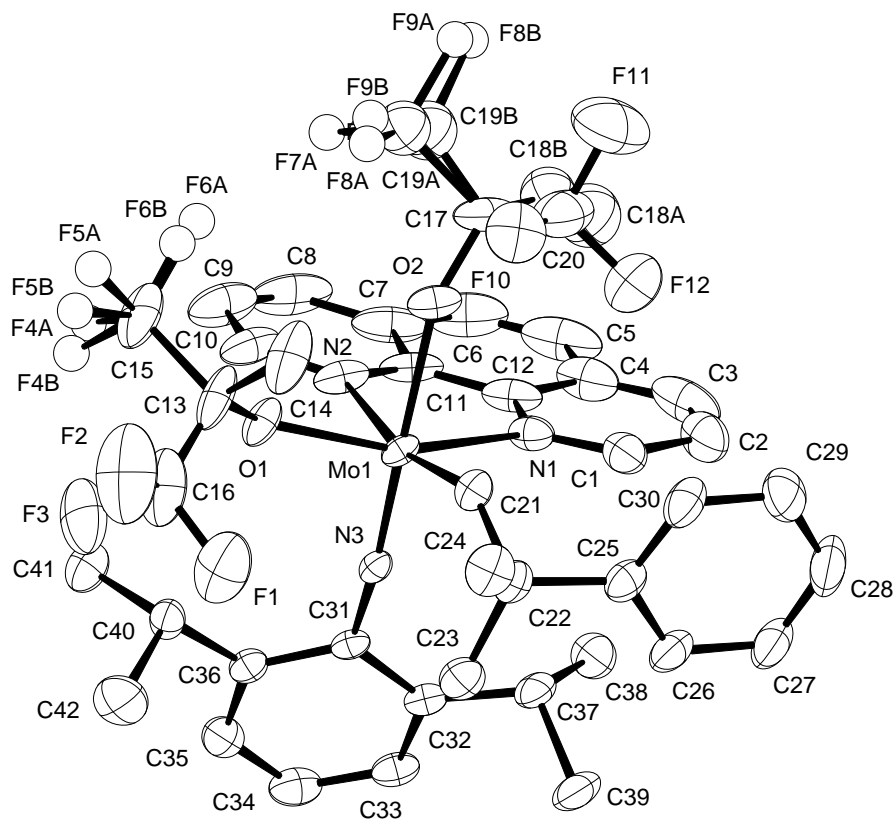


Summenformel	$C_{71}H_{68}Cl_2MoN_3O_2Si_2$	
Farbe	orange	
Molmasse	$1218.30 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$1.54178 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ , (no. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 12.6653(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 93.201(2)^\circ$ .
	$b = 13.5856(6) \text{ \AA}$	$\beta = 98.928(2)^\circ$ .
	$c = 18.3915(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 92.996(2)^\circ$ .
Volumen	$3115.4(3) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.299 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$3.247 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1270 e	
Kristallgröße	$0.574 \times 0.197 \times 0.070 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.44 bis 67.06°.
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 16, -21 \leq l \leq 21$
Gemessene Reflexe	136466
Unabhängige Reflexe	10740 [ $R_{\text{int}} = 0.0419$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10505
Vollständigkeit für $\theta = 67.06^\circ$	96.6 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.85729 und 0.34702
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	10740 / 6 / 744
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.032
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0308 \quad wR^2 = 0.0775$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0313 \quad wR^2 = 0.0778$
Restelektronendichte	1.914 und $-1.015 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

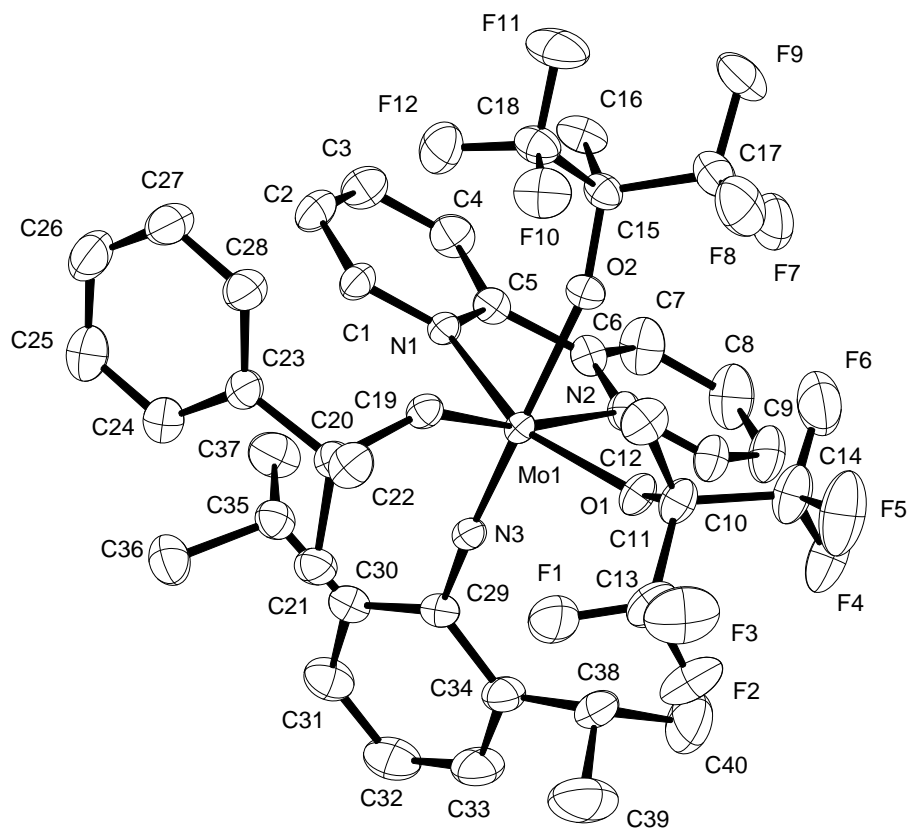
## Kristallographische Daten von 213



Summenformel	$C_{42}H_{43}F_{12}MoN_3O_2$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$950.03 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 15.9600(18) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 20.980(2) \text{ Å}$	$\beta = 113.699(2)^\circ$ .
	$c = 17.107(2) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$5244.9(10) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.203 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.336 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1934 e	
Kristallgröße	$0.30 \times 0.06 \times 0.05 \text{ mm}^3$	

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.39 bis 27.50°.
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20, -27 \leq k \leq 27, -22 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	121089
Unabhängige Reflexe	12041 [ $R_{\text{int}} = 0.0871$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9182
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.99 und 0.94
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	12041 / 1 / 542
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.064
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0659 \quad wR^2 = 0.1807$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0868 \quad wR^2 = 0.1918$
Restelektronendichte	2.296 und $-1.204 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 214a



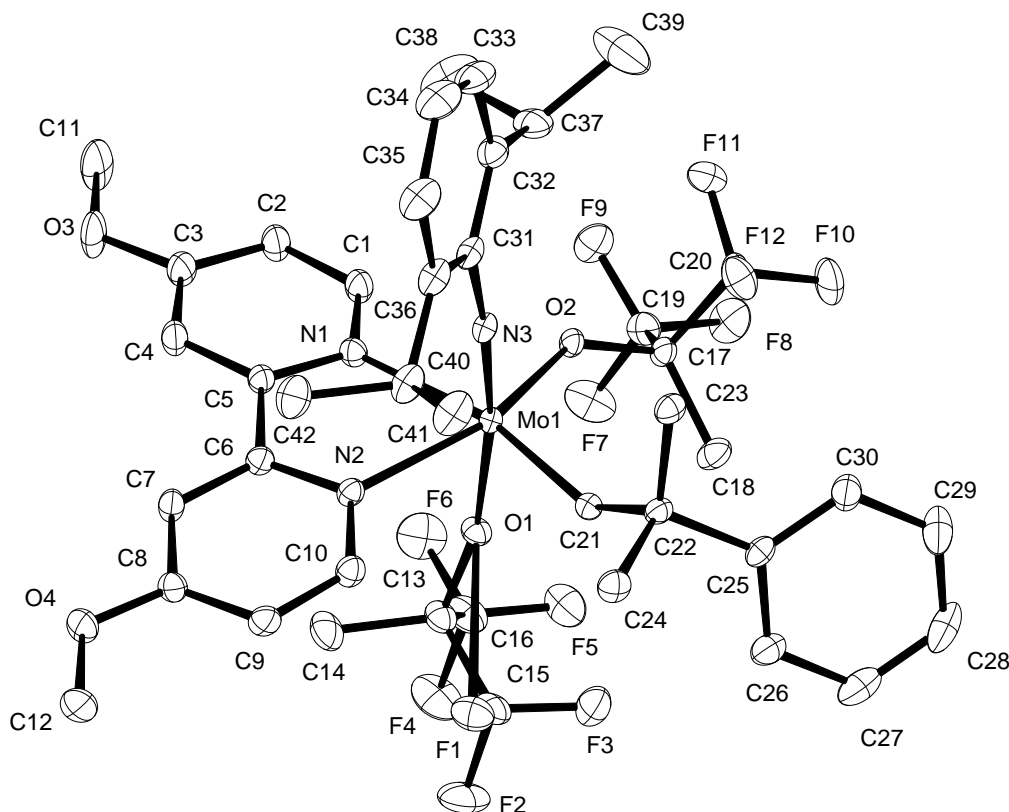
Summenformel	$C_{40}H_{43}F_{12}MoN_3O_2$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$921.71 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	200 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 19.076(3) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 11.8379(16) \text{ Å}$	$\beta = 107.215(2)^\circ$ .
	$c = 18.676(2) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$4028.5(9) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.520 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.420 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1880 e	
Kristallgröße	$0.16 \times 0.11 \times 0.05 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.12 bis 34.98°.
Indexbereich	$-30 \leq h \leq 30, -19 \leq k \leq 19, -29 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	147492
Unabhängige Reflexe	17661 [ $R_{\text{int}} = 0.0535$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	13494
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.98 und 0.95
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	17661 / 0 / 531
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.017
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0323 \quad wR^2 = 0.0728$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0516 \quad wR^2 = 0.0811$
Restelektronendichte	0.616 und $-0.436 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$



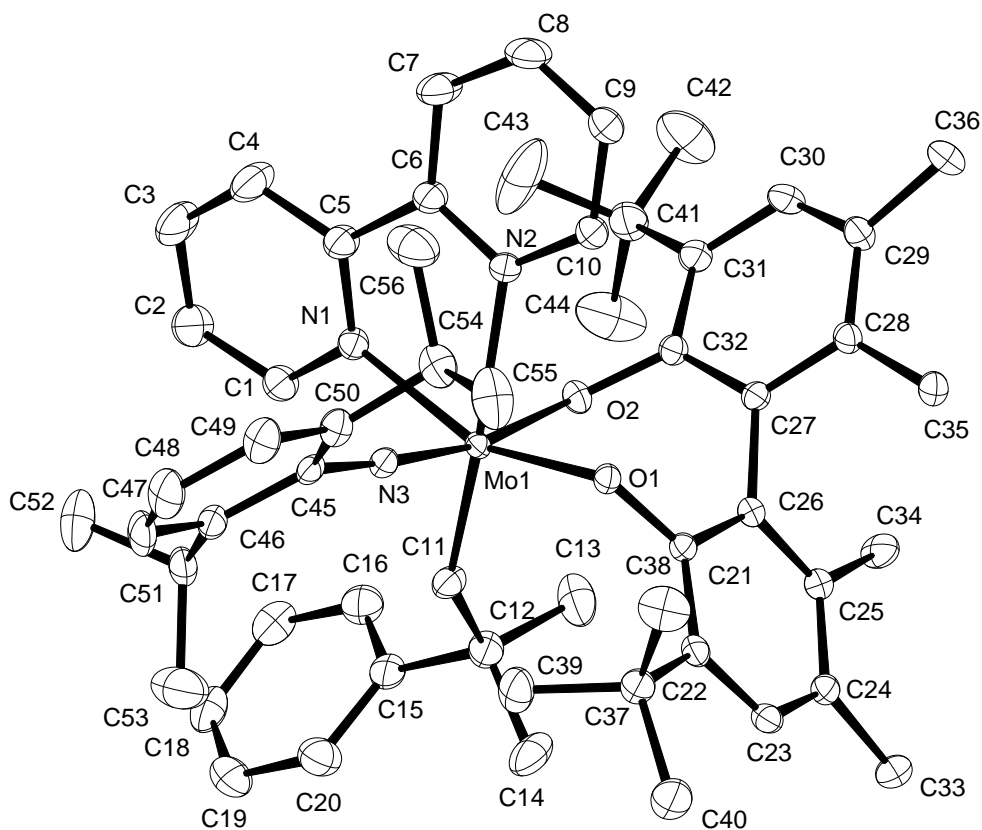
## Kristallographische Daten von 214b



Summenformel	$C_{42}H_{47}F_{12}MoN_3O_4$	
Farbe	gelb	
Molmasse	$981.77 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$ , (no. 14)	
Gitterkonstanten	$a = 10.5028(14) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 37.938(4) \text{ Å}$	$\beta = 108.066(10)^\circ$ .
	$c = 11.6256(16) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$4403.9(10) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.481 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.392 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2008 e	
Kristallgröße	$0.27 \times 0.14 \times 0.05 \text{ mm}^3$	

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	2.60 bis 33.08°.
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -58 \leq k \leq 58, -17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	118840
Unabhängige Reflexe	16675 [ $R_{\text{int}} = 0.1083$ ]
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10963
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.98 und 0.91
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	16675 / 0 / 569
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.033
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0514 \quad wR^2 = 0.0893$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1046 \quad wR^2 = 0.1049$
Restelektronendichte	1.096 und $-1.338 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

## Kristallographische Daten von 216



Summenformel	$C_{56}H_{68}MoN_3O_2$	
Farbe	rot	
Molmasse	$911.07 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_1 2_1 2_1$ , (no. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 11.4082(18) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$B = 20.693(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$ .
	$C = 20.967(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$4949.6(13) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.223 \text{ Mg m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	$0.308 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1932 e	
Kristallgröße	$0.20 \times 0.06 \times 0.03 \text{ mm}^3$	

---

$\theta$ -Grenzen für Datensammlung	1.38 bis 28.42°.
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 14, -27 \leq k \leq 27, -28 \leq l \leq 28$
Gemessene Reflexe	111266
Unabhängige Reflexe	12443 [ $R_{\text{int}} = 0.0621$ ]
eflex emit $I > 2\sigma(I)$	11577
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	100.0 %
Absorptionskorrektur	Gaussian
Max. und min. Transmission	0.99 und 0.94
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf $F^2$
Daten / Einschränkungen / Parameter	12443 / 0 / 575
Goodness-of-fit auf $F^2$	1.028
$I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0274 \quad wR^2 = 0.0666$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0324 \quad wR^2 = 0.0742$
Absoluter Strukturparameter	-0.010(17)
Restelektronendichte	0.498 und $-0.347 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
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
Äquiv.	Äquivalent
Ar	Aryl
ATR	Attenuated Total Reflectance
Aufl.	Auflage
ber.	Berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
bispy	2,2'-Bispyrimidin
<i>br</i>	breit
Bu	Butyl
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bzw.	beziehungsweise
CI	Chemische Ionisation
$\text{cm}^{-1}$	1/Zentimeter
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DEAD	Diethylazadicarboxylat
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss ( <i>enantiomeric excess</i> )
EI	Elektronenstoß-Ionisation

---

ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	Und andere
eV	Elektronenvolt
Fmoc	9-Fluorenylmethyloxycarbonyl
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
ggf.	gegebenenfalls
h	Stunde
HMDS	Hexamethyldisilazan
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz, $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	skalare Kopplungskonstante
K	Kelvin
Kat.	Katalysator
konz.	Konzentriert
L	Ligand
Lit.	Literaturangabe
LM	Lösungsmittel
m	Multipllett
M	molar: $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute
MOM	Methoxymethyl
MS	Massenspektrometrie oder Molekularsieb
MTBE	<i>tert</i> -Butyl-methylether
<i>m/z</i>	Verhältnis Masse zu Ladung
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium

NMR	Kernresonanzspektroskopie
Okt	Oktyl
<i>p</i>	para
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
ppm	Teile pro Million ( <i>parts per million</i> )
Pr	Propyl
q	Quartett
quant.	Quantitativ
quint	Quintett
R	Rest
RCAM	Ringschließende Alkinmetathese
RCM	Ringschließende Alkenmetathese
rel.	Relativ
ROAMP	Ringöffnende Alkinmetathese Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
Sept.	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TBDMS (TBS)	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
Tf	Trifluormethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran-2-yl
TMS	Trimethylsilyl
Ts	Tosyl
vgl.	vergleiche

## 7 Literaturverzeichnis

- [<sup>1</sup>] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875-3886.
- [<sup>2</sup>] a) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858-9859; b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [<sup>3</sup>] a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29; b) A. Fürstner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043; c) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900-1923; d) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527; e) A. Deiters, S. F. Martin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199-2238; f) A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, *450*, 243-251.
- [<sup>4</sup>] Übersichtsartikel zur Alkin-Metathese: 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.
- [<sup>5</sup>] a) A. Fürstner, In *Handbook of Metathesis*; Grubbs, R. H., Ed.; Wiley- VCH: Weinheim, **2003**, *2*, 432; b) P. W. Davies, In *Handbook of Cyclization Reactions*; Ma, S., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2009**, *1*, 599.
- [<sup>6</sup>] F. Penella, R. L. Banks, G. C. Bailey, *Chem. Commun.* **1968**, 1548-1549.
- [<sup>7</sup>] Andere frühe heterogene Katalysatoren für Alkin-Metathese: a) A. Mortreux, M. Blanchard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 1641; b) J. A. Moulin, H. J. Reitsma, C. Boelhouwer, *J. Catal.* **1972**, *25*, 434-459; c) A. Mortreux, F. Petit, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 97-106.
- [<sup>8</sup>] A. Mortreux, M. Blanchard *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 786-787.
- [<sup>9</sup>] a) A. Mortreux, N. Dy, M. Blanchard, *J. Mol. Catal.* **1975**, *1*, 101-109; b) A. Mortreux, F. Petit M. Blanchard, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4967-4968; c) A. Bencheick, M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 93-101; d) A. Mortreux, J. C. Delgrange, M. Blanchard, B. Lubochinsky, *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 73-82.
- [<sup>10</sup>] a) J. A. K. du Plessis, H. C. M. Vosloo, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 51-54; b) H. C. M. Vosloo, J. A. K. du Plessis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *133*, 205-211; c) S. Devarajan, O. R. M. Walton, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, 99-104.
- [<sup>11</sup>] D. Villemin, P. Cadiot, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5139-5140.



- [12] a) N. Kaneta, T. Hirai, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 627-628; b) N. Kaneta, K. Hikichi, S. Asaka, M. Uemura, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 1055-1056; c) M. Nishida, H. Shiga, M. Mori, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8606-8608.
- [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, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2829-2831; d) R. K. Bly, K. M. Dyke, U. H. F. Bunz, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 825-829.
- [14] 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.
- [15] a) V. Maraval, C. Lepetit, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, R. Chauvin, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2155-2159; b) V. Huc, R. Weihofen, I. Martin-Jimenez P. Oulié, C. Lepetit, G. Lavigne, R. Chauvin, *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 1412-1414.
- [16] T. J. Katz, J. Mc Ginnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592-1594.
- [17] J. R. Fritsch, K. P. C. Vollhard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 409-411.
- [18] a) J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 75-79; b) T. Woo, E. Folga, T. Ziegler, *Organometallics* **1993**, *12*, 1289-1298.
- [19] a) J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932-3934; b) S. F. Pedersen, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6808-6809.
- [20] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342-348.
- [21] a) L. G. McCullough, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4067-4068; b) L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987-5998.
- [22] 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.
- [23] a) I. A. Weinstock, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 135-144; b) M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2062-2063.
- [24] a) R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145-179; b) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832-3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748-3759.; c) R. R. Schrock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2541-2550.

- [25] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 564-565.
- [26] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [27] L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2935.
- [28] R. R. Schrock, J. Sancho, S. F. Pederson, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 44-51.
- [29] a) M. H. Chisholm, J. D. Martin, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 137-140; b) 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; c) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4477-4485.
- [30] R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturgeoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4291-4293.
- [31] R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177-3195.
- [32] M. H. Chisholm, D. M. Hoffmann, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2903-2906.
- [33] 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.
- [34] a) T. Woo, E. Folga, T. Ziegler, *Organometallics* **1993**, *12*, 1289-1298; b) J. Zhu, G. Jia, Z. Lin, *Organometallics* **2006**, *25*, 1812-1819.
- [35] V. V. Vintonyak, M. E. Maier, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5301-5303; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5209-5211.
- [36] A. Fürstner, A.-S. Castanet, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1521-1528.
- [37] A. Fürstner, O. Guth, A. Rumbo, G. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11108-11113.
- [38] A. Fürstner, A. Rumbo, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2608-2611.
- [39] 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.
- [40] A. Fürstner, F. Stelzer, A. Rumbo, H. Krause, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1856-1871.
- [41] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5299-5317.
- [42] a) S. Beer, C. G. Hrib, P. G. Jones, K. Brandhorst, J. Grunenberg, M. Tamm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8890-8894; b) S. Beer, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Hrib,

- P. G. Jones, M. Tamm, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 981-984; c) S. Beer, K. Brandhorst, C. G. Hrib, X. Wu, B. Haberlag, J. Grunenberg, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2009**, *28*, 1534-1545; d) B. Haberlag, X. Wu, K. Brandhorst, J. Grunenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8868-8877.
- [43] A. Bray, A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymanska-Buzar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 197-199.
- [44] L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6729-6730.
- [45] O. Coutelier, G. Nowogrocki, J.-F. Paul, A. Mortreux, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2259-2263.
- [46] 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.
- [47] R. R. Schrock, J. Y. Jamieson, J. P. Araujo, P. J. Bonitatebus, A. Sinha, L. P. H. Lopez, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 56-67.
- [48] a) Y.-C. Tsai, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *Organometallics* **2000**, *19*, 5260-5262; b) J. M. Blackwell, J. S. Figueroa, F. H. Stephens, C. C. Cummins, *Organometallics* **2003**, *22*, 3351-3353.
- [49] C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1998**, 1777-1786.
- [50] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9453-9454.
- [51] a) J. C. Peters, A. L. Odom, C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1997**, 1995-1996; b) T. Agapie, P. L. Diaconescu, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2412-2413.
- [52] A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1734-1736.
- [53] a) A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5299-5317; b) A. Fürstner, C. Mathes, K. Grela, *Chem. Commun.* **2001**, 1057-1059.
- [54] a) A. Fürstner, D. De Souza, L. Parra-Rapado, J. T. Jensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5358-5360; b) A. Fürstner, L. Turet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3462-3466; c) A. Fürstner, D. Kirk, M. D. B. Fenster, C. Aïssa, D. De Souza, O. Müller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 8103-8108; d) 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; e) A. Fürstner, D. Kirk, M. D. B. Fenster, C. Aïssa, D. De Souza, C. Nevado, T. Tuttle, W. Thiel, O. Müller, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 135-149.

- [<sup>55</sup>] a) A. Fürstner, K. Grela, C. Mathes, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11799-11805; b) A. Fürstner, K. Grela, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1234-1236.
- [<sup>56</sup>] a) A. Fürstner, M. Bindl, L. Jean, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9435-99438; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9275-9278; b) M. Bindl, L. Jean, J. Herrmann, R. Müller, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12310-12319.
- [<sup>57</sup>] a) A. Fürstner, O. Larionov, S. Flügge, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5641-5644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5545-5548; b) A. Fürstner, S. Flügge, O. Larionov, Y. Takahashi, T. Kibota, J. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4011-4029.
- [<sup>58</sup>] A. Fürstner, K. Radkowski, J. Grabowski, C. Wirtz, R. Mynott, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8758-8762.
- [<sup>59</sup>] A. Fürstner, M. Bonnekessel, J. T. Blank, K. Radkowski, G. Seidel, F. Lacombe, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8762-8783.
- [<sup>60</sup>] a) W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 329-335; b) W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2003**, 832-833.
- [<sup>61</sup>] a) W. Zhang, Y. Lu, J. S. Moore, *Org. Synth.* **2007**, *84*, 163-176; b) W. Zhang, H. M. Cho, J. S. Moore, *Org. Synth.* **2007**, *84*, 177-191.
- [<sup>62</sup>] H. Weissman, K. N. Plunkett, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 599-602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 585-588.
- [<sup>63</sup>] Andere Alkin-Metathese-Katalysatoren an Kieselgel: a) O. Coutelier, R. M. Gauvin, G. Nowogrocki, J. Trébosc, L. Delevoye, A. Mortreux, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5541-5547; b) H. M. Cho, H. Weissman, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4256-4258; c) M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2062-2063; d) R. M. Gauvin, O. Coutelier, E. Berrier, A. Mortreux, L. Delevoye, J.-F. Paul, A.-S. Maméde, E. Payen, *Dalton Trans.* **2007**, 3127-3130; e) N. Merle, M. Taoufik, M. Nayer, A. Baudouin, E. Le Roux, R. M. Gauvin, F. Lefebvre, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1733-1737.
- [<sup>64</sup>] a) K. Jyothish, W. Zhang *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3435-3438; b) K. Jyothish, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8478-8480; c) K. Jyothish, Q. Wang, W. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2073-2078.
- [<sup>65</sup>] a) R. L. Gdula, M. J. A. Johnson, N. W. Ockwig, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9140-9142; b) R. L. Gdula, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9614-9615; c) A. M. Geyer, R. L. Gdula, E. S. Wiedner, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3800-3801; d) 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; e) A. M. Geyer, M. J. Holland, R. L. Gdula, J. E. Goodman, M. J.A. Johnson, J. W. Kampf, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *708-709*, 1-9.
- [<sup>66</sup>] J. H. Freudenberg, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, *5*, 398-400.
- [<sup>67</sup>] M. H. Chisholm, K. Folting, M. L. Lynn, D. B. Tiedtke, F. Lemoigno, O. Eisenstein *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2318-2326.
- [<sup>68</sup>] 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.
- [<sup>69</sup>] a) E. K. Heilmann, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, **2008**; b) M. F. Bindl, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, **2009**.
- [<sup>70</sup>] a) H. M. Cho, H. Weissman, S. R. Wilson, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14742-14743; b) D. Villemin, M. Héroux, V. Blot, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3701-3703; c) C. Krempner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1689-1698.
- [<sup>71</sup>] a) R. Stade, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, **2012**; b) M. Bindl, R. Stade, E. K. Heilmann, A. Picot, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9468-9470.
- [<sup>72</sup>] a) Smith, B. J.; Sulikowski, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1599; b) M. G. Nilson, R. L. Funk, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4912-4915 c) M. Fouché, L. Rooney, A. G. M. Barrett, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3060-3070.
- [<sup>73</sup>] J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045-11057.
- [<sup>74</sup>] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerisation*, Academic Press, **1997**.
- [<sup>75</sup>] R. H. Grubbs, Ed., *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [<sup>76</sup>] a) S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317-1382; b) E. C. Hansen, D. Lee *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 509-519; c) M. Mori, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 133-135.
- [<sup>77</sup>] T. Masuda, F. Sanda, in: *Handbook of Metathesis* (R. H. Grubbs, Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Vol. 3, S. 375.
- [<sup>78</sup>] T. J. Katz, T. H. Ho, N.-Y. Shih, Y.-C. Ying, V. I. W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2659-2668.

- [79] a) K. Weiss, R. Goller, G. Loessel, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 267-275; b) A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymanskabuzar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *96*, 95-105; c) W. Zhang, S. Kraft, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 329-335.
- [80] S. Sarkar, K. P. McGowan, S. Kuppaswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4509-4512.
- [81] a) S. A. Krouse, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Macromolecules* **1987**, *20*, 903-904; b) S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2569-2576.
- [82] a) X.-P. Zhang, G. C. Bazan, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4627-4628; b) M. Carnes, D. Bucella, T. Siegrist, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14078-14079.
- [83] S. Lysenko, B. Haberlag, X. Wu, M. Tamm, *Macromol. Symp.* **2010**, *293*, 20-23.
- [84] F. R. Fischer, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7257-7260.
- [85] K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 506-509.
- [86] a) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537-553; b) D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537-2574; c) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605-1644.
- [87] a) U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998-1010; b) U. H. F. Bunz, in: *Handbook of Metathesis* (r. H. Grubbs, Ed.) Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Vol. 3, S. 354.
- [88] a) K. B. Wagener, J. M. Bonella, J. G. Nell, R. P. Duttweiler, M. A. Hillmyer, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 365-374; b) W. Zhang, J. S. Moore, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3973-3975.
- [89] a) W. Zhang, S. M. Brombosz, J. L. Mendoza, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10198-10201; b) A. D. Finke, D. E. Gross, A. Han, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14063-14070; c) Review: W. Zhang, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4416-4439.
- [90] a) L. Kloppenburg, D. Jones, U. H. F. Bunz *Macromolecules* **1999**, *32*, 4194-4203; b) N. G. Pschirer, W. Fu, R. D. Adams, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2000**, 87-88; c) G. Brizius, N. G. Pschirer, W. Steffen, K. Stitzner, H.-C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12435-12440; d) N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3961-3963; e) G. Brizius, S. Kroth, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5317-5319.

- [<sup>91</sup>] a) O. Š. Miljanić K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Synlett* **2003**, 29-33; b) B. Hellbach, R. Gleiter, F. Rominger, *Synthesis* **2003**, 2535-2541; c) C. A. Johnson, Y. Lu, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3725-3728; d) J. Jiang, G. N. Tew, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4393-4396.
- [<sup>92</sup>] J. N. Wilson, C. G. Bangcuyo, B. Erdogan, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1426-1428.
- [<sup>93</sup>] a) C.-X. Zhang, Q. Wang, H. Long, W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20995-21001; b) C.-X. Zhang, H. Long, W. Zhang, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 6172-6174.
- [<sup>94</sup>] a) D. E. Gross, J. S. Moore, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3685-3687; b) D. E. Gross, E. Discekici, J. S. Moore, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 4426-4428; c) S. W. Sisco, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9114-9117.
- [<sup>95</sup>] A. Fürstner, C. Mathes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 221-223.
- [<sup>96</sup>] a) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3942-3943; b) A. Fürstner, N. Kindler, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7005-7008; c) A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 792-803; d) A. Fürstner, T. Müller, *Synlett* **1997**, 1010-1012; e) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9130-9136.
- [<sup>97</sup>] a) B. M. Trost, Z. T. Ball, T. Jöge, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7922-7923; b) A. Fürstner, K. Radkowski, *Chem. Commun.* **2002**, 2182-2183; c) F. Lacombe, K. Radkowski, G. Seidel, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7315-7324.
- [<sup>98</sup>] a) M. Yu, C. Wang, A. F. Kyle, P. Jakubec, D. J. Dixon, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2011**, *479*, 88-93; b) S. J. Meek, R. V. O'Brien, J. Llaveria, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2011**, *471*, 461-466; c) S. C. Marinescu, R. R. Schrock, P. Müller, M. K. Takase, A. H. Hoveyda; *Organometallics* **2011**, *30*, 1780-1782.
- [<sup>99</sup>] B. K. Keitz, K. Endo, P. R. Patel, M. B. Herbert, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 693-699.
- [<sup>100</sup>] W. Chaladaj, M. Corbet, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6929-6933.
- [<sup>101</sup>] A. L. Mandel, V. Bellosta, D. P. Curran, J. Cossy, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3282-3285.
- [<sup>102</sup>] K. Lehr, R. Mariz, L. Leseurre, B. Gabor, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11575-11579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11373-11377.
- [<sup>103</sup>] a) B. M. Trost, J. D. Sieber, W. Qian, R. Dhawan, Z. T. Ball *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5478-5481; b) F. Kleinbeck, E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 586-589; c) F. Kleinbeck, G. J. Fettes, L. D. Fader, E. M. Carreira *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3598-3610; d) K. Micoine, A. Fürstner *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14064-14066.

- [104] a) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, 446, 395-403; b) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3478-3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3410-3449; c) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3326-3350; d) A. S. K. Hasmi, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180-3211; e) Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7817-7831.
- [105] A. Fürstner, *Chem Soc. Rev.* **2009**, 38, 3208-3221.
- [106] S. Benson, M.-P. Collin, A. Arlt, B. Gabor, R. Goddard, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 51, 8739-8744.
- [107] 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; c) A. Mayr, G. A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 548-549; d) G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. Mayr, *Organometallic* **1985**, 4, 608-610; e) G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. Mayr, *Organometallic* **1987**, 6, 925-931.
- [108] H. Pauling, D. A. Andrews, N. C. Hindley, *Helv. Chem. Acta* **1976**, 59, 1233-1243.
- [109] a) F. W. G. Fearon, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 409-419; b) H.-J. Frohn, A. Lewin, V. V. Bardin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 568, 233-240.
- [110] J. Heppekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 10281-10299.
- [111] 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; c) K. Lehr, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2012**, 68, 7695-7700.
- [112] a) M. H. Chisholm, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6794-6805; b) M. H. Chisholm, B. K. Conroy, B. W. Eichhorn, K. Folting, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *Polyhedron* **1987**, 6, 783-792.
- [113] a) M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffmann, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4389-4399; b) M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6806-6815; c) M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 419-425.
- [114] I. A. Latham, L. A. Sita, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, 5, 1508-1510.
- [115] a) S. Fantacci, N. Re, M. Rosi, A. Sgamellotti, M. F. Guest, P. Sherwood, C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3845-3852; b) M. H. Chisholm, E. R. Davidson, M. Pink, K. B. Quinlan, *Chem. Commun.* **2002**, 2270-2271.
- [116] a) X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14015-14025; b) A. Poater, X. Solans-Monfort, E. Clot, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am.*



- Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8207-8216; c) X. Solans-Monfort, C. Copéret, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7750-7757.
- [117] a) Z. J. Tonzetich, R. R. Schrock, P. Müller *Organometallics* **2006**, *25*, 4301-4306; b) M. T. Jan, S. Sarkar, S. Kuppaswamy, I. Ghiviriga, K. A. Abboud, A. S. Veige, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4079-4089.
- [118] G. Seidel, A. Fürstner, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 2055-2070.
- [119] a) M. Schmidt, H. Schmidbauer, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2667-2670; b) M. Schmidt, H. Schmidbauer, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 149-151; c) M. H. Schofield, R. R. Schrock, L. Y. Park *Organometallics* **1991**, *10*, 1844-1851.
- [120] A. D. Horton, R. R. Schrock, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 1841-1853.
- [121] a) J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1987**, *6*, 1373-1374. b) R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3211-3226
- [122] a) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633; b) R. R. Schrock, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *1*, 1-36; c) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8746-8749.
- [123] a) A. H. Hoveyda, S. J. Malcolmson, S. J. Meek, A. R. Zhugralin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 38-49; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 34-44; b) S. J. Malcolmson, S. J. Meek, E. S. Sattely, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2008**, *456*, 933-937.
- [124] a) I. Ibrahim, M. Yu, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3844-3845; b) A. J. Jiang, Y. Zhao, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16630-16631; c) M. M. Flook, A. J. Jiang, R. R. Schrock, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7962-7963.
- [125] a) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845-3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760-3765; b) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746-1787; c) C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708-3742.
- [126] K. M. Wampler, R. R. Schrock, A. S. Hock, *Organometallics* **2007**, *26*, 6674-6680.
- [127] J. Heppekausen, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 7975-7978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7829-7832.
- [128] a) H. H. Fox, J.-K. Lee, L. Y. Park, R. R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 759-768; b) U. J. Kilgore, C. A. Sengelaub, M. Pink, A. R. Fout, D. J. Mindiola, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3829-3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3769-3772; c) S. Leelasubcharoen, K.-C. Lam, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **2001**, *20*, 182-187.

- [129] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal–Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
- [130] R. R. Schrock, W. E. Crowe, G. C. Bazan, M. DiMare, M. B. O'Regan, M. H. Schofield, *Organometallics* **1991**, *10*, 1832–1843.
- [131] a) L. L. Blosch, K. Abboud, J. M. Boncella, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7066–7068; b) L. L. Blosch, A. S. Gamble, K. Abboud, J. M. Boncella, *Organometallics* **1992**, *11*, 2342–2344; c) A. S. Gamble, J. M. Boncella, *Organometallics* **1993**, *12*, 2814–2819; d) W. M. Vaughan, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 37–43.
- [132] a) M. T. Youinou, J. Kress, J. Fischer, A. Agüero, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1488–1493; b) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, *Organometallics* **1982**, *1*, 148–155.
- [133] J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041–4042.
- [134] T. A. Kirkland, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7310–7318.
- [135] a) W. N. White, B. E. Norcross, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3265–3269; b) S. F. Reed, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3258.
- [136] W. F. Berkowitz, Y. Wu *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1536–1539.
- [137] S. E. Denmark, S.-M. Yang, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1749–1752.
- [138] O. Fujimura, G. C. Fu, R. H. Grubbs *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4029–4031.
- [139] a) T. Okazoe, K. Takai, K. Oshima, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4410–4412; b) S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3270–3272.
- [140] A. Fürstner, O. R. Thiel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1738–1742.
- [141] a) A. F. Hourri, Z. Xu, D. A. Cogan, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2943–2944; b) Z. Xu, C. W. Johannes, S. S. Salman, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10926–10927; c) Z. Xu, C.W. Johannes, A. F. Hourri, D. S. La, D. A. Cogan, G. E. Hofilena, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10302–10316.
- [142] K. Ersmark, M. Nervall, H. Gutiérrez-de-Terán, E. Hamelink, L. K. Janka, J. C. Clemente, B. M. Dunn, A. Gogoll, B. Samuelsson, J. Aqvist, A. Hallberg, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 2197–2208.
- [143] a) D. S. La, J. B. Alexander, D. R. Cefalo, D. D. Graf, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9720–9721; b) W. C. P. Tsang, Richard R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2001**, *20*, 5658–5669.
- [144] S. Kress, S. Blechert, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4389–4408.

- [145] A. G. Lichtscheidl, V. W. L. Ng, P. Müller, M. K. Takase, R. R. Schrock, S. J. Malcolmson, S. J. Meek, B. Li, E. T. Kiesewetter, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2012**, *31*, 4558-4564.
- [146] a) H. Jeong, J. C. Axtell, B. Török, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2012**, *31*, 6522-6525; b) D. V. Peryshkov, R. R. Schrock *Organometallics* **2012**, dx.doi.org/10.1021/om3008579.
- [147] a) M. G. Nilson, R. L. Funk, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4912-4915; b) M. Fouché, L. Rooney, A. G. M. Barrett, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3060-3070; c) M. G. Nilson, R. L. Funk, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4912-4915.
- [148] a) X. Wu, C. G. Daniliuc, C. G. Hrib, M. Tamm *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4147-4151; b) S. Lysenko, B. Haberlag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm *ChemCatChem* **2011**, *3*, 115-118; c) S. Lysenko, J. Volbeda, P. G. Jones, M. Tamm *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6861-6865.
- [149] a) A. D. Finke, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7939-7941; b) A. D. Finke, D. E. Gross, A. Han, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14063-14070.
- [150] E. S. Wiedner, K. J. Gallagher, M. J. A. Johnson, J.W. Kampf, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5936-5945.
- [151] H. S. Lin, L. Paquette, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 2503.
- [152] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, *5*, 792.
- [153] R. R. Schrock, J. D. Fellmann *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3359-3370.
- [154] N. G. Pschirer, U. H. F. Bunz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2481-2484.
- [155] A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann *Organometallics* **2003**, *22*, 907-909.
- [156] M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199-3202.
- [157] C. Mathes, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, **2001**.
- [158] J. Kowalik, L. M. Tolbert, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3229-3231.
- [159] Z. Shi, S. Ding, Y. Cui, N. Jiao, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8035-8038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7895-7898.
- [160] S. Akiyama, K. Tajima, S. Nakatsuji, K. Nakashima, K. Abiru, M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2043.
- [161] D. A. Alonso, L. Botella, C. Nájera, M. C. Pacheco, *Synthesis* **2004**, 1713-1718.
- [162] M. Lautens, M. Yoshida, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 762-769.

[<sup>163</sup>] N. Krause, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2173-2180.

[<sup>164</sup>] W. A. Nugent, J. Feldman, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8992-8998.



# CURRICULUM VITAE

## **PERSÖNLICHE ANGABEN**

Name: Johannes Heppekaussen  
Geburtsdatum: 17. August 1983 in Köln  
Nationalität: Deutsch

## **AUSBILDUNG**

- 08/2009 – 10/2012**      **Promotion (Dr. rer. nat.)**  
Silyloxy-basierte Katalysatoren für die Alkin-Metathese. Stabilisierung von Metathese-Katalysatoren.  
*Max - Planck - Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr)*  
Betreuer: Prof. Dr. A. Fürstner
- 11/2008 – 05/2009**      **Masterarbeit**  
Chemoselektive Enolat-Herstellung mit TMP-Basen. Effiziente  $\alpha$ -Arylierung von Nitrilen.  
*Ludwig - Maximilians - Universität München*  
Betreuer: Prof. Dr. P. Knochel
- 04/2007 – 05/2009**      **Master of Science in Chemie (M. Sc.), "ausgezeichnet"**  
*Ludwig - Maximilians - Universität München*
- 12/2006 – 03/2007**      **Bachelorarbeit**  
Dibenzobarrelen als Kupplungskomponente Palladium-katalysierter Prozesse.  
*Ruhr - Universität Bochum*  
Betreuer: Prof. Dr. G Dyker
- 10/2003 – 03/2007**      **Bachelor of Science in Chemie (B. Sc.), "sehr gut"**  
*Ruhr - Universität Bochum*
- 08/2001 – 06/2003**      **Friedrich Wilhelm Gymnasium, Köln (Abitur)**
- 08/1994 – 06/2001**      **Stadtgymnasium, Köln-Porz**
- 08/1990 – 06/1994**      **Grundschule, Köln-Rath**

## **TAGUNGEN**

- 07/2012**      **International Symposium on Homogeneous Catalysis, Toulouse (Posterpreis)**
- 07/2011**      **International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, Rennes (Poster)**
- 04/2011**      **CCROS – Catalysts and Catalytic Reactions for Organic Synthesis, Freiburg (Vortrag)**
- 08/2010**      **BASF 119th International Summer Course, Ludwigshafen**

## **PUBLIKATIONEN**

R. J. Mycka, S. Duez, S. Bernhardt, J. Hepekausen, P. Knochel, F. F. Fleming: Cyclohexylcarbonyl nitriles: Diastereoselective Arylations with  $\text{TMPZnCl}\cdot\text{LiCl}$ , *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7671-7676.

J. Hepekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner: Optimized Synthesis, Structural Investigations, Ligand Tuning and Synthetic Evaluation of Silyloxy-Based Alkyne Metathesis Catalysts, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10281-10299.

A. Fürstner, J. Hepekausen: Metallkomplexe des Molybdäns und Wolframs und ihre Verwendung als Präkatalysatoren für die Olefinmetathese, *Ger. Offen.* DE 012629.5, **2011**.

J. Hepekausen, A. Fürstner: Rendering Schrock-type Molybdenum Alkylidene Complexes Air Stable: User-Friendly Precatalysts for Alkene Metathesis, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 7975-7978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7829-7832.

S. Duez, S. Bernhardt, J. Hepekausen, F. F. Fleming, P. Knochel: Pd-Catalyzed  $\alpha$ -Arylation of Nitriles and Esters and  $\gamma$ -Arylation of Unsaturated Nitriles with  $\text{TMPZnCl}\cdot\text{LiCl}$ , *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1690-1693.

A. Fürstner, J. Hepekausen, V. Hickmann, R. Stade: Catalysts for Alkyne Metathesis, *PCT Int. Appl.* WO 120508, **2011**.

J. Hepekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner: Practical New Silyloxy-Based Alkyne Metathesis Catalysts with Optimized Activity and Selectivity Profiles, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045-11057.

J. Hepekausen, T. M. Klapötke, S. M. Sproll: Synthesis of Functionalized Tetrazenes as Energetic Compounds, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2460-2466.

M. Pillekamp, A. Aniol, J. Hepekausen, S. Neukirchen, S. Seel, I. M. Opper, G. Dyker: Palladium-Catalyzed Four-Membered Ring Annulation Reactions at Dibenzobarrelene, *Synlett* **2009**, 133-137. Ein Kommentar dazu erschien in *Synfacts* **2009**, *4*, 389.