



Ruthenium-Katalysierte *trans*-Hydrostannierung von Alkinen und Verwandte Reaktionen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Des Fachbereichs Chemie und Chemische Biologie
Der Technischen Universität Dortmund

Vorgelegt von

Stephan M. Rummelt

Geboren am 12.04.1988

in Basel

Mülheim an der Ruhr 2016

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

***Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.**

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Die vorliegende Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner in der Zeit von Juli 2013 bis Dezember 2016 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Teile dieser Arbeit wurden bisher in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

- “Ruthenium-Catalyzed *trans*-Selective Hydrostannation of Alkynes”
S. M. Rummelt, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3626–3630; S. M. Rummelt, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3700–3704.

- “Interligand Interactions Dictate the Regioselectivity of *trans*-Hydrometalations and Related Reactions Catalyzed by [Cp**RuCl*]. Hydrogen Bonding to a Chloride Ligand as a Steering Principle in Catalysis”
S. M. Rummelt, K. Radkowski, D.-A. Roşca, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5506–5519.

- „Selective Formation of a Trisubstituted Alkene Motif by *trans*-Hydrostannation/Stille Coupling: Application to the Total Synthesis and Late-Stage Modification of 5,6-Dihydrocineromycin B“
S. M. Rummelt, J. Preindl, H. Sommer, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6241–6245; S. M. Rummelt, J. Preindl, H. Sommer, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6339–6343.

Die Ergebnisse dieser Arbeit entstanden teilweise in Zusammenarbeit mit Karin Radkowski und Dr. Dragoş-Adrian Roşca (Kapitel 2), Dr. Johannes Preindl und Dr. Heiko Sommer (Kapitel 3), sowie Dr. Guijuan Cheng und Dr. Puneet Gupta (Kapitel 4). Die beschriebenen Ergebnisse bilden eine vollständige Darstellung dieser gemeinsamen Arbeiten. Die von diesen Mitarbeitern alleinverantwortlich erzielten Ergebnisse wurden als solche an entsprechender Stelle gekennzeichnet.

1. Berichterstatter: Herr Prof. Dr. Alois Fürstner

2. Berichterstatter: Herr Prof. Dr. Norbert Krause

Danksagung

Mein herzlichster Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner, für die Aufnahme in die Gruppe und die spannende und herausfordernde Aufgabenstellung. Besonders für die stetig und ausführlich geführten Diskussionen, das gewährte Vertrauen und die Hilfsbereitschaft möchte ich mich bedanken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Norbert Krause für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Für die hervorragende wissenschaftliche Zusammenarbeit danke ich Dr. Johannes Preindl, Dr. Heiko Sommer, Karin Radkowski, Dr. Dragoş-Adrian Roşca, Dr. Guijuan Cheng, Dr. Puneet Gupta, Dr. Larry Wolf, Koichiro Masuda und Dr. Markus Leutzsch.

Ein besonderer Dank gilt Saskia Schulthoff für die grenzenlose Unterstützung im und ums Labor. Ebenso danke ich Karin Radkowski für die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft. Des Weiteren möchte ich mich bei allen weiteren technischen Mitarbeitern - Helga Krause, Günter Seidel, Daniel Laurich, Sebastian Auris, Christian Wille und Roswitha Leichtweiß - für das unermüdliche Engagement in allen Belangen des Laboralltages, sowie bei Monika Lickfeld, für die große Hilfe bei allen administrativen und organisatorischen Angelegenheiten, bedanken. Den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen danke ich für die gewissenhafte Messung und Auswertung zahlreicher Proben. Insbesondere gilt mein Dank Dr. Christophe Farès und Markus Kochius für die Aufnahme und Auswertung von NMR-Spektren, Dr. Richard Goddard, Elke Dreher, Angelika Dreier und Jörg Rust für die Kristallstrukturanalysen, Alfred Deege und Sandra Kestermann für die Durchführung der chromatographischen Analysen, sowie Marion Blumenthal und Heinz-Werner Klein für die massenspektrometrischen Analysen.

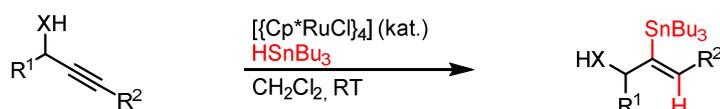
Ich danke Marjorie Carnero Corrales, Marc Heinrich, Marina Ilg, Dr. Nikolas Huwyler und Dr. Heiko Sommer für das schnelle und gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die schöne Zeit und großartige Atmosphäre im aber auch außerhalb des Labors und die hilfreichen und interessanten Gespräche über Chemie und die Welt bedanke ich mich bei allen ehemaligen und gegenwärtigen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Fürstner, insbesondere den Mitgliedern der Box 3 - Dr. Johannes Preindl, Saskia Schulthoff, Dr. Felix Ungeheuer, Dr. Yonghoon Kwon und Dr. Marc-André Müller - sowie Dr. Heiko Sommer, Dr. Michael Fuchs, Marc Heinrich, Marina Ilg, Dr. Alicia Casitas, Dr. Aaron Lackner, Dr. Christophe Werlé, Dr. James Hamilton und Dr. Nikolas Huwyler.

Meinen größten Dank richte ich an meine Familie - Monika, Andreas und Christoph Rummelt und Marjorie Carnero Corrales - für die bedingungslose Unterstützung.

Überblick

Eine Ruthenium-katalysierte *trans*-selektive Hydrostannierung interner Alkine wurde entwickelt. Neben der für die Übergangsmetallkatalyse unüblichen *trans*-Addition, zeichnet sich die Reaktion durch eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus. Besonders wenn Alkine mit einer nahen protischen Funktionalität in Kombination mit einem [Cp*RuCl]-Katalysator verwendet wurden, konnte außerdem eine exzellente Regioselektivität erreicht werden (Schema 1).



Schema 1. Ruthenium-katalysierte, regioselektive *trans*-Hydrostannierung interner Alkine.

Untersuchungen der Bindungsmodi eines propargylischen Alkohols und des Stannans an katalytisch relevante [„Cp“RuCl]-Fragmente *via* Kristallstrukturanalyse legten nahe, dass Interligand-Interaktionen des aziden Protons am Alkin beziehungsweise des Zinns mit dem Chlorid-Liganden die Reaktionspartner für die Reaktion optimal ausrichten und die Regioselektivität bestimmen (Abbildung 1). Auf diese Art konnte auch die Regioselektivität anderer *trans*-Hydrometallierungen kontrolliert werden.

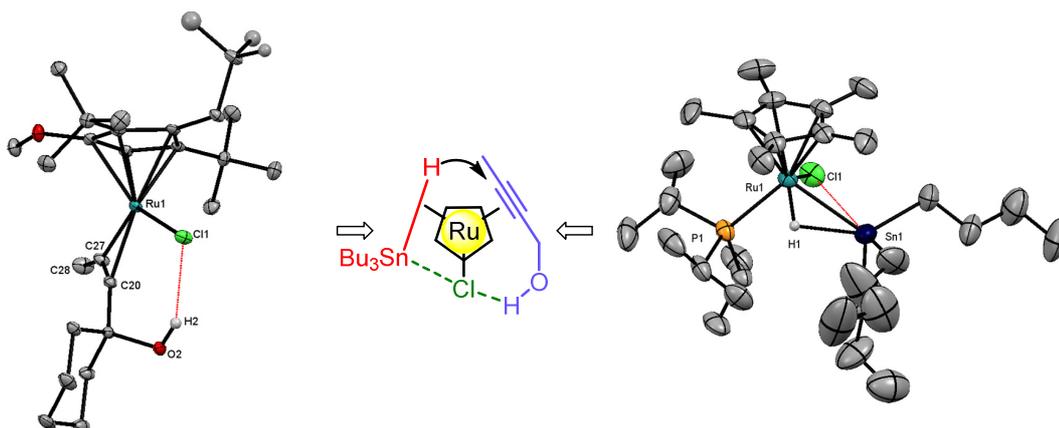
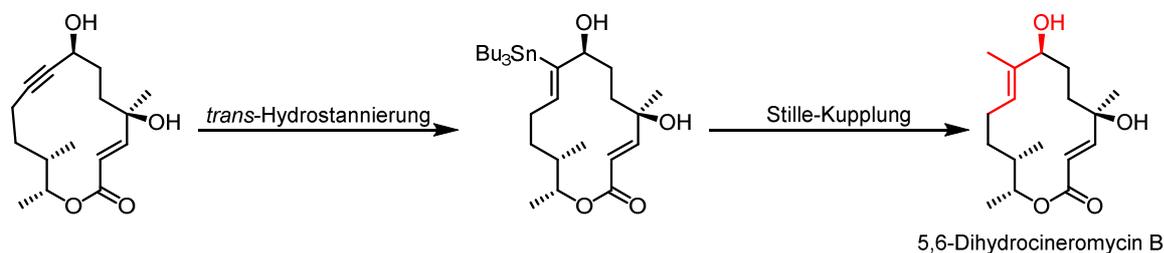


Abbildung 1. Model zur Erklärung der Regioselektivität der *trans*-Hydrostannierung interner Alkine. Zur Übersichtlichkeit ist Cp* als Zyklopentan dargestellt.

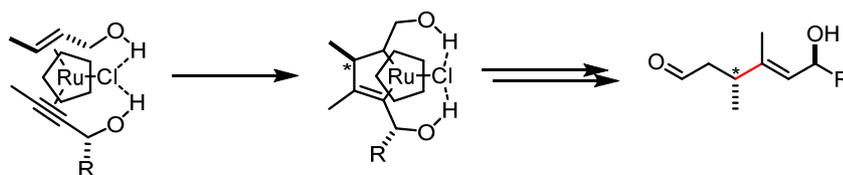
Die Anwendbarkeit dieser neu entwickelten Reaktion auf komplexere Zielstrukturen wurde durch die Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B unter Beweis gestellt. In Kombination mit einer Alkinmetathese und einer zu diesem Zweck

optimierten Stille-Kupplung konnte das in der Natur oft vorkommende (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv (rot) im Makrozyklus selektiv dargestellt werden (Schema 2).



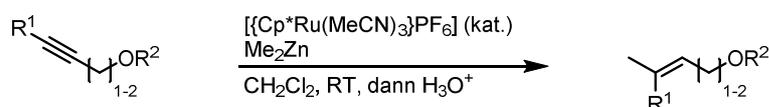
Schema 2. Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B.

Die aktivierende und dirigierende Wirkung der Wasserstoffbrücke einer protischen Funktionalität in der Nähe eines π -Systems wurde des Weiteren dazu benutzt, eine Ruthenium-katalysierte, regio- und diastereoselektive Alken-Alkin Kupplung zu entwickeln (Schema 3).



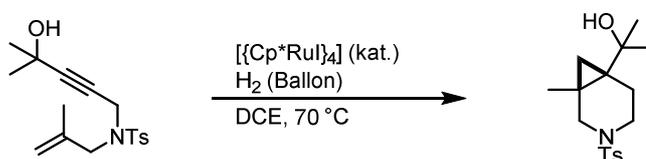
Schema 3. Regio- und diastereoselektive, Ruthenium-katalysierte Alken-Alkin-Kupplung. Zur Übersichtlichkeit ist Cp* als Zyklopentan dargestellt.

Anhand einer regio- und stereoselektiven *syn*-Addition von Dimethylzink an (homo-)propargylische Ether konnte zudem gezeigt werden, dass [Cp*Ru]-Komplexe auch in Carbometallierungs-Reaktionen katalytische Aktivität aufweisen (Schema 4).



Schema 4. Regio- und stereoselektive, Ruthenium-katalysierte *syn*-Addition von Dimethylzink an Alkine.

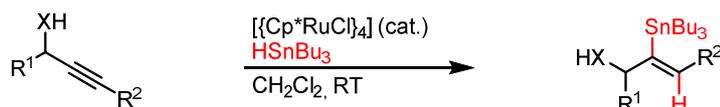
Zuletzt wurde eine Ruthenium-katalysierte, reduktive Zykluspropanierung entwickelt, die über ein durch geminale Hydrierung entstehendes Ruthenium-Carben verläuft (Schema 5).



Schema 5. Reduktive Zykluspropanierung durch geminale Hydrierung von Alkinen.

Abstract

A ruthenium-catalyzed *trans*-selective hydrostannation of internal alkynes was developed. In addition to the unusual *trans*-addition mode, the reaction exhibits high functional group tolerance. Furthermore, excellent regioselectivity was achieved by employing a [Cp*RuCl]-catalyst in combination with alkynes possessing an appendant protic functionality as a directing group (Scheme 1).



Scheme 1. Ruthenium-catalyzed regioselective *trans*-hydrostannation of internal alkynes.

Single crystal X-ray crystallography of a propargylic alcohol and HSnBu₃ coordinated to catalytically relevant [“Cp”RuCl]-fragments suggested that interligand interactions of the acidic proton as well as the tin center with the chloride-ligand are accountable for the observed regioselectivity (Figure 1).

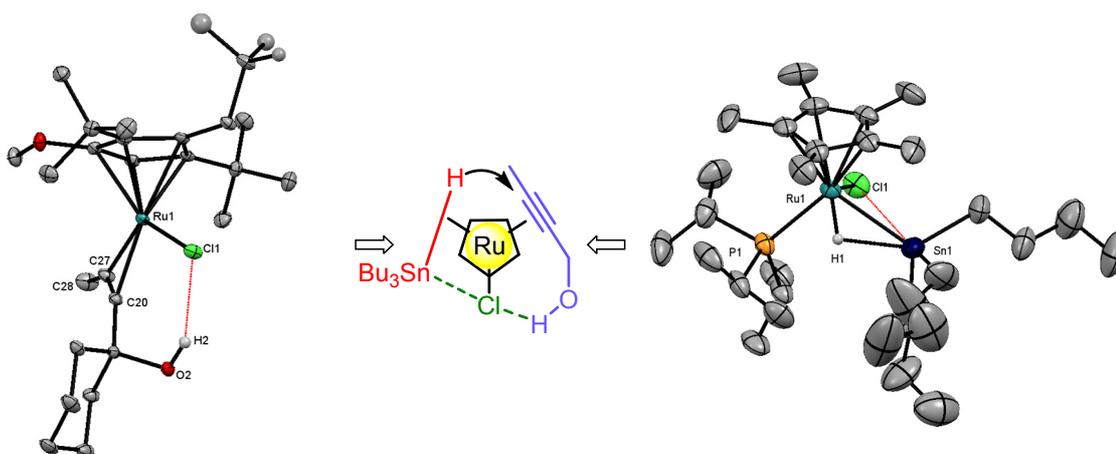
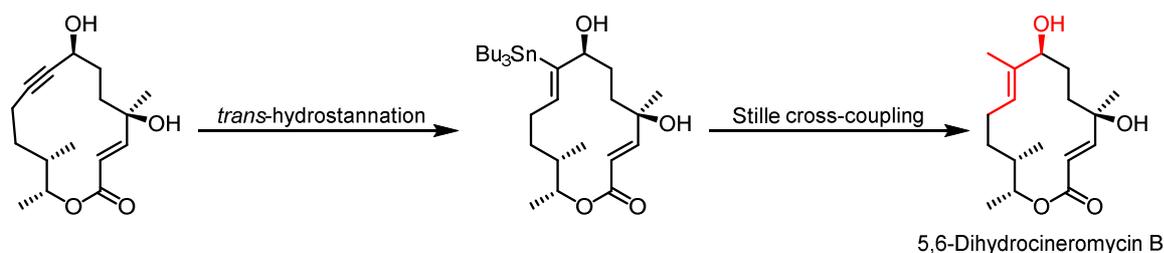


Figure 1. Rationale for regioselectivity of ruthenium-catalyzed *trans*-hydrostannation of internal alkynes. For clarity, Cp* is drawn as cyclopentane.

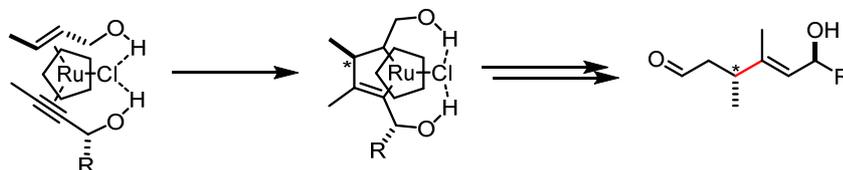
The utility of the developed protocol in a more complex context was showcased by a total synthesis of 5,6-dihydrocineromycin B. The combination of *trans*-hydrostannation, alkyne metathesis, and an optimized Stille-protocol enabled the selective synthesis of the naturally abundant (*E*)-2-methylbut-2-en-1-ol motif (red, Scheme 2).

X



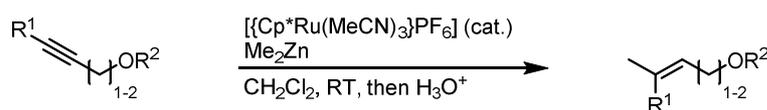
Scheme 2. Total synthesis of 5,6-dihydrocineromycin B.

Hydrogen bonding between a protic functionality near a π -system and a chloride ligand to activate and pre-organize the reaction partners was further exploited for the development of a ruthenium-catalyzed regio- and diastereoselective alkene-alkyne coupling (Scheme 3).



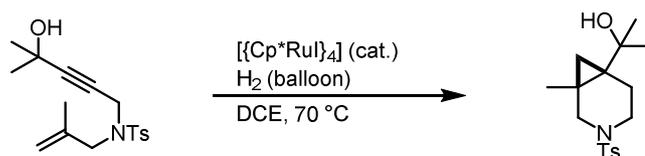
Scheme 3. Regio- and diastereoselective alkene-alkyne coupling. For clarity, Cp* is drawn as cyclopentane.

Furthermore, the development of a regio- and stereoselective *syn*-addition of dimethylzinc to (homo-)propargylic ethers showed that [Cp*Ru]-catalysts are also effective in carbometallations of alkynes (Scheme 4).



Scheme 4. Regio- and stereoselective ruthenium-catalyzed *syn*-addition of dimethylzinc to alkynes.

Finally, a ruthenium-catalyzed reductive cyclopropanation was developed that utilizes a ruthenium carbene generated *via* geminal hydrogenation of an alkyne (Scheme 5).



Scheme 5. Reductive cyclopropanation *via* geminal hydrogenation of alkynes.

Inhalt

1.	Einleitung.....	1
2.	Ruthenium-katalysierte <i>trans</i> -Hydrometallierung von Alkinen.....	3
2.1.	Einleitung.....	3
2.1.1.	<i>syn</i> -Hydrosilylierung von Alkinen: Chalk-Harrod Mechanismus	3
2.1.2.	<i>trans</i> -Hydrosilylierung terminaler Alkine: Crabtree-Ojima Mechanismus	4
2.1.3.	Ruthenium-katalysierte <i>trans</i> -Hydrosilylierung von Alkinen: Wu-Trost Mechanismus.....	6
2.1.4.	Ruthenium-katalysierte <i>trans</i> -Hydrierung von Alkinen	11
2.1.5.	Ruthenium-katalysierte <i>trans</i> -Hydroborierung von Alkinen	14
2.1.6.	Ruthenium-katalysierte <i>trans</i> -Hydrogermylierung von Alkinen	16
2.1.7.	Hydrostannierung von Alkinen.....	16
2.2.	Ruthenium-katalysierte <i>trans</i> -Hydrostannierung von Alkinen.....	16
2.2.1.	Reaktionsentwicklung einer Ruthenium-katalysierten <i>trans</i> -selektiven Hydrostannierung von Alkinen.....	16
2.2.3.	Toleranz der Ruthenium-katalysierten <i>trans</i> -Hydrostannierung von Alkinen gegenüber funktionellen Gruppen.....	20
2.2.4.	Regioselektivität der Ruthenium-katalysierten <i>trans</i> -Hydrostannierung unsymmetrischer Substrate.....	22
2.2.5.	Regioselektive <i>trans</i> -Hydrostannierung von Alkinolen	26
2.3.	Die Wasserstoffbrücke als dirigierendes und aktivierendes Element der <i>trans</i> -Hydrometallierung und anderer Reaktionen	28
2.3.1.	Studien zur Ursache des dirigierenden Effekts von Alkoholen.....	28
2.3.2.	Der Effekt der Wasserstoffbrücke auf <i>trans</i> -Hydrometallierungen von Alkinen.....	34
2.3.3.	Wasserstoffbrücken zu [M–X] als generelles dirigierendes Element in der homogenen Übergangsmetallkatalyse	43

2.4. Mechanismus der Ruthenium-katalysierten <i>trans</i> -Hydrostannierung von Alkinen	46
2.4.1. Stereoselektivität der Ruthenium-katalysierten <i>trans</i> -Hydrostannierung von Alkinen	47
2.4.2. Regioselektivität der Ruthenium-katalysierten <i>trans</i> -Hydrostannierung von Alkinen	49
2.5. Fazit.....	51
3. Anwendung der <i>trans</i> -Hydrostannierung in der Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B.....	53
3.1. Einleitung.....	53
3.1.1. Synthesen des (<i>E</i>)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotivs über Alkenylstannane.....	54
3.2. Entwicklung einer Stille-Kupplung mit Methyljodid.....	55
3.3. Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B.....	58
3.3.1. Isolierung und biologische Aktivität von (-)-5,6-Dihydrocineromycin B ...	58
3.3.2. Bisherige Synthesen von (-)-5,6-Dihydrocineromycin B	59
3.3.3. Totalsynthese von (-)-5,6-Dihydrocineromycin B.....	63
3.4. Analoga-Synthese durch Derivatisierung des Alkenylstannans.....	68
3.5. Biologische Tests.....	69
3.6. Fazit.....	70
4. Ruthenium-katalysierte diastereoselektive Alken-Alkin Kupplung	71
4.1. Einleitung.....	71
4.2. Entwicklung einer Ruthenium-katalysierten diastereo-selektiven Alken-Alkin Kupplung.....	76
4.3. Anwendungsbereich der diastereoselektiven Alken-Alkin Kupplung.....	80
4.4. Aufklärung der relativen Konfiguration der Produkte.....	82
4.5. Intramolekulare Alken-Alkin Kupplung und Isolation eines Reaktionsintermediats.....	83

4.6. DFT-Rechnungen zur Selektivität der Ruthenium-katalysierten Alken-Alkin Kupplung.....	88
4.7. Fazit.....	91
5. Ruthenium-katalysierte Dimethylzink-Addition an Alkine.....	93
5.1. Einleitung.....	93
5.2. Reaktionsentwicklung und Anwendungsbereich der Ruthenium-katalysierten Addition von Dimethylzink an Alkine.....	94
5.2.1. Reagenzienscreening zur <i>trans</i> -Hydrofunktionalisierung.....	94
5.2.2. Reagenzienscreening zur Synthese tetrasubstituierter Olefine.....	96
5.2.3. Optimierung und Anwendungsbereich der Ruthenium-katalysierten Addition von Dimethylzink an Alkine.....	99
5.3. Mechanistische Überlegungen zur Ruthenium-katalysierten Addition von Dimethylzink an Alkine	104
5.4. Fazit.....	105
6. Ruthenium katalysierte <i>trans</i> - und <i>gem</i> -Hydrierung von Alkinen.....	107
6.1. Einleitung.....	107
6.2. Optimierungsversuche zur selektiven <i>trans</i> -Hydrierung von Alkinen.....	108
6.3. Synthetische Anwendung der <i>gem</i> -Hydrierung von Alkinen	115
6.4. Fazit.....	117
7. Zusammenfassung.....	119
7.1. Ruthenium-katalysierte <i>trans</i> -Hydrometallierung von Alkinen	119
7.2. Anwendung der <i>trans</i> -Hydrostannierung in der Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B.....	121
7.3. Ruthenium-katalysierte diastereoselektive Alken-Alkin Kupplung.....	123
7.4. Ruthenium-katalysierte Dimethylzink-Addition an Alkine.....	125
7.5. Ruthenium katalysierte <i>trans</i> - und <i>gem</i> -Hydrierung von Alkinen.....	125
7.6. Fazit.....	126
8. Referenzen.....	129

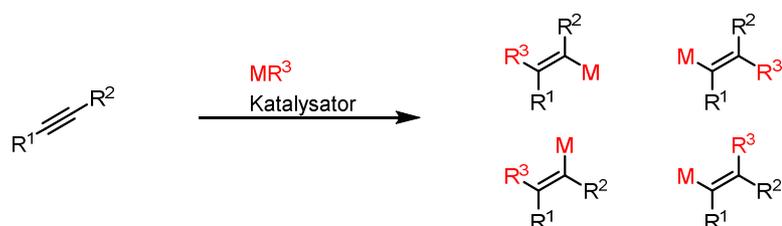
9.	Experimentalteil.....	139
9.1.	Allgemeine Hinweise	139
9.2.	Ruthenium-katalysierte <i>trans</i> -Hydrometallierungen von Alkinen	144
9.3.	Anwendung der <i>trans</i> -Hydrostannierung in der Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B.....	163
9.4.	Ruthenium-katalysierte Diastereoselektive Alken-Alkin Kupplung.....	169
9.5.	Ruthenium-katalysierte Dimethylzink-Addition an Alkine.....	180
9.6.	Ruthenium katalysierte <i>trans</i> - und <i>gem</i> -Hydrierung von Alkinen	188
9.7.	Referenzen.....	193
10.	Appendix	195
10.1.	Kristallographische Daten.....	195
10.2.	Ausgewählte NMR-Spektren	207
10.3.	Chirale Gaschromatographie	228
10.4.	Abkürzungsverzeichnis.....	230

1. Einleitung

“Selectivity inserts the art into organic synthesis; its challenge provides the excitement.”^[1]

Die (Weiter-)Entwicklung chemischer Transformationen ist die Basis für den Fortschritt in der organischen Chemie: Mithilfe neuer Methodik kann der chemische Raum vergrößert und die Darstellung komplexer Moleküle vereinfacht oder gar erst ermöglicht werden. Der synthetische Nutzen einer jeden Reaktion hängt jedoch stark von ihrer Selektivität ab, da ungewollte Produkte oder Produktisomere die Effizienz beeinträchtigen. Daher ist die Suche nach selektiven Reaktionen eine zentrale treibende Kraft für organische Chemiker.^[1] Katalysatoren haben sich innerhalb der letzten Jahrzehnte als Methode der Wahl zur Steuerung von Reaktionen etabliert.^[2] Aufgrund der geringen Unterschiede in der Aktivierungsenergie, die notwendig sind, um eine kompetitive Reaktion auszuschalten, können bereits subtile Veränderungen am Ligand-System eines Übergangsmetall-Katalysators die Selektivität einer Reaktion maßgeblich beeinflussen.

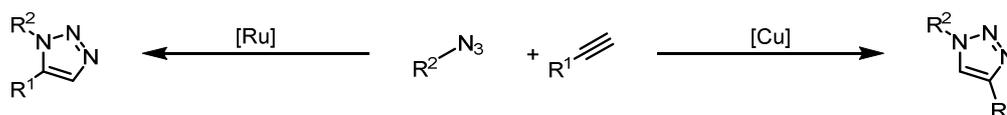
Die selektive Synthese von tri- und tetrasubstituierten Olefinen ist nach wie vor eine große Herausforderung. Am Beispiel der Hydro- oder Carbometallierung von Alkinen lässt sich die Schwierigkeit der selektiven Darstellung dieser wichtigen Struktur motive anschaulich aufzeigen: Mit einem unsymmetrischen Alkin als Startmaterial können vier Produkte - jeweils zwei Regioisomere zweier Stereoisomere - gebildet werden (Schema 6).



Schema 6. Mögliche Produkte einer Hydro- und Carbometallierung.

Um einen generellen Einstieg in die Synthese hochsubstituierter Olefine zu ermöglichen, sollte idealerweise jedes der isomeren Produkte verlässlich und selektiv darstellbar sein.

Die Regioselektivität von Additionen an Alkine und π -Systeme im Allgemeinen ist inhärent von den Substituenten des Alkins alleine oder deren Interaktion mit dem Katalysator abhängig. Wenn die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substituenten das π -System nicht maßgeblich beeinflussen, werden dirigierende Gruppen eingesetzt, die über attraktive Wechselwirkungen mit dem Katalysator interagieren und das Substrat ausrichten.^[3] Um regiodivergente Reaktionen zu ermöglichen, muss oft auf unterschiedliche Katalysatorsysteme zurückgegriffen werden. Als klassisches Beispiel dient die Azid-Alkin Zykladdition, die je nach Katalysator zu den 1,4- oder 1,5-Triazolen verläuft (Schema 7).^[4] Es existieren aber auch Fälle, in denen wesentlich subtilere Veränderungen am Katalysator oder an den Reaktionsbedingungen selektiv beide Regioisomere zugänglich machen.^[5]



Schema 7. Vom Katalysator abhängige, regiodivergente Azid-Alkin Zykladdition.

Im Gegensatz zur Regioselektivität wird die Stereoselektivität von Übergangsmetall katalysierten Additionen an Alkine kaum vom Substrat beeinflusst. Aufgrund der Symmetrie der Grenzorbitale addiert die reaktive Spezies in der Regel über einen suprafacialen Angriff an das π -System des Alkins, weshalb selektiv die *syn*-Additionsprodukte entstehen. Dazu komplementäre, stereodivergente Reaktionen zu den *trans*-Additionsprodukten sind aufgrund der Generalität dieser Reaktivität äußerst selten und schwierig zu realisieren.

2. Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrometallierung von Alkinen

Bemerkung: Teile dieses Projekts wurden in Zusammenarbeit mit Karin Radkowski und Dr. Dragoş-Adrian Roşca durchgeführt. Ihre Beiträge werden zur vollständigen Darstellung der Daten in diese Arbeit aufgenommen und an entsprechender Stelle gekennzeichnet.

2.1. Einleitung

Das Hauptziel dieser Arbeit war es, neue *trans*-selektive Funktionalisierungen von Alkinen zu entwickeln. Um das zu erreichen, ist ein tiefes Verständnis für die zugrundeliegenden Mechanismen der Alkin-Funktionalisierung von Nöten. Die Hydrometallierung von Alkinen mit Silicium-, Bor- und Zinnhydriden ist eine äußerst nützliche Transformation, deren Produkte unter anderem in eine Vielfalt trisubstituierter Olefine überführt werden können. Um den synthetischen Nutzen der neu entwickelten Reaktion möglichst groß zu gestalten, wurde neben der Selektivität auch ein Augenmerk auf die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und Anwendungsmöglichkeiten in der Naturstoffsynthese gelegt.

2.1.1. *syn*-Hydrosilylierung von Alkinen: Chalk-Harrod Mechanismus

Viele Übergangsmetall-katalysierte Prozesse zur Hydrosilylierung von Alkinen verlaufen gemäß des Chalk-Harrod Mechanismus.^[6] Obwohl zunächst als Mechanismus der Hydrosilylierung von Olefinen vorgestellt,^[7] lassen sich die elementaren Schritte dieser Reaktion auf Alkine übertragen (Abbildung 2). Nach oxidativer Addition des Silans und Koordination des Alkins bildet sich durch Insertion des Alkins in die Metall-Hydridbindung der η^1 -Vinylkomplex **1**, der durch reduktive Eliminierung das Alkenylsilan freisetzt und den katalytischen Zyklus schließt.

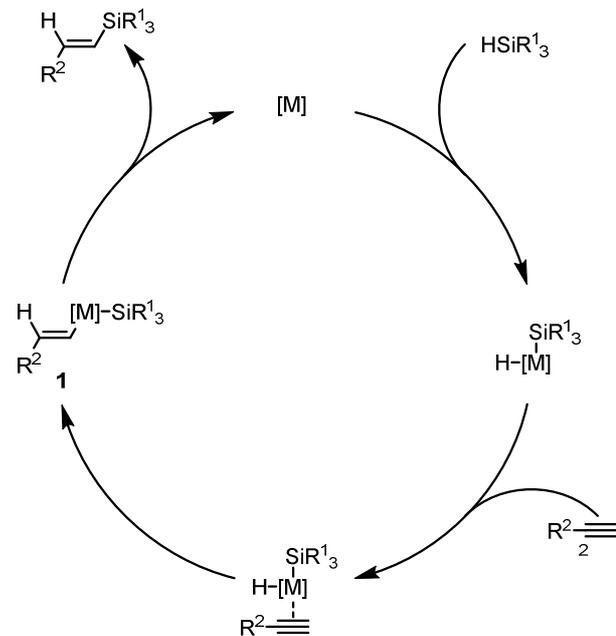


Abbildung 2. Chalk-Harrod Mechanismus.

Das Haupt-Charakteristikum dieses Mechanismus ist die stereoselektive Bildung des *syn*-Additionsprodukts durch suprafaciale Hydrometallierung und anschließende reduktive Eliminierung. Klassische Studien zu dieser Reaktion fokussierten auf die Hydrosilylierung terminaler Alkine mit Platin(0)-basierten Prä-Katalysatoren.^[6a, 8] Die Regioselektivität hängt hauptsächlich von den elektronischen Eigenschaften des Substrats ab, weshalb das Hydrid präferentiell auf den höhersubstituierten Kohlenstoff des terminalen Alkyls übertragen wird.^[9] Auch sterische Faktoren können die Regioselektivität beeinflussen, da Platin-basierte Prä-Katalysatoren mit sterisch anspruchsvollen Phosphin-Liganden bessere Isomerenverhältnisse zu Gunsten des am C1 silylierten Produkts erzielen.^[6a, 10] Die Platin-katalysierte Hydrosilylierung interner Alkine verläuft stereoselektiv, liefert aber häufig Mischungen der regioisomeren *syn*-Additionsprodukte.^[9-10]

2.1.2. *trans*-Hydrosilylierung terminaler Alkine: Crabtree-Ojima Mechanismus

Die Hydrosilylierung terminaler Alkine mit anderen Katalysator-Systemen lieferte zum Teil Produkte, die nicht mit dem Chalk-Harrod Mechanismus in Einklang zu bringen waren. Die Gruppen um Crabtree^[11] und Ojima^[12] zeigten, dass mit manchen Iridium- und Rhodium-basierten Prä-Katalysatoren ohne Beteiligung sekundärer

Isomerisierungs-Prozesse hauptsächlich das am C1 silylierte *trans*-Additionsprodukt gebildet wird. Sie formulierten unabhängig voneinander ähnliche Mechanismen, die den ersten Schritten des modifizierten Chalk-Harrod Mechanismus^[7b, 13] folgen (Abbildung 3). Nach oxidativer Addition des Silans und Koordination des Alkins folgt in dieser Modifikation eine Insertion der Kohlenstoff-Kohlenstoffdreifachbindung in die Metall-Siliziumbindung. Nach dieser initialen *syn*-Bismetallierung des Alkins zum η^1 -Vinylkomplex **2** findet eine Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren η^1 -Vinylkomplex **3** statt, der nach reduktiver Eliminierung das thermodynamisch ungünstigere (*Z*)-Alkenylsilan freisetzt.

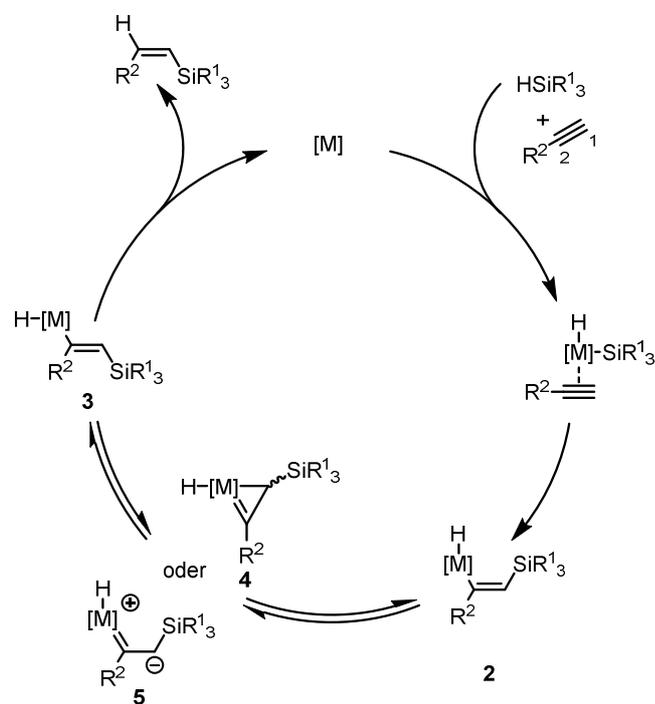


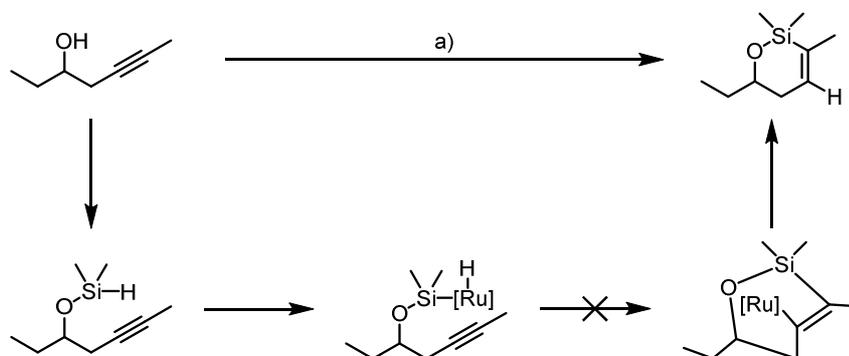
Abbildung 3. Crabtree-Ojima Mechanismus.

Crabtree schlug den η^2 -Vinylkomplex **4** als Intermediat der Isomerisierung zwischen den η^1 -Vinylkomplexen **2** und **3** vor und begründete diese Annahme mit zwei Beobachtungen aus der Literatur: Erstens verläuft auch die präparative Darstellung von η^2 -Vinylkomplexen über die Bildung eines koordinativ ungesättigten η^1 -Vinylkomplexes.^[14] Des Weiteren wurde der Austausch der Substituenten am chiralen Kohlenstoffatom anderer η^2 -Vinylkomplexe bereits beobachtet.^[14-15] In Ojimas Arbeit wird postuliert, dass die η^1 -Vinylkomplexe über den zwitterionischen Carbenkomplex **5** isomerisieren, der interessanterweise einem zur Umlagerung von η^1 - zu η^2 -Vinylkomplexen vorgeschlagenen Intermediat ähnelt.^[16]

Hauptmerkmal dieses Mechanismus ist nach anfänglicher *syn*-Addition die Isomerisierung der Doppelbindung am Katalysator. Interne Alkine konnten mit den untersuchten Katalysator-Systemen nicht umgesetzt werden.

2.1.3. Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrosilylierung von Alkinen: Wu-Trost Mechanismus

Trost und Ball entwickelten im Zuge der Studien zur Reaktivität von [CpRu]-Katalysatoren eine Methode zur Hydrosilylierung terminaler Alkine mit sehr hoher Selektivität zugunsten des am C2 silylierten Alkenylsilans.^[17] Als optimaler Prä-Katalysator für diese Transformation stellte sich [{Cp*Ru(MeCN)₃}PF₆] (**6**) heraus. Bemerkenswerterweise wurden interne Alkine unter denselben Bedingungen in das *trans*-Additionsprodukt überführt. Spätestens eine intramolekulare Variante dieser Reaktion forderte die Formulierung eines neuen Mechanismus, da die erhaltenen *endo*-dig Produkte aufgrund der übermäßig gespannten Intermediate nicht über eine initiale *syn*-Bismetallierung gebildet werden können (Schema 8).^[18]



Schema 8. Intramolekulare *trans*-Hydrosilylierung und nicht mögliches Intermediat nach Crabtree-Ojima Mechanismus. a) (Me₂HSi)₂NH, 50 °C, dann [{Cp*Ru(MeCN)₃}PF₆] (1 mol%), CH₂Cl₂, 0 °C → RT, 79%.

Mögliche Modifikationen des Crabtree-Ojima Mechanismus wurden diskutiert,^[19] bis die Gruppen von Wu und Trost anhand von DFT-Rechnungen einen Mechanismus postulierten, der diese neuartige Reaktivität erklären konnte (Abbildung 4).^[20] Im Gegensatz zu den oben vorgestellten Mechanismen zur Hydrosilylierung von Alkinen konnte während der Berechnung keine diskrete oxidative Addition des Silans an das Ruthenium-Zentrum lokalisiert werden. Stattdessen bildet sich durch Koordination des Alkins und Silans der σ -Silan-Komplex **7**, der über konzertierte oxidative Addition und

Hydrid-Übertragung an das weniger sterisch gehinderte Kohlenstoffatom des Alkins (**8**) und anschließender Rotation um die C1–C2-Bindung direkt zum η^2 -Vinylkomplex **9** abreagiert. In Intermediat **9** steht das übertragene Proton bereits *anti* zum Silyl-Liganden, sodass nach reduktiver Silyl-Übertragung auf den C2-Kohlenstoff das *trans*-Additionsprodukt gebildet wird.

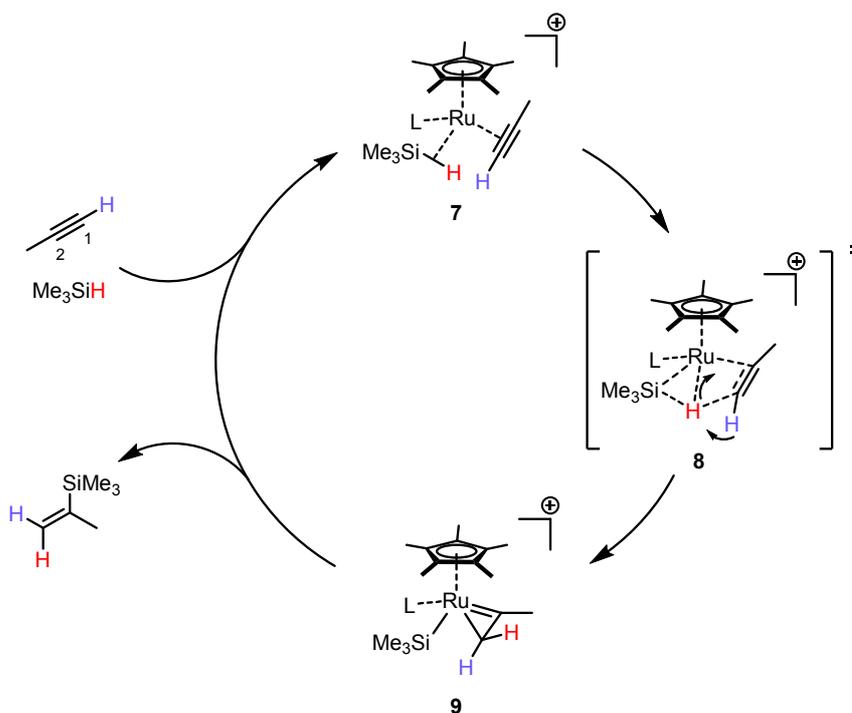


Abbildung 4. Wu-Trost Mechanismus.

Der Ursprung der *trans*-Selektivität liegt demnach in der Rotation um die C1–C2-Bindung auf dem Weg von Übergangszustand **8** zu η^2 -Vinylkomplex **9**. Um aufzuklären, warum die Rotation selektiv nur in eine Richtung verläuft, wurde *in silico* eine Isomerisierung des η^2 -Vinylkomplexes **9** durch Rotation um die C1–C2-Bindung durchgeführt. Hierbei sollte erwähnt werden, dass diese Isomerisierung nicht Teil des Mechanismus ist. Mithilfe dieser Rechnungen wurde eine Struktur **10** gefunden, die laut Wu und Mitarbeitern einem planaren η^1 -Vinylkomplex auf dem Weg von Übergangszustand **8** zu η^2 -Vinylkomplex **9** sehr ähnlich ist. Von dieser Struktur ausgehend ist die Rotation zum isomeren η^2 -Vinylkomplex, der das *syn*-Additionsprodukt liefern würde, durch eine sterische Abstoßung zwischen dem übertragenen Proton und der Silyl-Gruppe am Ruthenium-Zentrum gehindert (Abbildung 5). Im Falle von Triethylsilan ist die Rotation in die entgegengesetzte Richtung daher um $3.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ bevorzugt.

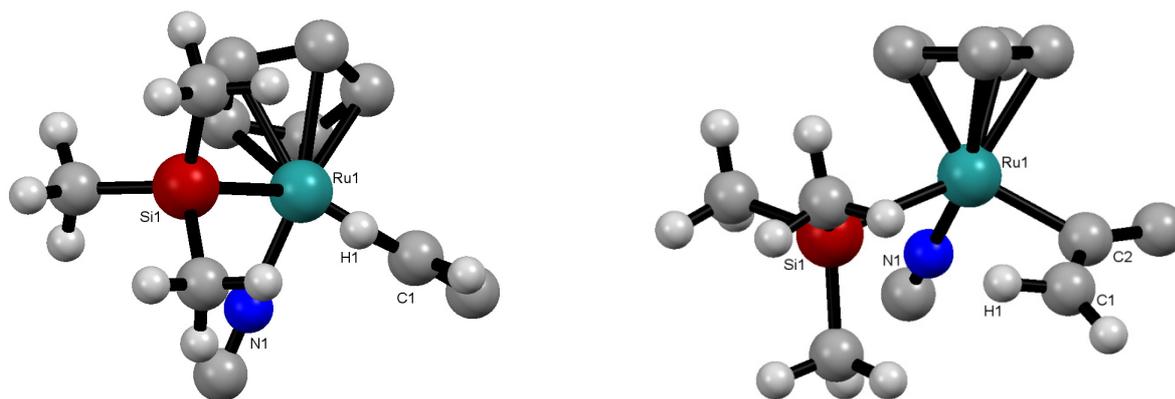
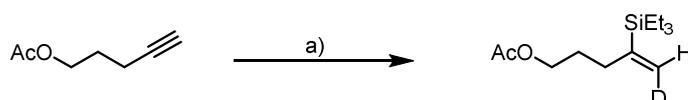


Abbildung 5. Struktur **10**. Links: **10** wird entlang der C1–C2-Bindung gezeigt. Rotation um die C1–C2-Bindung im Gegenuhrzeigersinn resultiert in sterischer Abstoßung zwischen übertragenem Proton H1 und der Silyl-Gruppe. Rechts: Blickpunkt liegt in der Ebene des Cp-Liganden in **10**. Wasserstoffatome des Cp- und HCN-Liganden wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Im Unterschied zu den Arbeiten von Crabtree und Ojima ist bei diesem Mechanismus keine sterisch motivierte Isomerisierung zu einem thermodynamisch stabileren Intermediat involviert. Die Stereoselektivität wird vielmehr kinetisch durch sterische Interaktion des Reagenzes „mit sich selbst“ induziert und sollte daher weitgehend unabhängig vom eingesetzten Alkin Bestand haben.

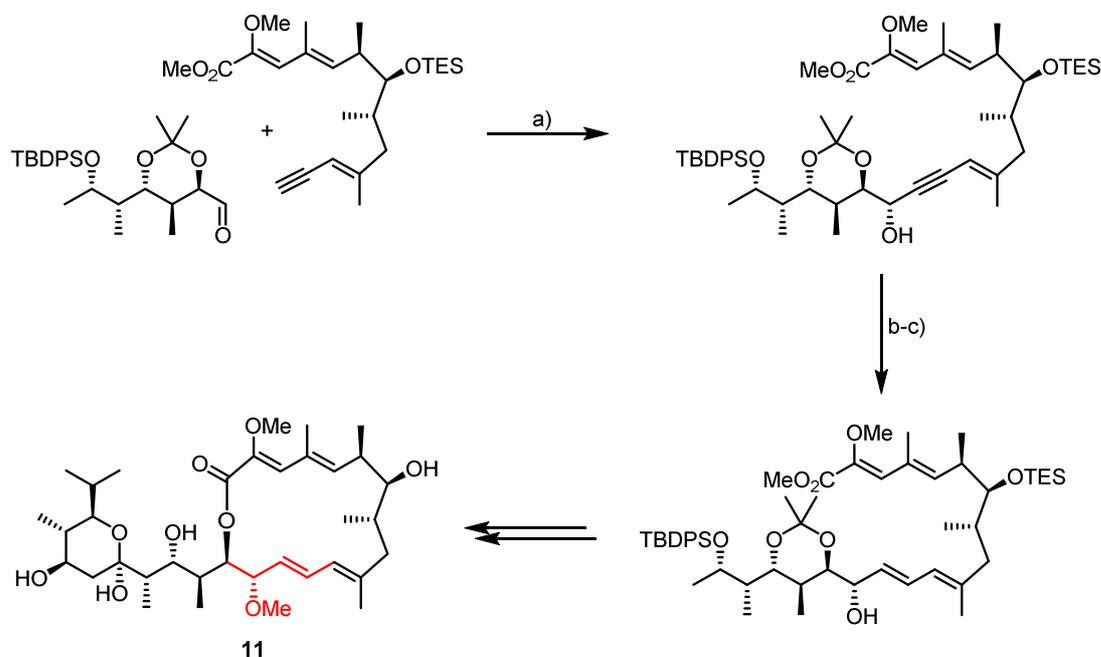
Da das Hydrid zuerst übertragen wird, liefert die *trans*-Deuteriosilylierung terminaler Alkine ein perfektes Beispiel, um die Abwesenheit einer Isomerisierung zu unterstreichen. Obwohl die sterischen und elektronischen Unterschiede zwischen einem Proton und einem Deuteron marginal sind, wird mit Komplex **6** als Prä-Katalysator vollständige *trans*-Additionsselektivität erzielt (Schema 9).^[18, 21]



Schema 9. *trans*-Deuteriosilylierung eines terminalen Alkins. a) $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (2 mol%), DSiEt_3 (1.2 Äquiv), CH_2Cl_2 , $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 1 h, 100% *trans*-D.

Die Regioselektivität wird laut DFT Rechnungen durch sterische Interaktion des Silyl-Liganden mit den Substituenten des terminalen Alkins im Übergangszustand **8** bestimmt. Des Weiteren konnten interne Alkine mit einer polaren Sauerstofffunktionalität in propargylier Position selektiv distal zur dirigierenden Gruppe silyliert werden (Tabelle 1).^[17, 21-22] Als Grund für die exzellenten Regioselektivitäten wird von Trost *et al.* die destabilisierende Wirkung einer

Zum Beispiel konnten Carreira und Mitarbeiter in der Totalsynthese von Bafilomycin A1 (**11**) aufgrund der *trans*-selektiven Hydrosilylierung auf die sehr verlässliche und hoch enantioselektive Carreira-Addition^[30] terminaler Alkyne an Aldehyde zurückgreifen, um den (*E*)-konfigurierten allylischen Methylether darzustellen (Schema 10).^[31]

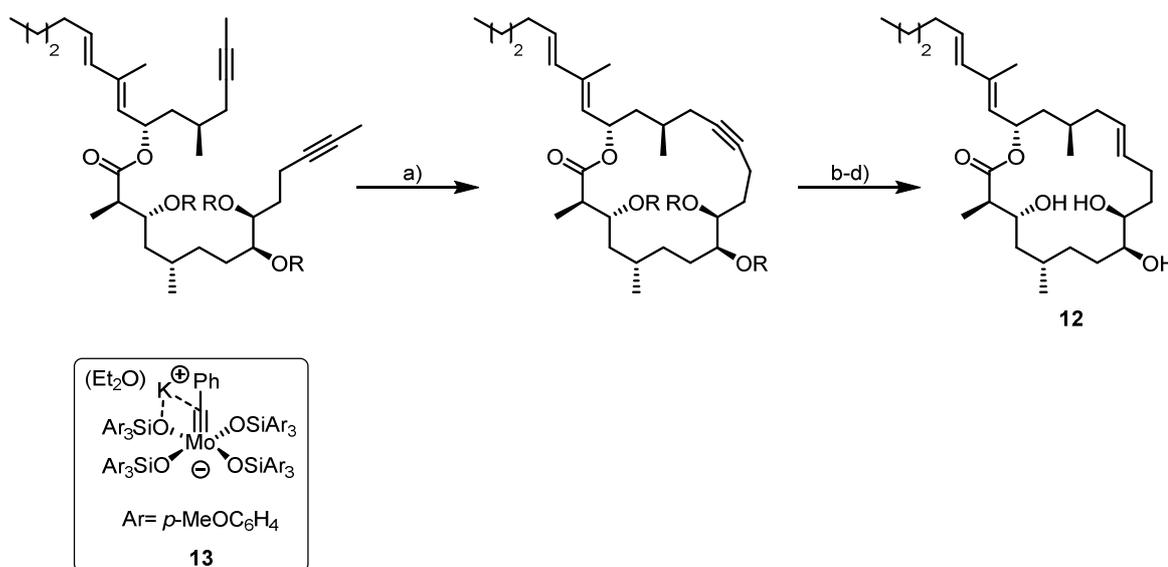


Schema 10. Bafilomycin A1 (**11**) mit allylischem Methylether (rot), der über Carreira-Addition/*trans*-Hydrosilylierung/Protodesilylierung dargestellt wurde. a) $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, (+)-*N*-Methylephedrin, $i\text{Pr}_2\text{NET}$, Toluol, RT, 91%, >95:5 d.r.; b) $(\text{EtO})_3\text{SiH}$, $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCMe})_3\}\text{PF}_6]$, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; c) TBAF, CuI, THF, $0\text{ }^\circ\text{C}$, 72% (über zwei Stufen).

In Verbindung mit einer ringschließenden Alkinmetathese ermöglicht die *trans*-Hydrosilylierung zudem einen selektiven Zugang zu makrozyklischen (*E*)-Olefinen.^[25a, 25c] Die Stereoselektivität der klassischen ringschließenden Olefinmetathese ist substratabhängig und oft nicht vorhersehbar.^[32] Obwohl innerhalb der letzten Jahre Katalysatoren zur (*Z*)-selektiven Olefinmetathese gefunden wurden,^[33] gibt es noch keine generelle Methode zur (*E*)-selektiven Olefinmetathese.^[34]

In der Gruppe von Fürstner wurden hochaktive und chemoselektive Katalysatoren zur Alkinmetathese entwickelt, die in der Lage sind, komplexe bis-Alkine in die entsprechenden Makrozyklen zu überführen.^[35] In der Naturstoffsynthese wurden die erhaltenen makrozyklischen Alkine anschließend oft mittels Lindlar Reduktion selektiv zu den (*Z*)-Olefinen umgesetzt.^[36] Die Nutzung der *trans*-Hydrosilylierung von Alkinen eröffnete in diesem Kontext einen breit anwendbaren Weg zu den

entsprechenden (*E*)-Olefinen,^[37] weshalb die Kombination aus ringschließender Alkinmetathese und semi-Reduktion *via* Lindlar-Reduktion oder *trans*-Hydrosilylierung jetzt einen stereodivergenten Zugang zu makrozyklischen Olefinen darstellt. Diese neue Methodik zur Darstellung makrozyklischer (*E*)-Olefine wurde auch in der Naturstoffsynthese angewandt.^[38] Beispielsweise konnte auf diese Weise die *trans*-konfigurierte Doppelbindung in Tulearin C (**12**) selektiv dargestellt werden (Schema 11),^[38b] während eine Olefinmetathese an derselben Position eine Mischung an Stereoisomeren lieferte.^[39]

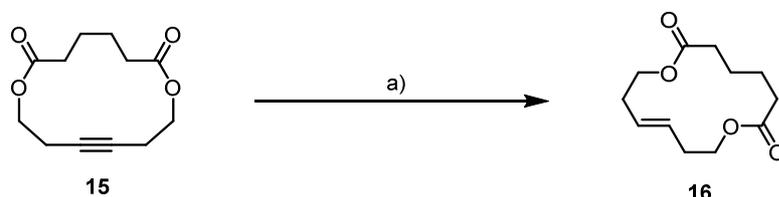


Schema 11. Synthese von Tulearin C (**12**) *via* Alkinmetathese und *trans*-Hydrosilylierung. a) **13** (4 mol%), Toluol, MS (5 Å), 50 °C, 96%; b) (EtO)₃SiH, [{Cp**Ru*(MeCN)₃]PF₆] (10 mol%), 0 °C; c) AgF, THF/MeOH/H₂O (10:9:1); d) TBAF, THF, 43–60% (über drei Stufen); R = TBS.

2.1.4 Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrierung von Alkinen

Trotz des Erfolges der schrittweisen *trans*-Reduktion von Alkinen *via trans*-Hydrosilylierung und Protodesilylierung suchten Fürstner und Mitarbeiter nach einem direkten Weg für diese Transformation. Die Übergangsmetall-katalysierte semi-Hydrierung von Alkinen durchläuft normalerweise Elementarschritte, die denen des Chalk-Harrod Mechanismus ähneln (Abbildung 2),^[6b] weshalb selektiv (*Z*)-Olefine gebildet werden. Aufgrund der isolobalen Beziehung zwischen dem R₃Si– und H–Fragment und der daraus resultierenden ähnlichen Reaktivität von Silanen und H₂ mit Übergangsmetallkomplexen^[7a] wurden Studien zur Durchführbarkeit einer *trans*-

Hydrierung mit Hilfe von [CpRu]-Katalysatoren und H₂ durchgeführt. Die Kombination aus [Cp*Ru(cod)Cl] (**14**) und AgOTf erwies sich als optimales Katalysator-System, um Makrolacton **15** unter 10 bar Wasserstoffdruck zum entsprechenden (*E*)-Olefin **16** in ca. 90% Ausbeute und einem *E/Z*-Verhältnis von 98/2 zu überführen (Schema 12).^[40]



Schema 12. Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrierung. a) [Cp*Ru(cod)Cl] (5.5. mol%), AgOTf (5 mol%), H₂ (10 bar), CH₂Cl₂, RT, 30 min, *E/Z*: 98/2, 89-96% (7-10% Alkan und regioisomere Doppelbindungen enthalten).

Spätere Untersuchungen legten allerdings nahe, dass der Ionenaustausch unter den gewählten Bedingungen nicht vollständig ist und die vorherrschende katalytische Spezies wahrscheinlich aus neutralen [Cp*RuCl]-Komplexen besteht.^[41]

Im Einklang mit dem Wu-Trost-Mechanismus stellte sich der [Cp*Ru(II)(σ-H₂)]-Komplex **17** als effektiver und selektiver Prä-Katalysator heraus, während [Cp*Ru(II)]- und [Cp*Ru(III)]-Hydrid Komplexe (**18**, **19**) nicht für die *trans*-selektive Reaktion verantwortlich waren (Abbildung 6).

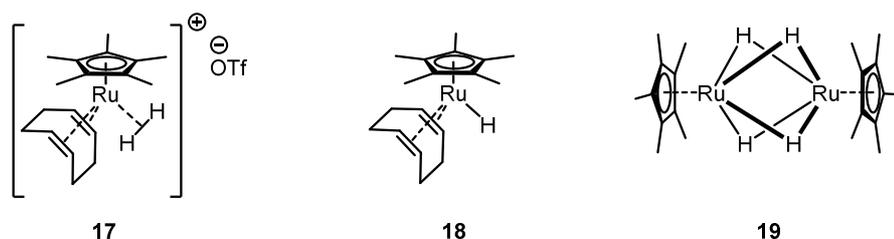


Abbildung 6. Rutheniumkomplexe die auf katalytische Aktivität getestet wurden.

DFT-Rechnungen zum Mechanismus dieser Reaktion deckten sich in weiten Teilen mit den Berechnungen von Wu und Trost.^[42] Nach Koordination von Alkin und H₂ (**20**) bildet sich der η²-Vinylkomplex **22**, der daraufhin zum (*E*)-Olefin abreagiert (Abbildung 7). Zusätzlich wurde auf dem Weg von Struktur **20** zu η²-Vinylkomplex **22** der η¹-Vinylkomplex **21** als sehr kurzlebiges Intermediat zu lokalisiert.

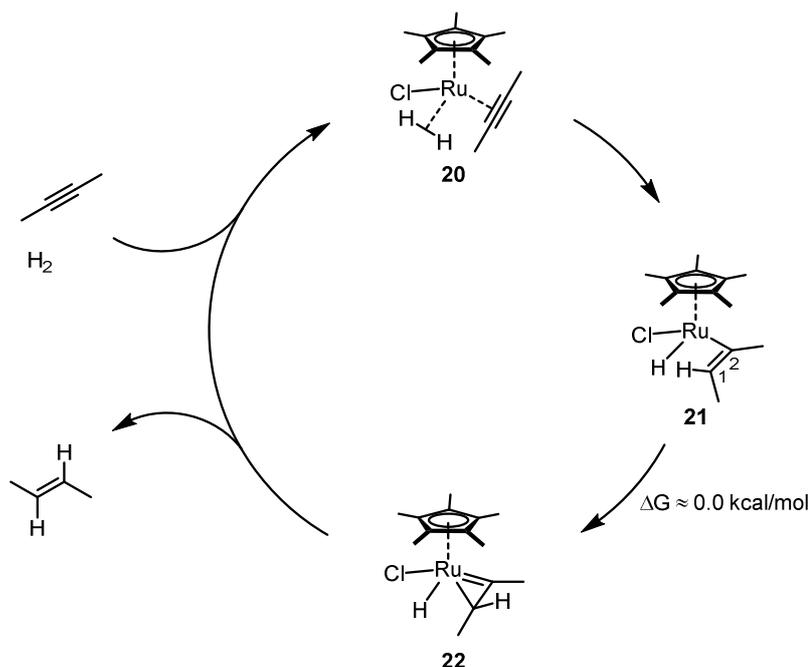


Abbildung 7. Mechanismus der *trans*-Hydrierung nach DFT-Rechnungen.

Wie bereits von Wu und Trost in den Isomerisierungsstudien von η²-Vinylkomplex **9** vermutet (Kapitel 2.1.3.), reagiert η¹-Vinylkomplex **21** durch eine barrierefreie Rotation um die C1–C2-Bindung zu η²-Vinylkomplex **22** ab. Auf dem Weg zum (*Z*)-Olefin führt die Rotation in die andere Richtung zu sterischer Interaktion des übertragenen Protons H2 und des Metall-Hydrids H1 (Abbildung 8). Daraus resultiert ein Energieunterschied der beiden Rotationen von 3.4 kcal·mol⁻¹. Es sollte erwähnt werden, dass im Falle der Hydrierung ein zusätzlicher Weg niedrigerer Energie zum (*Z*)-Olefin existiert (*vide infra*).

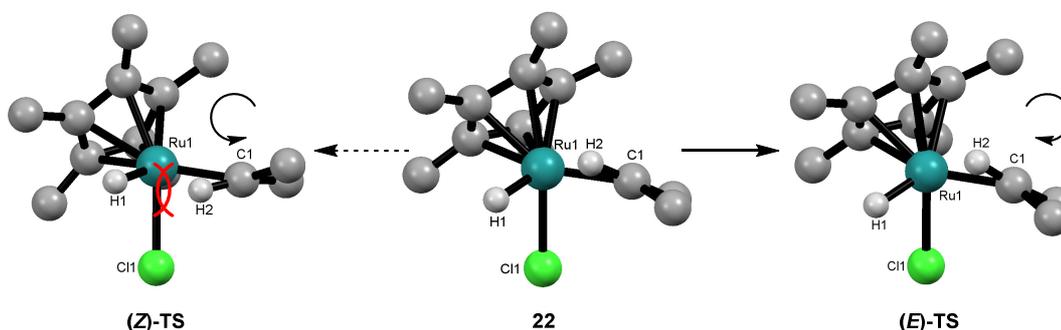
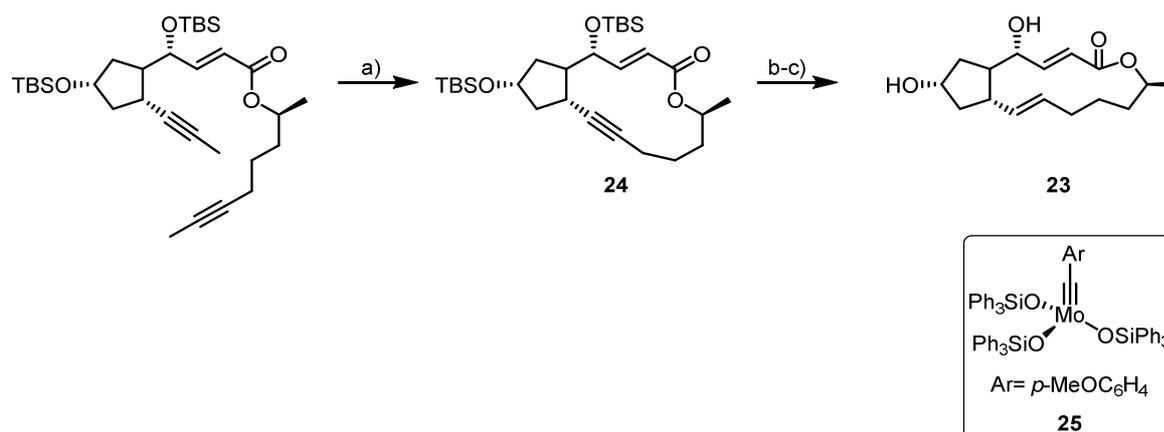


Abbildung 8. Mitte: Intermediat **22**; Rechts: Übergangszustand (**E**)-TS der Rotation um die C1–C2-Bindung im Uhrzeigersinn zu **21**: keine sterische Interaktion zwischen H1 und H2; Links: Übergangszustand (**Z**)-TS der Rotation um die C1–C2-Bindung im Gegenuhrzeigersinn: sterische Interaktion zwischen H1 und H2. Alle Strukturen werden entlang der C1–C2-Bindung gezeigt. Wasserstoffatome des Cp*-Liganden und der Methylgruppen des Butins wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Toleranz dieses katalytischen Systems gegenüber funktionellen Gruppen ist sehr hoch: lediglich konjugierte En-Ine und ein Substrat mit einem konjugierten (*E,E*)-Dien konnten nicht umgesetzt werden. Grund dafür ist wahrscheinlich die hohe Affinität von [Cp*Ru(II)]-Komplexen für mehrfach ungesättigte Substrate wie Diene oder Arene, die den Katalysator koordinativ absättigen.^[43] Allerdings leiden die isolierten Ausbeuten an einer substratabhängigen und zum Teil schlechten Produktselektivität: Sowohl das Alkan als auch verschiedene Doppelbindungsisomere werden unter den Reaktionsbedingungen gebildet.

Der synthetische Nutzen der *trans*-Hydrierung nach ringschließender Alkinmetathese wurde von Fuchs und Fürstner in der Totalsynthese von Brefeldin A (**23**) demonstriert (Schema 13).^[44] Nach der neu entwickelten selektiven semi-Reduktion von Alkin **24** wurden neben dem (*E*)-Olefin auch höhersubstituierte Doppelbindungsisomere in ca. 20% Ausbeute isoliert.

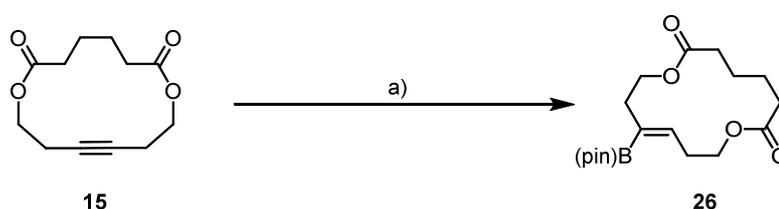


Schema 13. Totalsynthese von Brefeldin A *via* Alkinmetathese und *trans*-Hydrierung. a) **25** (5 mol%), Toluol, MS 5 Å, 80 °C, 67%; i) H₂ (30 bar), [(Cp*Ru(MeCN)₃)]PF₆] (5 mol%), CH₂Cl₂, 56%; c) aq. HCl, THF, 94%.

2.1.5. Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydroborierung von Alkinen

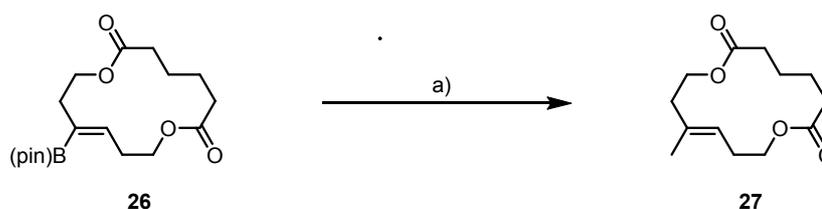
Unkatalysierte und Übergangsmetall-katalysierte Hydroborierungen von Alkinen liefern selektiv die *syn*-Additionsprodukte.^[45] Eine Ausnahme dazu bilden Übergangsmetall-katalysierte *trans*-Hydroborierungen von terminalen Alkinen, die über eine Metallvinyliden-Spezies verlaufen.^[45-46] Aufgrund dieses für die Selektivität notwendigen Intermediates, lassen sich die bekannten Methoden allerdings nicht auf

interne Alkine übertragen. Die Ausnahmestellung des [CpRu]-Katalysatorsystems unterstreichend, konnte in der Fürstner-Gruppe eine *trans*-selektive Hydroborierung interner Alkine entwickelt werden.^[47] Unter optimierten Bedingungen ließ sich mit Komplex **6** als Prä-Katalysator und Pinakolboran als Reagenz das Alkenylboran **26** in einer exzellenten *Z/E*-Selektivität von >98/2 und einer Ausbeute von 95% aus Makrolacton **15** darstellen (Schema 14). Da mit $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (**27**) als Prä-Katalysator nur ein Stereoisomerenverhältnis von 75/25 erreicht werden konnte, zeigte sich, dass der sterisch anspruchsvolle Cp*-Ligand in Komplex **6** essentiell für die beobachtete hohe Selektivität ist.



Schema 14. Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydroborierung. a) $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%), (pin)BH (1.2 Äquiv), CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 1 h, *E/Z*: >98/2, 95%.

Durch die selektive Synthese von Alkenylboranen lassen sich dank zahlreicher Funktionalisierungsmöglichkeiten eine Vielzahl an Produkten darstellen. Zum Beispiel konnte Alkenylboran **26** durch eine Suzuki-Miyaura-Kupplung mit Methyljodid in das trisubstituierte Olefin **27** überführt werden (Schema 15).



Schema 15. Darstellung eines tri-substituierten Olefins **27** via *trans*-Hydroborierung/Suzuki-Kupplung. a) $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (5 mol%), $\text{Cy}_3\text{P}\cdot\text{HBF}_4$ (5 mol%), MeI (1.2 Äquiv), KOH (3 Äquiv), THF, RT, 12 h, 53%.

Substrate mit potentiell dirigierenden Sauerstofffunktionalitäten in propargylier Position ließen sich unter den optimierten Bedingungen der *trans*-Hydroborierung allerdings nicht umsetzen. Das Unvermögen, die Regioselektivität der Reaktion zu steuern, verhindert derzeit eine breitere Anwendung der *trans*-Hydroborierung. Wie bereits bei der *trans*-Hydrierung festgestellt, sind auch Substrate mit konjugierten π -Systemen für diese Transformation ungeeignet.

2.1.6. Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrogermylierung von Alkinen

Die Gruppe um Murakami benutzte Komplex **6** als Prä-Katalysator für die *trans*-Hydrogermylierung interner Alkine.^[48] Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Synthese von Germolen durch doppelte *trans*-Hydrogermylierung von 1,3-Diinen, weshalb keine Aussage über die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen oder Regioselektivität getroffen werden kann.

2.1.7. Hydrostannierung von Alkinen

Die Übergangsmetall-katalysierte Hydrostannierung von Alkinen liefert üblicherweise selektiv das *syn*-Additionsprodukt.^[49] Daher wird angenommen, dass diese Reaktion den elementaren Schritten des Chalk-Harrod Mechanismus folgt.^[49b] Komplementär dazu liefern radikalische Hydrostannierungen mit AIBN oder Et₃B/O₂ als Initiatoren oft das *trans*-Additionsprodukt.^[50] Alternativ können auch katalytische Mengen starker Lewis-Säuren eingesetzt werden, um (*Z*)-Alkenylstannane *via* Hydrostannierung von Alkinen zu erhalten.^[51] Diese relativ harschen Reaktionsbedingungen zur *trans*-Hydrostannierung sind allerdings nicht für alle Anwendungen geeignet.^[49b] Besonders in Kombination mit der Vielzahl an Möglichkeiten, Alkenylstannane in trisubstituierte Olefine zu überführen, können selektive Methoden zur Hydrostannierung von Alkinen unter milden Reaktionsbedingungen den Zugang zu komplexen Zielstrukturen vereinfachen oder erst ermöglichen.

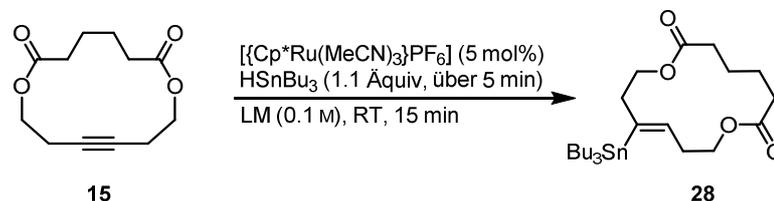
2.2. Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrostannierung von Alkinen

2.2.1. Reaktionsentwicklung einer Ruthenium-katalysierten *trans*-selektiven Hydrostannierung von Alkinen

Nach jetzigem Verständnis des Wu-Trost Mechanismus ist die Bildung eines σ -Komplexes aus dem Reagenz und dem Übergangsmetall der Auftaktschritt zur *trans*-selektiven Addition an interne Alkine. Da Stannane auf diese Weise mit Übergangsmetall-Komplexen interagieren können,^[52] konzentrierten sich erste Experimente auf diese Reagenzien. Tatsächlich wurde das gewünschte *trans*-

Additionsprodukt **28** durch Zugabe von HSnBu_3 zu einer Lösung aus Alkin **15** und kationischem Prä-Katalysator **6** in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten (Tabelle 2). Um vollständigen Umsatz zu gewährleisten, musste HSnBu_3 über fünf Minuten zugegeben werden. Eine mögliche Ursache für den positiven Effekt der langsamen Zugabe könnte in der Vergiftung des Katalysators durch Reaktion des σ -Stannan-Komplexes mit Überschuss HSnBu_3 zum bis-Stannyl-Komplex liegen.^[52] Die Reaktionszeiten waren sehr kurz, sodass direkt nach beendeter Zugabe des Reagenzes kein weiterer Umsatz festgestellt werden konnte. Die besten Resultate wurden in unpolaren und nichtkoordinierenden Lösungsmitteln erhalten, die in der Lage waren, den Katalysator vollständig zu lösen (Eintrag 1-2). Das *Z/E*-Verhältnis blieb unbeeinflusst vom Reaktionsmedium konstant bei ca. 85/15 (Eintrag 1-10) und die Konzentration nahm weder auf den Umsatz noch die Selektivität merklichen Einfluss (Eintrag 11-12). Reaktionen, die im Dunkeln oder in Gegenwart eines freien Radikals (TEMPO) durchgeführt wurden, ergaben vergleichbare Ergebnisse, weshalb ein radikalischer Mechanismus unwahrscheinlich ist (Eintrag 13-14).

Tabelle 2. Optimierung der *trans*-Hydrostannierung interner Alkine.^[a]



Eintrag	Lösungsmittel	Umsatz ^[b]	Ausbeute ^[c]	<i>Z/E</i> ^[d]
1	CH_2Cl_2	quant.	96%	86/14
2	DCE	quant.	97%	82/18
3	Aceton	41%	n. b.	83/17
4	$\text{MeCN}^{\text{[e]}}$	nicht quant.	66%	82/18
5	EtOAc	34%	n. b.	87/13
6	MeOH	16%	n. b.	93/7
7	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$	29%	n. b.	90/10

Eintrag	Lösungsmittel	Umsatz ^[b]	Ausbeute ^[c]	Z/E ^[d]
8	Et ₂ O ^[f]	21%	n. b.	92/8
9	Et ₂ O/CH ₂ Cl ₂	quant.	n. b.	85/15
10	THF	nicht quant.	n. b.	87/13
11 ^[g]	CH ₂ Cl ₂	quant.	97%	85/15
12 ^[h]	CH ₂ Cl ₂	quant.	94%	85/15
13 ^[i]	CH ₂ Cl ₂	quant.	94%	85/15
14 ^[j]	CH ₂ Cl ₂	quant.	78%	86/14

[a] Bu₃SnH wurde über 5 min zu einer 0.1 M Lösung des Substrats (0.1 mmol) und [{Cp*Ru(MeCN)₃}PF₆] (5 mol%) im angegebenen Lösungsmittel unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet. [b] Produkt/Alkin Verhältnis, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [c] Isolierte Ausbeute. [d] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [e] HSnBu₃ war nicht vollständig gelöst. [f] Der Katalysator war nicht vollständig gelöst. [g] 0.2 M Lösung. [h] 0.5 M Lösung. [i] Reaktion wurde im Dunkeln durchgeführt. [j] Reaktion wurde in Gegenwart von TEMPO (1.0 Äquiv) durchgeführt.

Um den Einfluss des Gegenions und des Cp-Liganden auf die Reaktion zu untersuchen, wurde die katalytische Aktivität mehrerer [CpRu]-Komplexe (Abbildung 9) getestet. Der Austausch des nichtkoordinierenden PF₆-Gegenion zum Chlorid-Liganden in den neutralen Komplexen **14** und **30** hatte geringere Ausbeuten aber keine Auswirkung auf die Stereoselektivität zur Folge (Tabelle 3, Eintrag 1-2). Liganden wie cod in Komplex **14**, die mit dem Alkin um die Koordination konkurrieren können, senkten den Umsatz signifikant (Eintrag 1). Der polymere Ru(III) Prä-Katalysator **30** wird unter diesen Reaktionsbedingungen wahrscheinlich mit HSnBu₃ zu Ru(II) reduziert und stellt somit eine ligandfreie [Cp*RuCl]-Quelle dar (Eintrag 2). Ein Indiz für diese Annahme lieferte die Beobachtung, dass **30** in Gegenwart von HSiEt₃ quantitativ zu tetrameren [{Cp*RuCl}₄] (**31**) umgesetzt wird. Wie bereits in den Studien zur *trans*-Hydroborierung gezeigt wurde,^[47] hat der sterische Anspruch des Cp-Liganden einen großen Einfluss auf die Stereoselektivität: Der wesentlich kleinere Cp-Komplex **27** lieferte nur ein Z/E-Verhältnis von 63/37 (Eintrag 3), während die etwas größeren *t*-Butyl-tetramethyl Derivate **34** und **35** das Verhältnis auf 96/4 verbessern konnte (Eintrag 4-5).

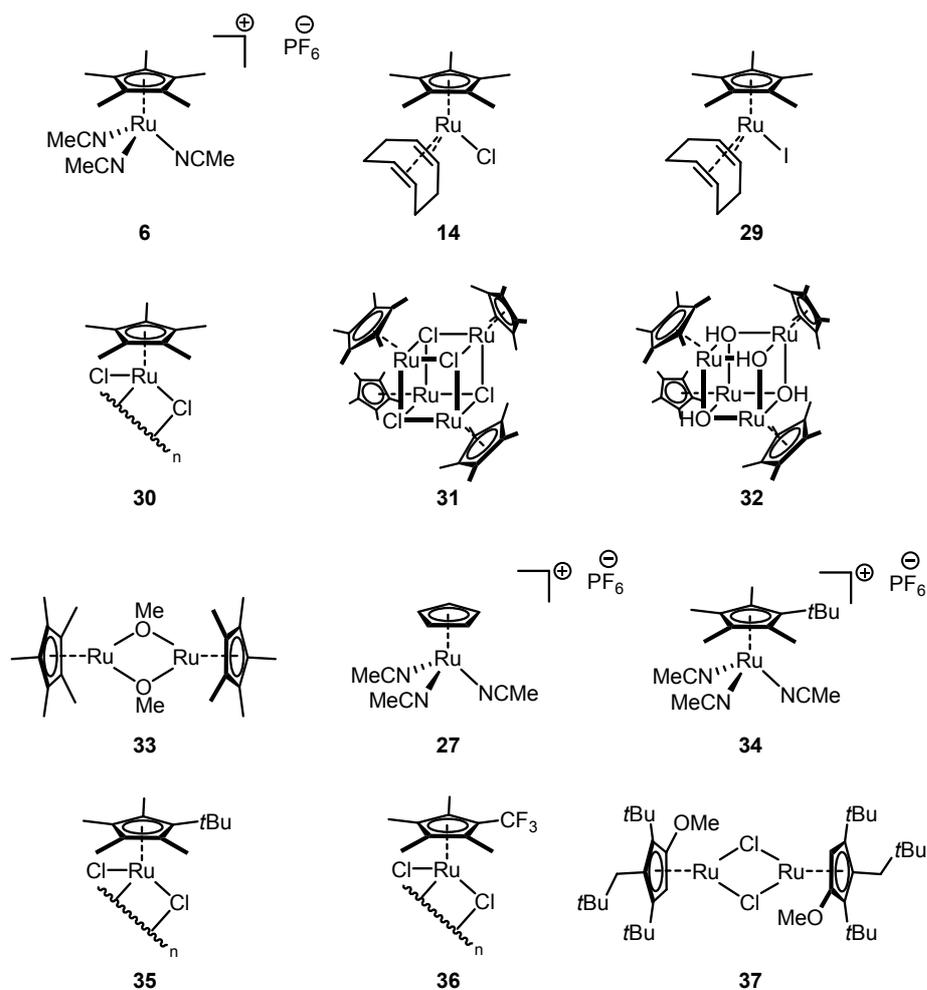
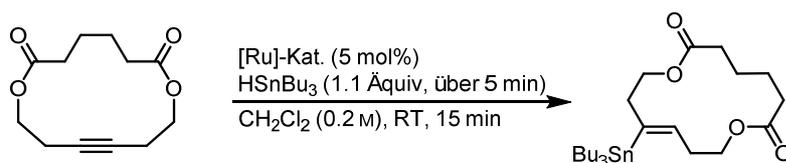


Abbildung 9. Ruthenium-Komplexe, die in dieser Arbeit verwendet wurden.^[53]

Um mögliche elektronische Einflüsse der Methylgruppen am Cp*-Liganden auf die Stereoselektivität auszuschließen, wurde zudem das Trifluormethyl-tetramethyl Derivat **36** getestet, welches die elektronischen Eigenschaften des Cp-Liganden aber die sterischen Eigenschaften des Cp*-Liganden imitiert.^[54] Das erreichte *Z/E*-Verhältnis von 93/7 suggeriert, dass die elektronischen Eigenschaften des Cp-Liganden eine untergeordnete Rolle spielen, während der leicht höhere sterische Anspruch einer CF₃-Gruppe im Verhältnis zu einer Methylgruppe ausreicht, um die Selektivität zu erhöhen (Eintrag 6).

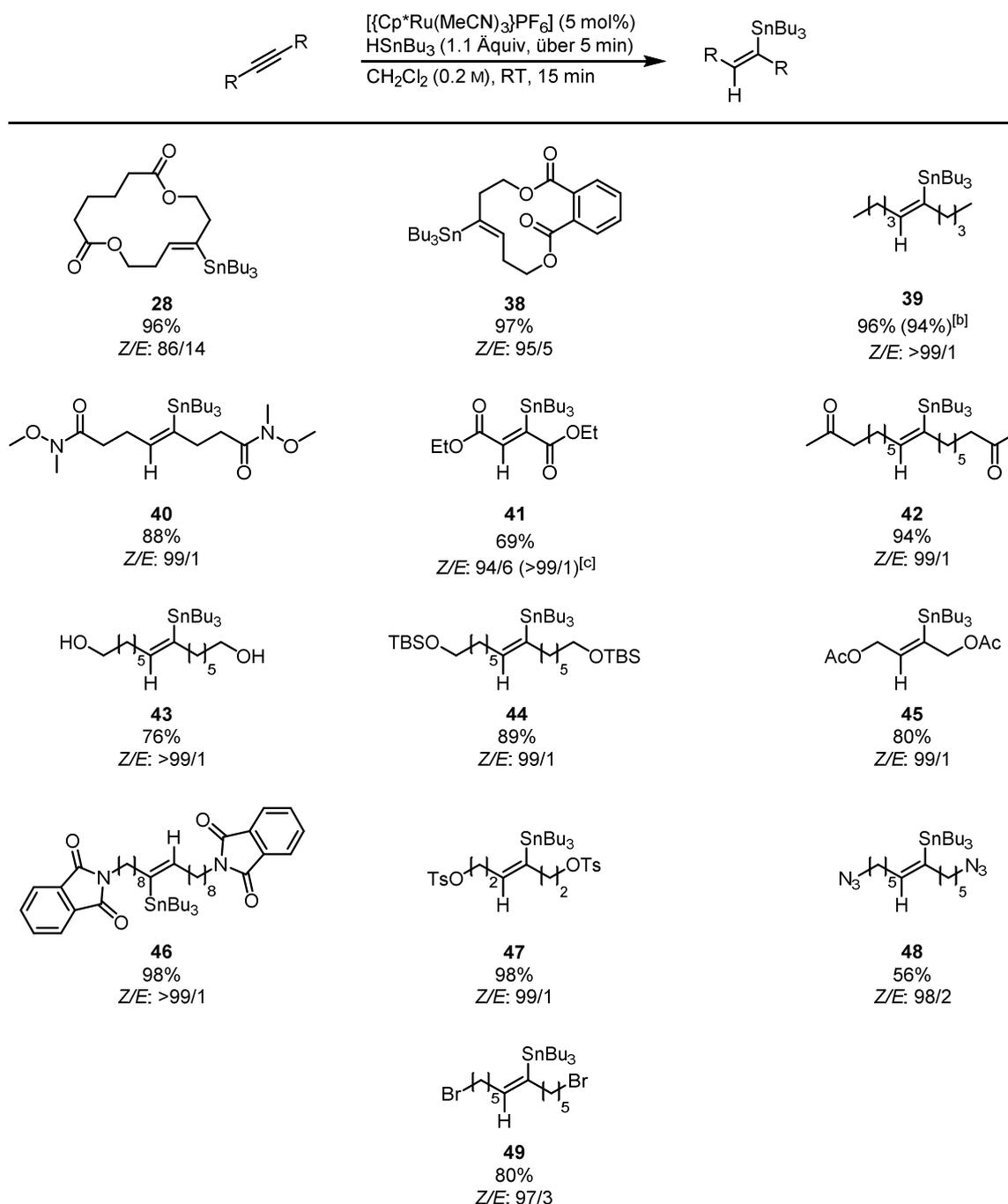
Tabelle 3. Einfluss der Liganden der (Prä-)Katalysatoren auf die *trans*-Hydrostannierung.^[a]

Eintrag	Prä-Katalysator	Umsatz ^[b]	Ausbeute ^[c]	Z/E ^[d]
1	14	nicht quant.	34%	84/16
2	30	quant.	85%	89/11
3	27	quant.	83%	63/37
4	35	quant.	83%	95/5
5	34	quant.	96%	96/4
6	36	quant.	n.b.	93/7

[a] Bu_3SnH wurde über 5 min zu einer 0.2 M Lösung des Substrats (0.1 mmol) und des Prä-Katalysators (5 mol%) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet. [b] Bestimmt mittels DC. [c] Isolierte Ausbeute. [d] Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts.

2.2.3. Toleranz der Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrostannierung von Alkinen gegenüber funktionellen Gruppen

Um für die Anwendung in der Synthese komplexer Strukturen geeignet zu sein, ist die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen eine integrale Anforderung an eine Reaktion. Daher wurden mehrere symmetrische Substrate mit unterschiedlichen Funktionalitäten auf Kompatibilität mit den Reaktionsbedingungen getestet (Tabelle 4). Mit dem Standardsubstrat **15** wurde in diesen Studien mit Komplex **6** das schlechteste Z/E-Verhältnis erzielt (**28**, vgl. Tabelle 3). Bei allen anderen hier gezeigten Substraten konnte hingegen auf den einfacher zugänglichen Prä-Katalysator **6** zurückgegriffen und in vielen Fällen eine Stereoselektivität nahe der Nachweisgrenze ($\geq 99/1$, $^1\text{H-NMR}$) erreicht werden. Die erfolgreiche Überführung eines zwölf-gliedrigen makrozyklischen Alkins in das Alkenylstannan **38** mit einer Stereoselektivität von 95/5 zeigte, dass die Ringspannung in Makrolacton **15** nicht der alleinige Grund für das schlechte Z/E-Verhältnis sein kann.

Tabelle 4. Toleranz der *trans*-Hydrostannierung gegenüber funktioneller Gruppen.^[a]

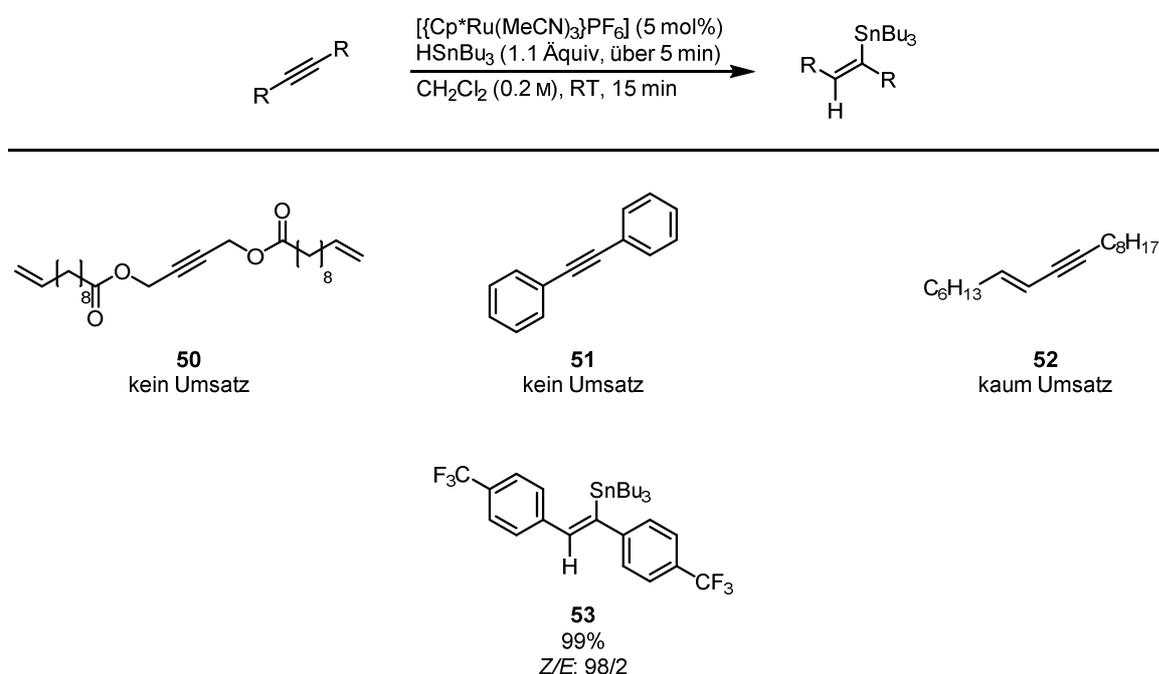
[a] Bu_3SnH wurde über 5 min zu einer 0.2 M Lösung des Substrats (0.1-0.2 mmol) und $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet; isolierte Ausbeuten; Z/E-Verhältnisse bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts.

[b] 3.5 mmol Ansatz. [c] Z/E-Verhältnis des isolierten Produkts.

Das Katalysatorsystem erwies sich tolerant gegenüber vielen üblichen funktionellen Gruppen. Neben Substraten, die polare oder reduzierbare Funktionalitäten aufweisen (**40-47**), waren auch primäre Azide (**48**) und Bromide (**49**), die unter radikalischen Bedingungen Probleme bereiten würden, mit den

Reaktionsbedingungen kompatibel. Im Gegensatz zur *trans*-Hydroborierung konnten auch Substrate mit polaren Gruppen in propargylier Position umgesetzt werden (**41**, **45**). Wie bereits bei verwandten Reaktionen beobachtet (*vide supra*), wird der Katalysator durch kompetitive Koordination anderer π -Systeme inhibiert, weshalb Bisolefin **50**, Tolan (**51**) und En-In **52** unter den Reaktionsbedingungen unberührt blieben (Tabelle 5). Die Hydrostannierung zum Stilben-Derivat **53**, das signifikant elektronenärmere und daher schlechter koordinierende Aromaten als Tolan aufweist, war hingegen erfolgreich.

Tabelle 5. *trans*-Hydrostannierung von Substraten mit weiteren π -Systemen.^[a]



[a] Bu_3SnH wurde über 5 min zu einer 0.2 M Lösung des Substrats (0.1-0.2 mmol) und $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (5 mol%) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet; isolierte Ausbeuten; Z/E-Verhältnisse bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts.

2.2.4. Regioselektivität der Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrostannierung unsymmetrischer Substrate

Die synthetische Relevanz jeder Reaktion, die mehr als ein Regio- und/oder Stereoisomer bilden kann, steht in unmittelbarer Relation mit ihrer Selektivität. Die exzellente Stereoselektivität zum *trans*-Additionsprodukt, die bei der Hydrofunktionalisierung von Alkinen mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -Katalysatoren erreicht wird, scheint

eine intrinsische Eigenschaft des Katalysators zu sein und kaum von den Substituenten des Alkins beeinflusst zu werden. Die Regioselektivität hingegen wird hauptsächlich von den unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften der Substituenten und derer Interaktionen mit dem Katalysator bestimmt.

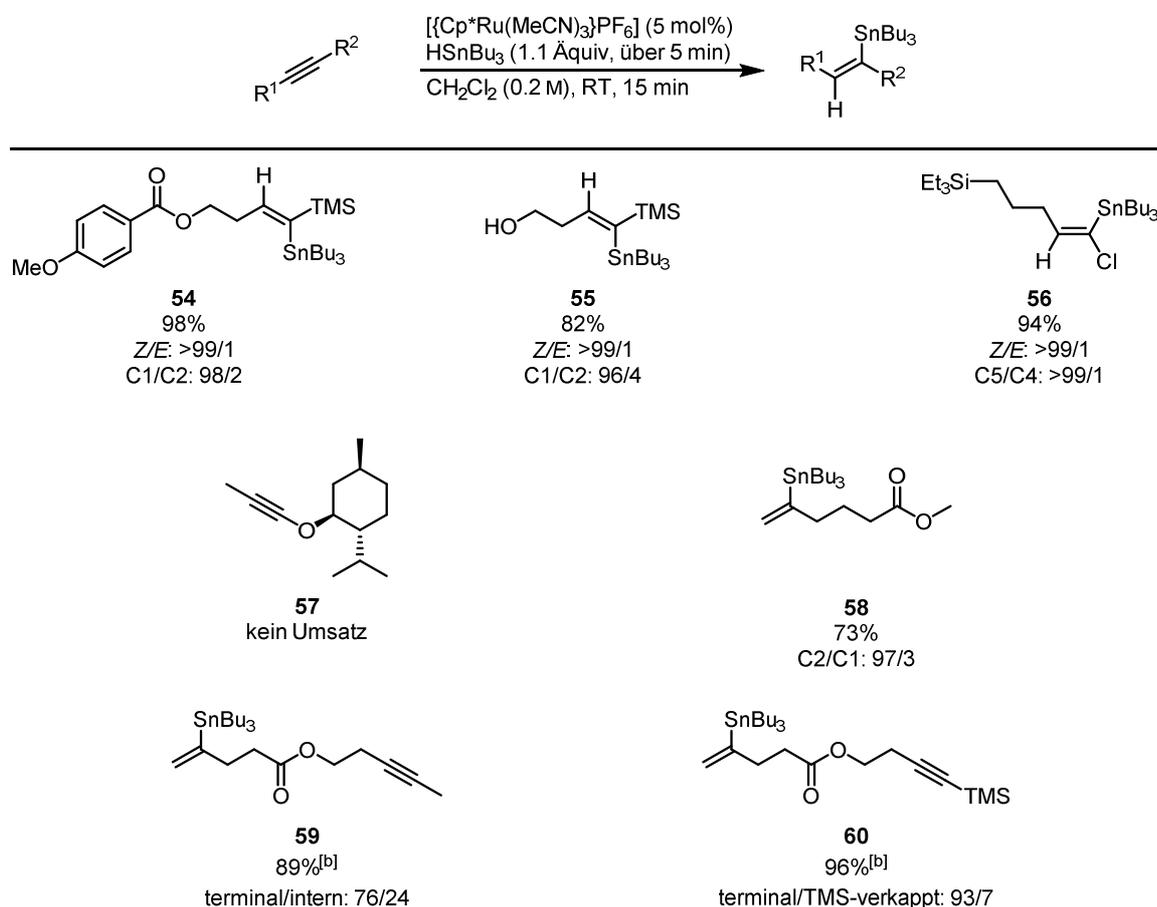
Um den Geltungsbereich der neu entwickelten Methode zur *trans*-Hydrostannierung weiter auszudehnen, wurden unsymmetrische Alkine unter den optimierten Reaktionsbedingungen umgesetzt. Das Augenmerk dieser Studien lag auf sterisch voreingenommenen, elektronisch polarisierten oder mit potentiell koordinierenden Funktionalitäten versehenen Alkinen.

Um Regioselektivität zu induzieren, wurden zunächst Alkine verwendet, die aufgrund ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften eine gute Differenzierung der Substituenten ermöglichen. 1-TMS- und 1-Chloro-Alkine konnten in der Tat selektiv in die am C1 stannierte Produkte **54**, **55** und **56** überführt werden (Tabelle 6). Andere 1-Alkoxy-Alkine waren jedoch unreaktiv (**57**). Da terminale Alkine mit Komplex **6** Vinyliden-Komplexe bilden,^[55] war für diese Substratklasse eine Anpassung der Reaktionsbedingungen notwendig: Um den Kontakt des terminalen Alkins mit dem Katalysator in Abwesenheit des Reagenzes so kurz wie möglich zu halten, wurde eine Lösung aus terminalem Alkin und HSnBu_3 in CH_2Cl_2 zu einer Lösung von Prä-Katalysator **6** in CH_2Cl_2 über 10 min gegeben. Analog zur *trans*-Hydrosilylierung ließ sich auf diese Weise nur das am C2 stannierte Produkt **58** in guten Ausbeuten erhalten.^[17] Die Selektivität der Reaktion mit terminalen und TMS-verkappten Alkinen lässt sich am besten über die sterischen Unterschiede der Substituenten erklären: In dem regiodeterminierenden Übergangszustand des Wu-Trost Mechanismus ähnlich zu **8** in Abbildung 4 wird das Hydrid so übertragen, dass die sterische Interaktion zwischen dem Reagenz und den Substituenten des Alkins am geringsten ist. In der Reaktion zu Alkenylstannan **56** hingegen kommen wahrscheinlich die elektronischen Eigenschaften des Alkins stärker zum Tragen, weshalb das Hydrid auf den elektronenärmeren Kohlenstoff der Dreifachbindung übertragen wird.

Die relative Reaktivität der hier genannten Alkine wurde anhand von Substraten getestet, die sowohl ein terminales als auch internes beziehungsweise TMS-verkapptes Alkin enthalten. Wie in Studien zur *trans*-Hydrosilylierung beschrieben,^[21] sind terminale Alkine reaktiver als interne, weshalb die Alkenylstannane **59** und **60** jeweils

den Hauptanteil der isolierten Isomeren-Gemische ausmachten. Die Chemoselektivität von 76% (**59**) und 93% (**60**) lässt zudem auf eine höhere Reaktivität von internen gegenüber TMS-verkappten Alkinen schließen.

Tabelle 6. *trans*-Hydrostannierung von terminalen und 1-Heteroatom-Alkinen.^[a]

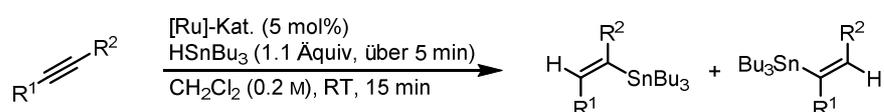


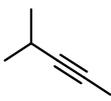
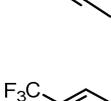
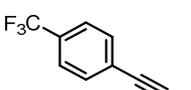
[a] Bu_3SnH wurde über 5 min zu einer 0.2 M Lösung des Substrats (0.1-0.2 mmol) und $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben. Terminale Alkine wurden mit HSnBu_3 als Lösung in CH_2Cl_2 über 10 min zu einer Lösung von $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ in CH_2Cl_2 gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet; isolierte Ausbeuten; Z/E-Verhältnisse des Hauptisomers und Chemoselektivitäten bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts. [b] HSnBu_3 (1.0 Äquiv) wurde verwendet.

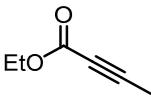
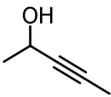
Im Kontrast zur *trans*-Hydrostannierung wurde bei der Umsetzung von internen Alkinen mit zwei Kohlenstoffsubstituenten unter den vorherigen Reaktionsbedingungen keine zufriedenstellende Regioselektivität erreicht (Tabelle 7, Eintrag 1, 3, 5, 7). Da weder die Reaktionstemperatur noch das Lösungsmittel einen Einfluss hatten, wurde wiederum die Selektivität unterschiedlicher Prä-Katalysatoren untersucht (Tabelle 7). Der sterische Unterschied einer Isopropyl- gegenüber einer Methyl-Gruppe ist nicht so ausgeprägt wie der zwischen den Substituenten von terminalen und TMS-verkappten

Alkine und resultierte daher sowohl mit Prä-Katalysator **6** als auch **31** in einer Regioselektivität von ca. 80/20 (Eintrag 1-2). Wiederum wird das proximal zur sterisch anspruchsvolleren Gruppe stannierte Produkt bevorzugt gebildet. Konjugation des Alkins an einen elektronenarmen Aromaten hatte im Vergleich zur rein sterischen Differenzierung des Alkins eine unselektivere Reaktion zur Folge (Eintrag 3-4). Bei einem zum Ester konjugiertem Alkin hingegen konnte der Komplex **31** die Regioselektivität gegenüber Prä-Katalysator **6** von 40/60 auf 6/94 verbessern und erreichte damit vergleichbare Ergebnisse zur *trans*-Hydrosilylierung ähnlicher Substrate (Tabelle 1).^[22b] Gleichzeitig erhöhte sich die Reaktionszeit drastisch und HSnBu_3 musste über 1.5 h zugegeben werden (Eintrag 5-6). Propargylische Ketone ließen sich jedoch weder vollständig noch selektiv umsetzen. Das hervorstechendste Ergebnis wurde mit einem propargylischen Alkohol erhalten: Bei gleichbleibender Reaktionszeit erreichte der Chlorid-Komplex **31** eine Selektivität nahe der Detektionsgrenze (98/2, $^1\text{H-NMR}$) (Eintrag 8), während mit dem kationischen Komplex **6** die Regiodifferenzierung scheinbar nur aufgrund des sterischen Anspruch des sekundären Alkohols stattfand (Eintrag 7, vgl. Eintrag 1). Im Gegensatz zur verwandten *trans*-Hydrosilylierung (Tabelle 1),^[22a] bildeten beide getestete Prä-Katalysatoren bevorzugt das proximal zum Alkohol stannierte Produkt. Die exzellente Regioselektivität wurde von allen getesteten Prä-Katalysatoren, die ein koordinierendes Anion hatten, beibehalten (Eintrag 8-12), während die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Cp-Liganden keinen großen Einfluss hatten (Eintrag 13).

Tabelle 7. Katalysator-Testreihe zur regioselektiven Umsetzung unsymmetrischer, interner Alkine.^[a]



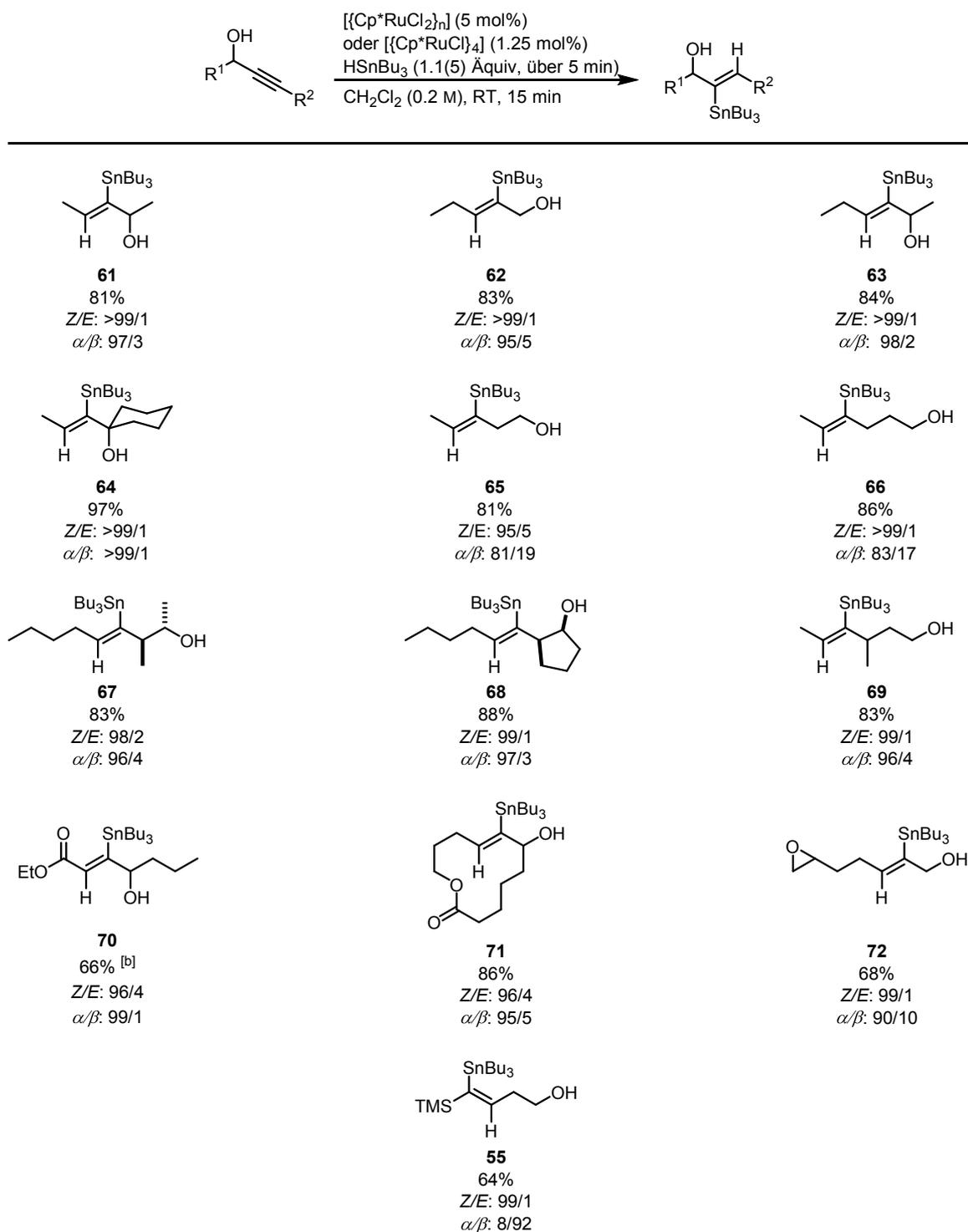
Eintrag	Substrat	Pr\u00e4-Katalysator	Ausbeute ^[b]	Z/E ^[c]	α/β ^[d]
1		$\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6\}$ (6)	90%	99/1	79/21
2		$\{[\text{Cp}^*\text{RuCl}_4]\}$ (31)	68%	99/1	84/16
3		$\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6\}$ (6)	93%	$\geq 99/1$	66/34
4		$\{[\text{Cp}^*\text{RuCl}_4]\}$ (31)	87% ^[e]	99/1	55/45

Eintrag	Substrat	Prä-Katalysator	Ausbeute ^[b]	Z/E ^[c]	α/β ^[d]
5		[{Cp* <i>Ru</i> (MeCN) ₃ }PF ₆] (6)	90%	99/1	40/60
6 ^[f]		[{Cp* <i>Ru</i> Cl ₄] (31)	71% ^[g]	95/5	6/94
7		[{Cp* <i>Ru</i> (MeCN) ₃ }PF ₆] (6)	91%	99/1	74/26
8		[{Cp* <i>Ru</i> Cl ₄] (31)	81%	99/1	98/2
9		[Cp* <i>Ru</i> (cod)Cl] (14)	73%	99/1	97/3
10		[{Cp* <i>Ru</i> Cl ₂] _n] (30)	88%	99/1	97/3
11		[{Cp* <i>Ru</i> OH ₄] (32)	74%	99/1	98/2
12		[{Cp* <i>Ru</i> OMe ₂] (33)	55%	99/1	98/2
13		[{Cp [^] <i>Ru</i> Cl ₂] (37)	63%	99/1	90/10

[a] Bu₃SnH wurde über 5 min zu einer 0.2 M Lösung des Substrats (0.1-0.2 mmol) und des Katalysators (5 mol%) in CH₂Cl₂ unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet. [b] Isolierte Ausbeuten. [c] Z/E Verhältnis des Hauptisomers, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [d] Verhältnis des proximal/distal zur Gruppe mit der nach der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention höchsten Priorität stannierten Produkts, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [e] Produkt/Alkin Verhältnis, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [f] HSnBu₃ wurde über 1.5 h zugegeben. [g] Ausbeute des reinen Z-konfigurierten, distal zum Ester stannierten Produkts.

2.2.5. Regioselektive *trans*-Hydrostannierung von Alkinolen

Um den dirigierenden Effekt einer Hydroxy-Gruppe zu verifizieren, wurden Alkine mit Alkoholen in unterschiedlichen Abständen zur Dreifachbindung getestet (Tabelle 8).^[56] Sowohl primäre als auch sekundäre und tertiäre propargylische Alkohole erwiesen sich als exzellente dirigierende Gruppen (**61**, **62**, **63**, **64**). Der zunehmende sterische Anspruch dieser Reihe scheint die erzielte Selektivität zusätzlich zu verbessern. Ein ähnlicher Trend wurde auch bei größerem Abstand des Alkohols festgestellt: Im Gegensatz zu linearen (bis-)homopropargylischen Alkoholen (**65**, **66**), konnten Substrate mit einer zusätzlichen Verzweigung in propargylischer Position sehr selektiv umgesetzt werden (**67**, **68**, **69**). Die passende Kombination aus Alkohol und Ester erwies sich als ertragreich, wobei hier wiederum die Zugabegeschwindigkeit des Stannans angepasst werden musste (**70**).

Tabelle 8. Regioselektive *trans*-Hydrostannierung von Alkinolen.^[a]

[a] Bu₃SnH wurde über 5 min zu einer 0.2 M Lösung des Substrats und des Katalysators (5 mol%) in CH₂Cl₂ unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet; isolierte Ausbeuten; *Z/E*-Verhältnisse des Hauptisomers bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts; α/β beschreibt das Verhältnis des proximal/distal zur Hydroxy-Gruppe stannierten Produkts, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [b] HSnBu₃ wurde über 20 min zugegeben.

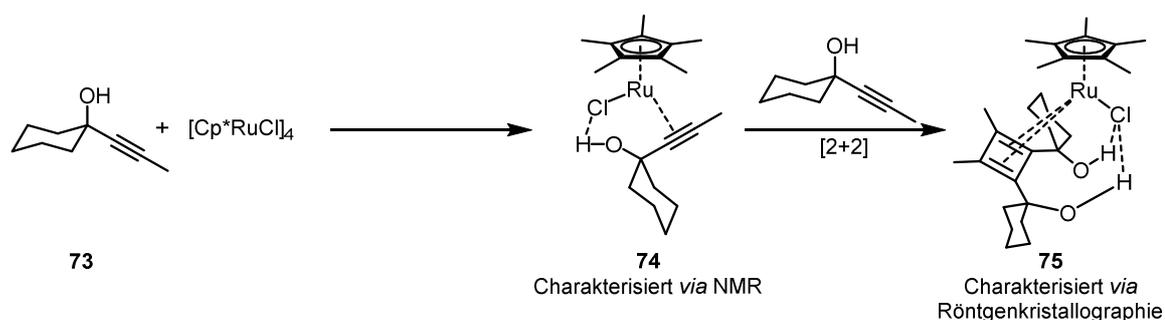
Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass ein homopropargylierender Alkohol nicht in der Lage war, die dirigierende Funktion einer TMS-Verkappung zu überschreiben (**55**). In Hinblick auf eine mögliche Kombination der neuen Methodik mit ringschließender Alkin-Metathese wurde auch ein makrozyklisches Substrat getestet, dessen Ringspannung sowohl die Stereo- als auch die Regioselektivität nicht beeinflusste (**71**). Auf einen erschöpfenden Test der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wurde an dieser Stelle verzichtet, da dieser bereits mit dem nahe verwandten Prä-Katalysator **6** durchgeführt wurde (Tabelle 4). Die erfolgreiche Reaktion zum Epoxid **72** zeigte jedoch, dass auch mit dem Chlorid-Komplex **31** relativ reaktive Gruppen wie Epoxide unberührt bleiben.

2.3. Die Wasserstoffbrücke als dirigierendes und aktivierendes Element der *trans*-Hydrometallierung und anderer Reaktionen

2.3.1. Studien zur Ursache des dirigierenden Effekts von Alkoholen

Die erhaltene Selektivität der *trans*-Hydrostannierung propargylierender Alkohole mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ (**31**) als Prä-Katalysator war zunächst kontra-intuitiv. Durch Koordination des Alkins und des Stannans an das $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]$ -Fragment bildet sich laut unserem Verständnis des Mechanismus ein 18 VE Ruthenium(II)-Komplex, der keine weitere freie Koordinationsstelle aufweist. Daher sollte in diesem Komplex und dem darauffolgenden regio-determinierenden Schritt eine Koordination der Hydroxy-Gruppe an das Ruthenium-Zentrum nicht möglich sein. In Anbetracht der in diesem Falle exzellenten Regioselektivität erscheint eine solche Interaktion allerdings wahrscheinlich. Um diesen Widerspruch näher zu beleuchten, wurde die Koordination eines propargylierenden Alkohols an katalytisch aktive „ $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]$ “-Komplexe untersucht. Für erste Versuche wurde der Komplex **31** als $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]$ -Quelle gewählt, da auf diese Weise keine kompetitiven Liganden im System vorhanden sind und bekannt war, dass der tetramere Komplex **31** nach Zugabe von sterisch anspruchsvollen Liganden leicht in mononukleare Komplexe zerfällt.^[57] Der tertiäre Alkohol **73** wurde benutzt, um unerwünschte Nebenreaktionen, wie die Ruthenium-katalysierte Redoxisomerisierung von sekundären und primären propargylierenden Alkoholen zu Enonen,^[58] auszuschließen.

Zugabe von propargylichem Alkohol **73** zu Komplex **31** in CH_2Cl_2 resultiert in einem unmittelbaren Farbumschlag von orange/braun zu tief-violett. Untersuchung einer solchen Lösung mittels ^{13}C -NMR Spektroskopie zeigte eine starke Tieffeld-Verschiebung der Alkin-Kohlenstoffkerne (130.2/154.8 ppm) gegenüber dem freien Alkin (80.2/83.7 ppm), die indikativ für ein Alkin als vier-Elektronendonator Ligand ist und somit eine direkte Koordination des Alkohols an das 18 VE Ruthenium-Zentrum ausschließt.^[59] Die gleichzeitige Tieffeld-Verschiebung des Protons der Hydroxy-Gruppe (von 1.96 ppm im freien Alkin zu 5.08 ppm) ließ daher auf eine starke Wasserstoffbrücke zum Chlorid-Liganden und damit auf den Komplex **74** schließen. Versuche, aus einer Alkin **73** und Komplex **31** enthaltenden Lösung Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, resultierten in der Isolierung des Zyklobutadien-Komplexes **75** in Form rot-brauner Kristalle (Schema 16).



Schema 16. Darstellung des Zyklobutadien-Komplexes **75**.

Die erhaltene Kristallstruktur von **75** (Abbildung 10) ließ einige Rückschlüsse auf die Ursache der beobachteten Regioselektivität der *trans*-Hydrostannierung zu, da die beiden Hydroxy-Gruppen zwei Wasserstoffbrücken zum Chlorid-Liganden ausbilden. Diese organisierenden Interligand-Interaktionen erscheinen stark genug, die beiden sterisch anspruchsvollen tertiären Alkohole in dieser [2+2]-Zykloaddition direkt miteinander zu verknüpfen und den damit verbundenen energetischen Nachteil zu überwinden.

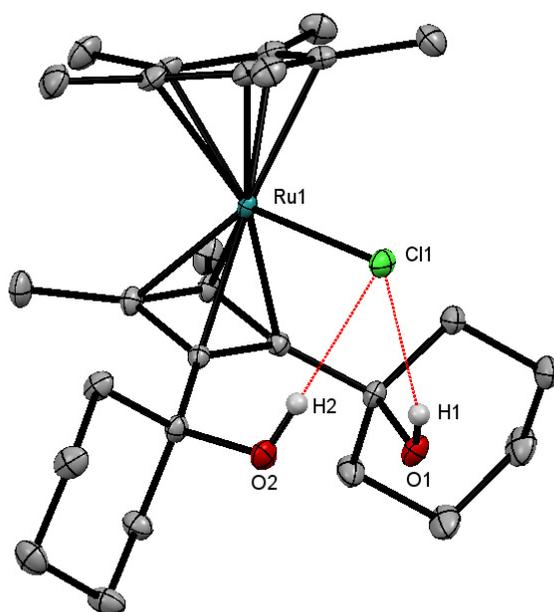


Abbildung 10. Kristallstruktur des Zyklobutadien-Komplexes **75**. H-Atome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Um auch ein katalytisch relevantes mono-Alkin Addukt **74** auf sekundäre Ligand-Interaktionen zu untersuchen, wurde der Cp*- durch den η^5 -1-Methoxy-2,4-*tert*-butyl-3-neopentyl-cyclopentadienyl- (Cp[^]) Liganden ausgetauscht, dessen sterischer Anspruch die Koordination eines zweiten Alkins und damit die unerwünschte [2+2]-Zykloaddition unterdrücken sollte.^[60] Tatsächlich bildeten sich durch Abkühlung einer tief-violetten Lösung aus propargylichem Alkohol **73** und Komplex **37** in THF die gewünschten Einkristalle, welche mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten (Abbildung 11).

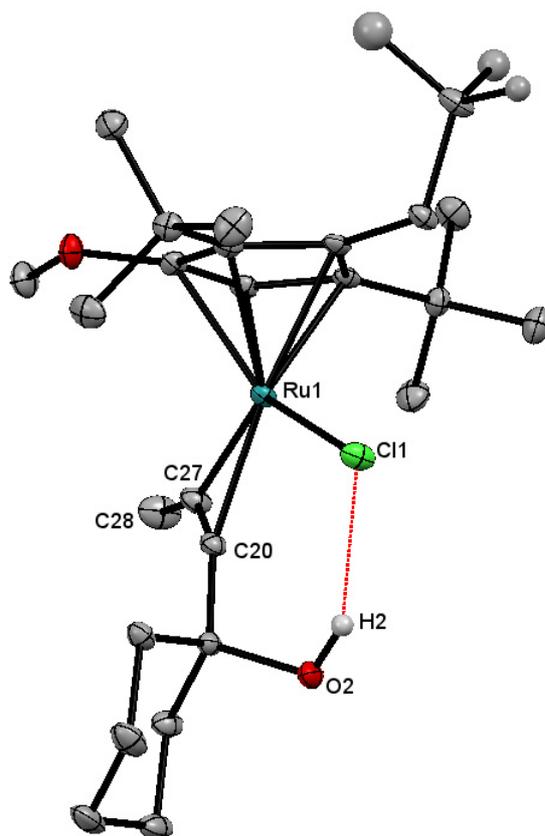


Abbildung 11. Kristallstruktur des $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{alkin})]$ -Komplexes **76**. H-Atome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Wie in der Kristallstruktur des Zyklobutadien-Komplexes **75**, bildete die Hydroxy-Gruppe in Struktur **76** eine Wasserstoffbrücke (2.242 Å) zum Chlorid-Liganden aus. Aufgrund der $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Distanz kann die Wasserstoffbrücke als „kurz“ und „stark“ bezeichnet werden.^[61] Ebenso wiesen die NMR-Spektren einer Lösung aus propargylichem Alkohol **73** und Komplex **37** starke Tieffeld-Verschiebungen der Alkin-Kohlenstoffkerne (von 80.2/83.7 ppm im freien Alkin zu 123.0/150.3 ppm) und des Protons der Hydroxy-Gruppe (von 1.96 ppm im freien Alkin zu 5.28 ppm) auf. Die Bindungslänge der C20–C27-Bindung (1.263 Å) ist verglichen mit einem ähnlichen Propinylzyklohexanol-Derivat (1.179 Å)^[62] verlängert, was mit dem stark von der Linearität abweichenden C20-C27-C30-Bindungswinkel (145.46°) für eine Aktivierung des Alkins spricht. Die Unterschiede der Ru1–C20/C27-Bindungslängen (2.0766 Å und 2.0661 Å) stimmten gut mit der im ^{13}C -NMR beobachteten Polarisierung des Alkins überein. Auch ein NOE-Signal zwischen der Methyl-Gruppe des Alkins und dem Proton am Cp^{*}-Liganden ließ vermuten, dass diese Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft stehen und somit die Struktur in Lösung mit der im Feststoff vergleichbar ist. In

Kombination mit der katalytischen Aktivität von $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_2$ (Tabelle 7, Eintrag 13) deuteten diese Daten auf eine hohe Relevanz der Struktur **76** für die *trans*-Hydrostannierung mit **31** hin. Daraus folgte, dass die Wasserstoffbrücke des propargylischen Alkohols mit dem Chlorid-Liganden maßgeblich für die Regioselektivität verantwortlich sein könnte.

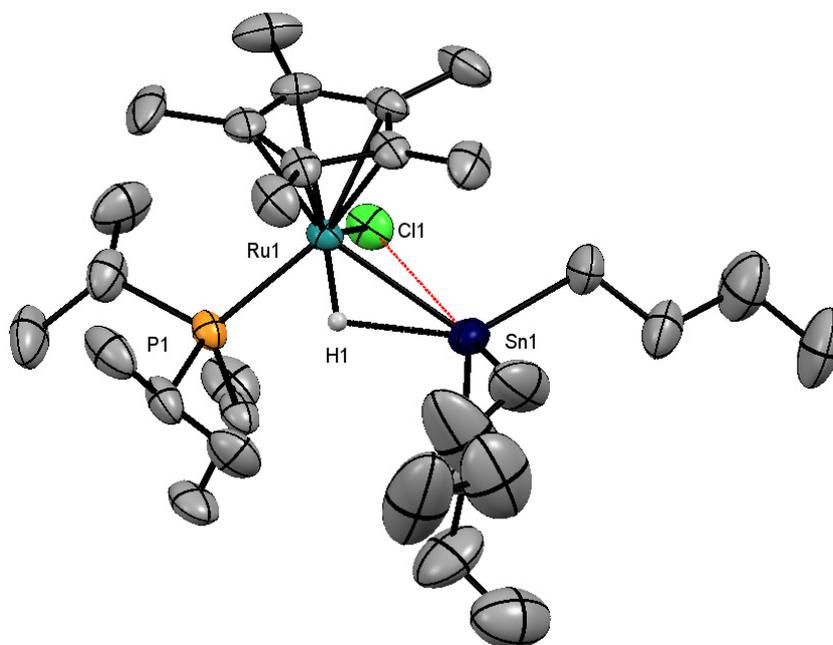


Abbildung 12. Kristallstruktur des $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{HSnBu}_3)\text{PiPr}_3]$ -Komplexes. H-Atome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Des Weiteren wurde in ergänzenden Studien zur Struktur von $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{L})(\text{HSnR}_3)]$, wie bei literaturbekannten $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{L})(\text{HSiR}_3)]$ -Komplexen^[63], eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem σ -Stannan- und Chlorid-Liganden gefunden (Abbildung 12).^[64]

Diese Daten ergeben ein Model, das sowohl die hohe Reaktivität als auch ausgezeichnete Regioselektivität erklären kann (Abbildung 13). Die stabilisierenden Interligand-Interaktionen der protischen Funktionalität am Substrat und dem Reagenz mit dem Chlorid-Liganden begünstigen die Bildung eines Komplexes, in dem der produktive und selektive Hydrid-Angriff auf das Alkin optimal vorbereitet ist. In diesem Model fungiert das Alkin als zwei-Elektronendonator Ligand. Angenommen, dass die aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum ersichtliche Polarisierung des vier-Elektronendonator Alkins in Komplex **76** auf dieses System übertragbar sind, erfolgt die Übertragung des Hydrids auf

die elektronenärmere Position des Alkins. Dadurch wäre die regioselektive Reaktion zum proximal zum Alkohol stannierte Alkenylstannan neben der Ausrichtung des Alkins durch die Wasserstoffbrücke zusätzlich elektronisch begünstigt.

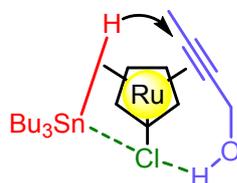


Abbildung 13. Model zur Erklärung der Regioselektivität. Zur Übersichtlichkeit ist Cp* als Zyklopentan dargestellt.

Um das Model in Abbildung 13 zu validieren und die damit verbundene Reaktivität weiter auszunutzen, wurden Vorhersagen getroffen, die von diesem System erfüllt werden müssten: (1) Da die Regioselektivität hauptsächlich ein Resultat des dualen Bindungsmodus des Alkins ist, sollten auch andere *trans*-Hydrometallierungsreagenzien nach diesem Model reagieren. Zudem ist zu erwarten, dass die dirigierende Wirkung einer Wasserstoffbrücke zwischen Substrat und Übergangsmetallhalogenid ein generelles Prinzip ist. (2) Apolare, aprotische Lösungsmittel sollten die Interligand-Interaktionen am wenigsten beeinträchtigen und sich somit am besten für diese Reaktion eignen. (3) Auch andere funktionelle Gruppen mit aziden Protonen sollten eine dirigierende Wirkung haben. (4) Dabei sollte die Regioselektivität sowohl mit dem pK_s der funktionellen Gruppe als auch den Wasserstoffbrückenakzeptor-Eigenschaften des anionischen Liganden korrelieren. (5) Die zusätzliche Stabilisierung der Koordination des Alkins durch die Wasserstoffbrücke sollte sich zudem in einer besseren Toleranz der Reaktion gegenüber kompetitiv an das Ruthenium-Zentrum bindender funktioneller Gruppen zum Ausdruck bringen.

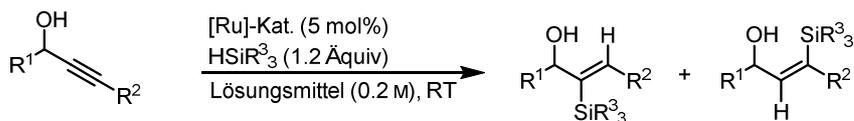
2.3.2. Der Effekt der Wasserstoffbrücke auf *trans*-Hydrometallierungen von Alkinen

Bemerkung: Die Experimente zur *trans*-Hydrosilylierung und *trans*-Hydrogermylierung wurden von Karin Radkowski durchgeführt.

2.3.2.1. Wasserstoffbrücken-dirigierte *trans*-Hydrosilylierung

Die *trans*-Hydrosilylierung von propargylischen Alkoholen mit $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (**6**) als Prä-Katalysator ergab selektiv das distal zum Alkohol silylierte Produkt (Tabelle 1).^[22a] Durch Verwendung von $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ (**31**) als Prä-Katalysator lässt sich, wie erwartet, diese inhärente Präferenz nach dem Modell in Abbildung 13 invertieren (Tabelle 9, Eintrag 1-2). In polaren und protischen Lösungsmitteln wird die Wasserstoffbrücke inhibiert, das Alkin wird nicht mehr ausgerichtet und das Verhältnis der Regioisomere ist daher vergleichbar mit jenem in Eintrag 1 (Eintrag 4-5). In Pentan hingegen wurden minimal bessere Resultate erreicht, obwohl die schlechte Löslichkeit des Katalysators und Substrats die Anwendbarkeit stark beeinträchtigen kann (Eintrag 3, 6). Diese Effekte wurden sowohl bei primären als auch bei sekundären und tertiären Alkoholen beobachtet (Eintrag 1-13). Auch die *trans*-Hydrosilylierung eines primären homo-propargylischen Alkohols lieferte das proximal silylierte Produkt in guter Selektivität (Eintrag 14-15). Das Ergebnis war weitgehend unabhängig vom eingesetzten Silan (Eintrag 6, 9, 12-13), wobei beachtet werden sollte, dass sich das mit $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ distal zum Alkohol silylierte Produkt zersetzt^[22a] und die Regioselektivität nur durch die leicht geringeren Ausbeuten abschätzen lässt (Eintrag 13).

Tabelle 9. Einfluss von Prä-Katalysator und Lösungsmittel auf die Regioselektivität der *trans*-Hydrosilylierung.^[a]



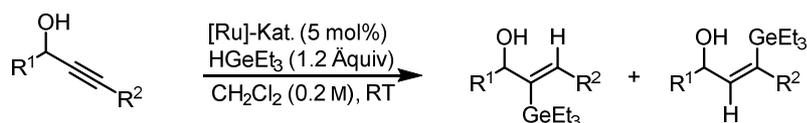
Eintrag	Substrat	Prä-Kat.	Silan	LM	Ausbeute ^[b]	α/β ^[c]
1		6	Et ₃ SiH	CH ₂ Cl ₂	72%	12/88
2		31	Et ₃ SiH	CH ₂ Cl ₂	96%	88/12
3		31	Et ₃ SiH	Pentan	81%	89/11
4		31	Et ₃ SiH	Aceton	83%	26/74
5		31	Et ₃ SiH	MeOH	70% ^[d]	15/85
6		31	BnMe ₂ SiH	Pentan	90%	86/14
7		6	Et ₃ SiH	CH ₂ Cl ₂	80%	7/93
8		31	Et ₃ SiH	Pentan	70%	91/9
9		31	BnMe ₂ SiH	Pentan	84%	91/9
10		6	Et ₃ SiH	CH ₂ Cl ₂	86%	43/57
11		31	Et ₃ SiH	Pentan	99%	≥99/1
12		31	BnMe ₂ SiH	Pentan	92%	≥99/1
13		31	(EtO) ₃ SiH	Pentan	86%	≥99/1
14		6	Et ₃ SiH	CH ₂ Cl ₂	99%	45/55
15		31	Et ₃ SiH	Pentan	83%	87/13

[a] R₃SiH wurde zu einer 0.2 M Lösung des Substrats und des Prä-Katalysators (5 mol%) im angegeben Lösungsmittel unter Argon Atmosphäre gegeben. Die Reaktion wurde aufgearbeitet, sobald laut DC vollständiger Umsatz erreicht wurde; *Z/E* Verhältnis des Hauptisomers war in allen Fällen >95/5, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [b] Isolierte Ausbeuten. [c] Verhältnis des proximal/distal zur Hydroxy-Gruppe silylierten Produkts, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [e] Vollständiger Umsatz konnte nicht erreicht werden

2.3.2.2. Wasserstoffbrücken-dirigierte *trans*-Hydrogermylierung

Die Ruthenium katalysierte *trans*-Hydrogermylierung wurde für die Anwendung in der Materialwissenschaft entwickelt und Studien zur Regioselektivität wurden nicht durchgeführt.^[48] Der bis *dato* verwendete kationische Prä-Katalysator **6** lieferte in unseren Händen mit einem sekundären propargylishem Alkohol Ergebnisse analog zur *trans*-Hydrosilylierung (Tabelle 10, Eintrag 1). Gemäß des Modells in Abbildung 13 invertierte der Chlorid-Komplex **31** diese Präferenz abermals und das proximal zur Hydroxy-Gruppe germylierte Produkt wurde sowohl beim propargylishem als auch homopropargylishem Alkohol mit guter Selektivität erhalten (Eintrag 2-3). Das *Z/E*-Verhältnis blieb von dem Wechsel des katalytischen Systems unbeeinträchtigt und übertraf in allen Fällen 95/5.

Tabelle 10. Regioselektive *trans*-Hydrogermylierung von Alkinolen.^[a]



Eintrag	Substrat	Katalysator	Ausbeute ^[b]	α/β ^[c]
1		$\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6\}$ (6)	83%	24/76
2		$\{[\text{Cp}^*\text{RuCl}_4]\}$ (31)	78%	86/14
3		$\{[\text{Cp}^*\text{RuCl}_4]\}$ (31)	96%	86/14

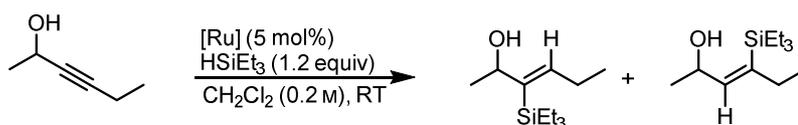
[a] Et_3GeH wurde zu einer 0.2 M Lösung des Substrats und des Katalysators (5 mol%) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben. Die Reaktion wurde aufgearbeitet, sobald laut DC vollständiger Umsatz erreicht wurde; *Z/E* Verhältnis des Hauptisomers war in allen Fällen $>95/5$, bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts. [b] Isolierte Ausbeuten. [c] Verhältnis des proximal/distal zur Hydroxy-Gruppe germylierten Produkts, bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts.

2.3.2.3. Einfluss des anionischen Liganden auf die Wasserstoffbrücke

Neben den angesprochenen Unterschiede zwischen nicht koordinierenden und koordinierenden Anionen (Tabelle 7, Tabelle 9, Tabelle 10) sollten auch subtilere Unterschiede der Wasserstoffbrückenakzeptor-Fähigkeit des anionischen Liganden die

Regioselektivität beeinflussen können. Analysen relevanter Strukturen aus der „Cambridge Structural Database“ ergaben, dass das [M–I]-Motiv im Vergleich zu [M–Cl] schlechtere Wasserstoffbrückenakzeptor-Eigenschaften aufweist.^[65] Besonders bei der *trans*-Hydrosilylierung machte sich dieser Effekt bemerkbar (Tabelle 11): Die Reaktion mit [Cp*Ru(cod)I] (**29**) als Prä-Katalysator (Eintrag 4) lieferte ein intermediäres Ergebnis zwischen [{Cp*Ru(MeCN)₃}PF₆] (**6**) (Eintrag 1) und [{Cp*RuCl}₄] (**31**) oder [Cp*Ru(cod)Cl] (**14**) (Eintrag 2-3). Bemerkenswerterweise ist die etwas schwächere Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxy-Gruppe und der [M–I]-Einheit nicht stark genug, um die inhärente Regioselektivität der Reaktion zu überschreiben. [Cp*RuF]-Komplexe, die laut der Analysen von Mascial und Steiner im Vergleich zu den Chlorid-Komplexen eine noch ausgeprägtere Tendenz zu starken Wasserstoffbrücken aufweisen sollten,^[65a, 66] waren synthetisch nicht zugänglich.

Tabelle 11. Regioselektivität in Abhängigkeit der Wasserstoffbrückenakzeptor-Fähigkeit des anionischen Liganden.^[a]



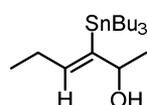
Eintrag	Katalysator	Ausbeute ^[b]	Z/E ^[c]	α/β ^[d]
1	[{Cp*Ru(MeCN) ₃ }PF ₆] (6)	72%	>95/5	12/88
2	[{Cp*RuCl} ₄] (31)	96%	>95/5	88/12
3	[Cp*Ru(cod)Cl] (14)	79%	>95/5	87/13
4	[Cp*Ru(cod)I] (29)	85%	67/33	38/62

[a] Et₃SiH wurde zu einer 0.2 M Lösung des Substrats und des Katalysators (5 mol%) in CH₂Cl₂ unter Argon Atmosphäre gegeben. Die Reaktion wurde aufgearbeitet, sobald laut DC vollständiger Umsatz erreicht wurde [b] Isolierte Ausbeuten. [c] Z/E Verhältnis des Hauptisomers, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [d] Verhältnis des proximal/distal zur Hydroxy-Gruppe silylierten Produkts, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts.

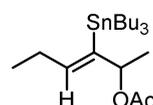
2.3.2.4. Das Proton als dirigierende Gruppe

Des Weiteren wurden vergleichende Studien mit geschützten und ungeschützten propargylischen Alkoholen durchgeführt, um zu testen, ob das Proton des Alkohols als die eigentliche dirigierende Funktionalität dieser Substrate fungiert (Tabelle 12).

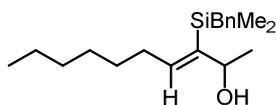
Tabelle 12. Das azide Proton als dirigierende Gruppe.^[a]



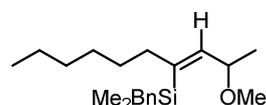
77
84%
Z/E: >99/1
 α/β : 98/2



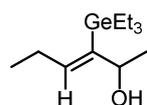
78
86%
Z/E: 94/6
 α/β : 75/25



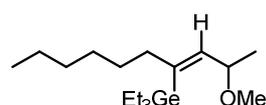
79
95%^[b]
Z/E: >95/5
 α/β : 88/12



80
95%^[b]
Z/E: >95/5
 α/β : 24/76



81
78%
Z/E: >95/5
 α/β : 86/14



82
88%
Z/E: >95/5
 α/β : 20/80

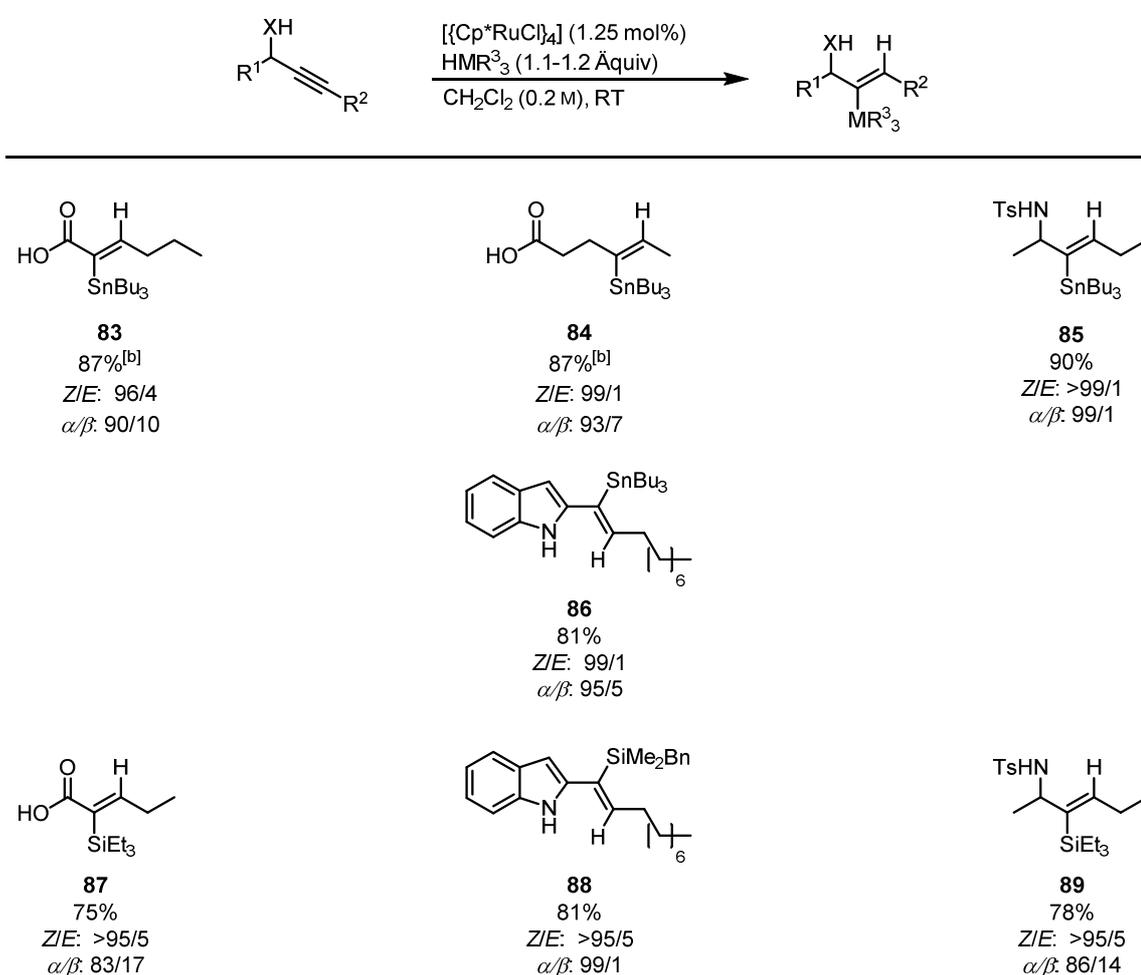
[a] R_3MH wurde zu einer 0.2 M Lösung des Substrats und des Katalysators (1.25 mol%) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben; $HSnBu_3$ wurde über 5 min zugegeben; die Reaktion wurde aufgearbeitet, sobald laut DC vollständiger Umsatz erreicht wurde; isolierte Ausbeuten; Z/E-Verhältnisse des Hauptisomers bestimmt mittels 1H -NMR des Rohprodukts; α/β beschreibt das Verhältnis des proximal/distal zur funktionellen Gruppe metallierten Produkts, bestimmt mittels 1H -NMR des Rohprodukts. [b] Reaktion wurde in Pentan durchgeführt.

Die exzellente Regioselektivität der *trans*-Hydrostannierung veränderte sich mit einem acetylierten Substrat zu einer rein sterischen Diskriminierung der beiden Alkin-

Kohlenstoffe (**77**, **78**, vgl. Tabelle 7, Eintrag 1-2, 7). Mit einem propargylichen Methylether wurde sowohl bei der *trans*-Hydrosilylierung als auch der *trans*-Hydrogermylierung die umgekehrte Selektivität erhalten (**79-82**).

Da das azide Proton die Regioselektivität induziert, sollte die Fähigkeit einer funktionellen Gruppe regioselektive *trans*-Hydrometallierung zu ermöglichen hauptsächlich vom pK_s -Wert abhängen. Um das Portfolio an dirigierenden Gruppen zu erweitern, wurden funktionellen Gruppen getestet, die ein azides Proton aufweisen (Tabelle 13).

Tabelle 13. Weitere dirigierende Gruppen für die regioselektive *trans*-Hydrometallierung.^[a]

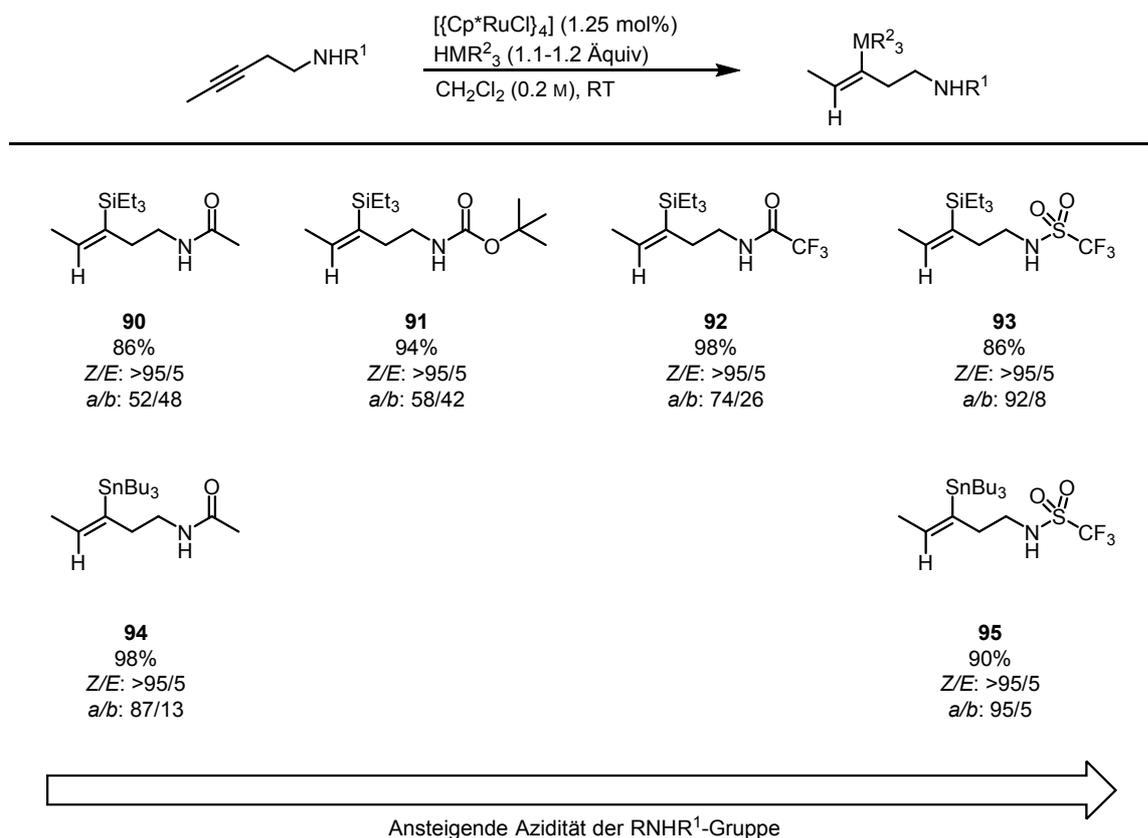


[a] R_3MH wurde zu einer 0.2 M Lösung des Substrats und des Katalysators (1.25 mol%) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben; $HSnBu_3$ wurde über 5 min zugegeben; die Reaktion wurde aufgearbeitet, sobald laut DC vollständiger Umsatz erreicht wurde; isolierte Ausbeuten; Z/E-Verhältnisse des Hauptisomers bestimmt mittels 1H -NMR des Rohprodukts; α/β beschreibt das Verhältnis des proximal/distal zur protischen, funktionellen Gruppe metallierten Produkts, bestimmt mittels 1H -NMR des Rohprodukts. [b] 1.0 Äquiv $HSnBu_3$ wurde benutzt.

Carbonsäuren (**83**, **84**, **87**), Sulfonamide (**85**, **89**) und Indole (**86**, **88**) konnten auf diese Weise als dirigierend identifiziert werden. Bezeichnenderweise wird durch die Wasserstoffbrücke von einer Carbonsäure zum Chlorid-Liganden die Regioselektivität im Vergleich zu einer Reaktion mit einem propargylischen Ester invertiert (**83**, vgl. Tabelle 7, Eintrag 6).

An der besseren dirigierenden Eigenschaft einer bis-homopropargylischen Carbonsäure gegenüber dem entsprechenden Alkohol (vgl. **84**, **66**) ließ sich bereits eine Korrelation zwischen pK_S -Wert und Isomerenverhältnis ablesen. Ein instruktiverer Datensatz konnte mit geschützten homopropargylischen Aminen erstellt werden, da sich mit der Schutzgruppe die Azidität des Protons gut einstellen lässt (Tabelle 14).^[67]

Tabelle 14. Regioselektivität in Abhängigkeit des pK_S -Werts.^[a]



[a] R_3MH wurde zu einer 0.2 M Lösung des Substrats und des Katalysators (1.25 mol%) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben; $HSnBu_3$ wurde über 5 min zugegeben; die Reaktion wurde aufgearbeitet, sobald laut DC vollständiger Umsatz erreicht wurde; isolierte Ausbeuten; Z/E-Verhältnisse des Hauptisomers bestimmt mittels 1H -NMR des Rohprodukts; α/β beschreibt das Verhältnis des proximal/distal zum Amid metallierten Produkts, bestimmt mittels 1H -NMR des Rohprodukts.

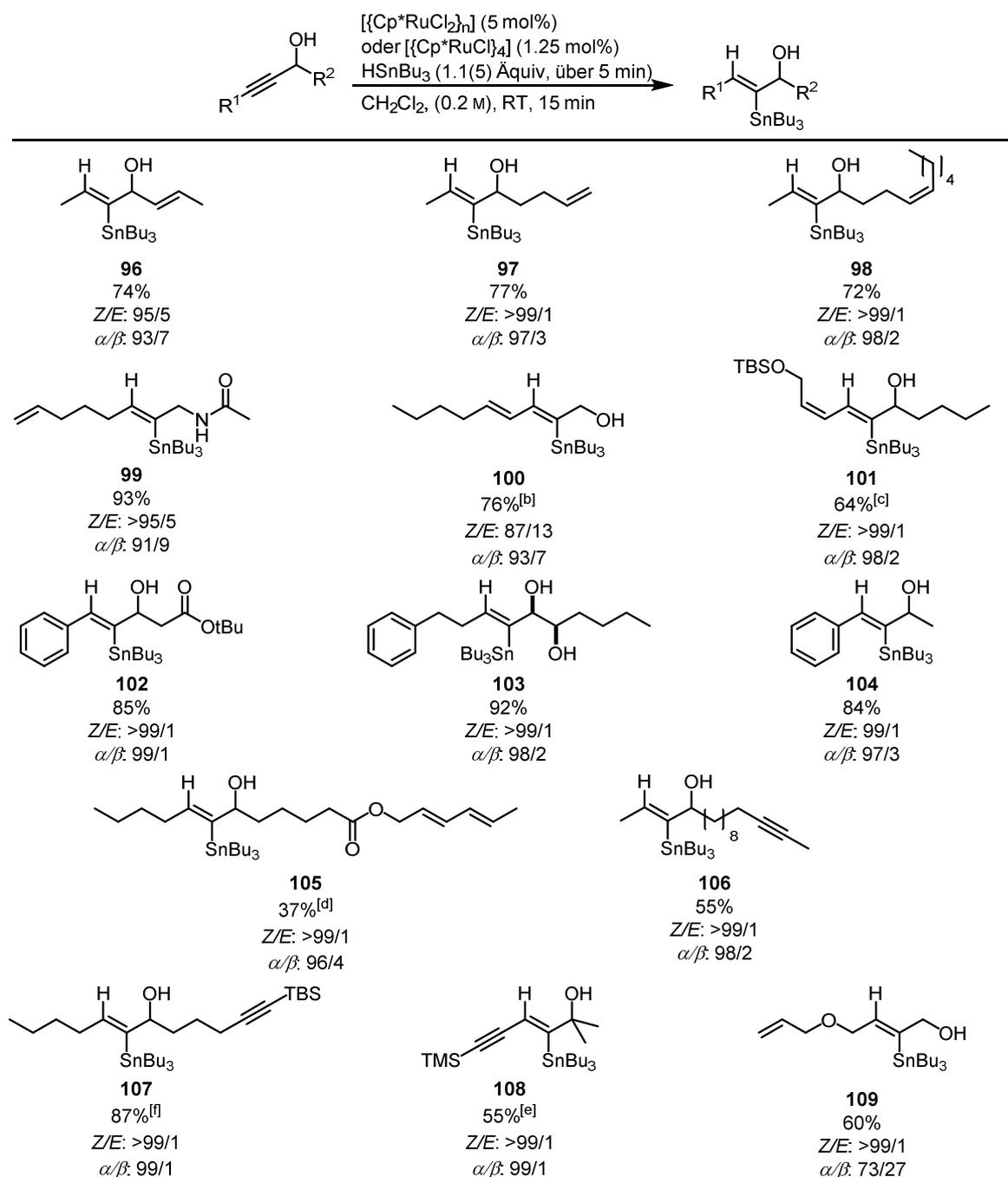
Während die *trans*-Hydrosilylierung eines Acetat- und Carboxylat-geschützten homopropargylischen Amins (**90**, **91**) noch weitestgehend unselektiv verlief, konnte die

Selektivität mit einem Trifluormethylacetat-geschützten Amin (**92**) und einem Trifluormethansulfonamid (**93**) an derselben Position stark verbessert werden. Derselbe Trend wurde auch bei der *trans*-Hydrostannierung festgestellt (**94, 95**).^[56]

2.3.2.6. Erhöhte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen

Bemerkung: Die (*Z*)-Alkenylstannane dieses Kapitels wurde teilweise von anderen Gruppenmitgliedern dargestellt.^[56] Diese werden zur vollständigen Darstellung der Daten in diese Arbeit aufgenommen.

Das Unvermögen mit Prä-Katalysator **6** Alkine zu *trans*-hydrostannieren, die weitere π -Systeme enthalten (Tabelle 5), war die größte Limitierung dieser neuen Methodik, da diese funktionellen Gruppen in komplexeren Zielmolekülen sehr häufig vorkommen. Der zusätzliche Energiegewinn einer Wasserstoffbrücke könnte die Koordination eines propargylischen Alkohols so bevorzugen, dass die kompetitive Koordination anderer ungesättigter Funktionalitäten unterdrückt wird. Tatsächlich wurden mit dem Chlorid-Komplex **31** als Prä-Katalysator - vorausgesetzt, dass sich ein azides Proton in der Nähe des Alkins befindet - Olefine (**96-101**) und Aromaten (**102-104**) gut toleriert (Tabelle 15).^[56] Selbst bei Alkinen in Konjugation zu einem Aromaten (**102, 104**) oder als Teil eines 1,3-Enin-Motivs (**100, 101**), verlief die Reaktion unproblematisch. Des Weiteren konnte ein Alkin mit einem isolierten 1,3-Dien - obwohl ein sehr guter Ligand für [CpRu(II)]-Komplexe^[43a] - zumindest in moderater Ausbeute zum gewünschten Alkenylstannan **105** umgesetzt werden. Diene wurden in respektablen Ausbeuten selektiv mono-stanniert, sobald eines der Alkine durch eine Wasserstoffbrücke „aktiviert“ ist (**106**). Bessere Chemoselektivitäten ließen sich durch Silyl-Verkappung eines von mehreren Alkins erhalten (vgl. Tabelle 6). So wurde das Mono-Alkenylstannan **107** in 87% Ausbeute und ca. 94% Chemoselektivität isoliert. Selbst ein 1,3-Diin konnte in moderaten Ausbeuten zu Alkenylstannan **108** überführt werden. Bei fast allen gezeigten Produkten wurde ein Regioisomerenverhältnis von 90/10 übertroffen: Nur ein zweites Heteroatom in der anderen propargylischen Position bewirkte eine schlechtere Regioselektivität (**109**).

Tabelle 15. Regioselektive *trans*-Hydrostannierung von Alkinolen, die zusätzliche π -Systeme enthalten.^[a]

[a] Bu_3SnH wurde \u00fcber 5 min zu einer 0.2 M L\u00f6sung des Substrats und des Pr\u00e4-Katalysators (5 mol%) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosph\u00e4re gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet; isolierte Ausbeuten; Z/E-Verh\u00e4ltnisse des Hauptisomers bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts; α/β beschreibt das Verh\u00e4ltnis des proximal/distal zur protischen, funktionellen Gruppe stannierte(n) Produkts, bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts. [b] Bu_3SnH wurde \u00fcber 2 h zugegeben; Ausbeute des reinen Z-konfigurierten proximal zur protischen, funktionellen Gruppe stannierte(n) Produkts. [c] Bu_3SnH wurde \u00fcber 1 h zugegeben. [d] Bu_3SnH wurde \u00fcber 2 h zugegeben. [e] Bu_3SnH wurde \u00fcber 1.5 h zugegeben. [f] 5-7% des bis-stannierte(n) Produkts wurden detektiert.

Es gab auch Substrate deren zus\u00e4tzliche π -Systeme die Reaktion trotz einer protischen Funktionalit\u00e4t in der N\u00e4he inhibierten (Abbildung 14): Wenn die

dirigierende Gruppe direkt mit einem π -System verknüpft war, das in Konjugation mit dem Alkin stand, konnte kein Produkt erhalten werden (**110-112**). Möglicherweise kann der Chlorid-Ligand des an das Alkin koordinierten Katalysators, aufgrund der rigiden zweidimensionalen Anordnung dieser Substrate, das Proton des Alkohols räumlich nicht erreichen und keine effiziente Wasserstoffbrücke ausbilden. Auch die Hydroxy Gruppe in homopropargylicher Position in Alkin **113** war nicht in der Lage, die η^2 -Koordination des En-Ins zu unterbinden.

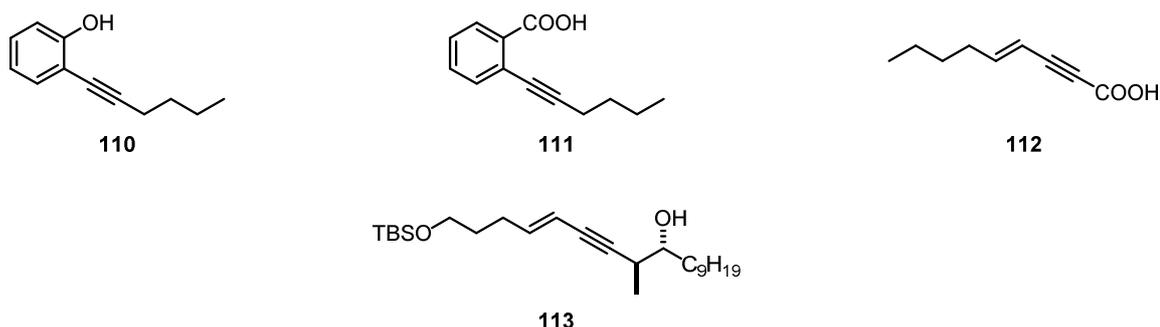


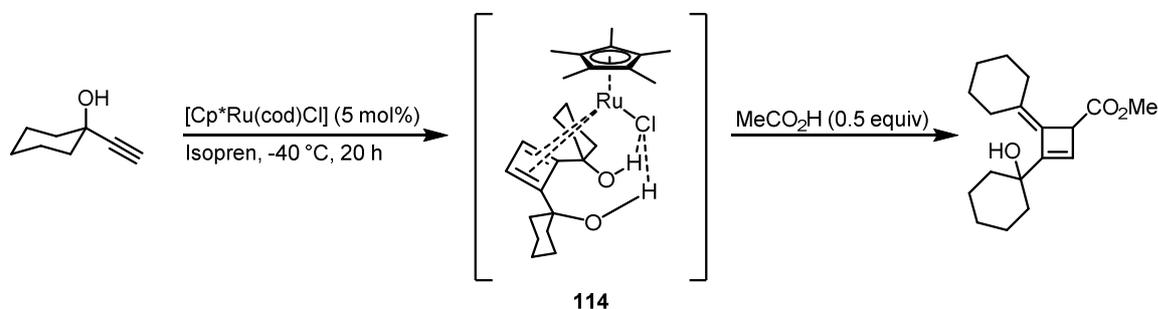
Abbildung 14. Unreaktive Substrate.

2.3.3. Wasserstoffbrücken zu [M–X] als generelles dirigierendes Element in der homogenen Übergangsmetallkatalyse

Die Einfachheit, mit der durch einen Anionen-Austausch am Katalysator die Regioselektivität der *trans*-Hydrometallierung von Alkinen stark verbessert oder sogar invertiert werden konnte, lässt vermuten, dass die vorgeschlagenen Interligand-Interaktionen auch Relevanz für andere katalytische Anwendungen haben. Tatsächlich ist die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen einer protischen Funktionalität eines Liganden und einem Übergangsmetallchlorid nicht außergewöhnlich.^[61a] Im Jahre 1963 zeigten Chatt *et al.*, dass bei der Koordination eines propargylichen Alkohols an ein [PtCl₃]-Fragment eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Chlorid-Liganden und der Hydroxy-Gruppe ausgebildet wird.^[68] Durch die starke Polarisierung der M–Cl-Bindung wird der Chlorid-Ligand zu einem exzellentem Wasserstoffbrücken-Akzeptor,^[61b] dessen Fähigkeit protische Liganden zu organisieren bisher hauptsächlich in der supramolekularen Chemie oder im Kristall-Design verwendet wurde. Obwohl Wasserstoffbrücken in der Übergangsmetall-Katalyse bereits als dirigierendes Element identifiziert und benutzt wurden, beschränken sich diese

Studien meist auf Sauerstoff und Stickstoff als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren in komplexeren Ligandsystemen.^[69] Simple Übergangsmetallhalogenide wurden zu diesem Zweck seltener benutzt; gegebenenfalls wurde die Möglichkeit, dass sie als Wasserstoffbrücken-Akzeptoren die Selektivität beeinflussen könnten, nicht berücksichtigt. Der nachfolgende, sicherlich nicht erschöpfende Überblick über katalytische Reaktionen, in denen eine Wasserstoffbrücke zu einem Übergangsmetallhalogenid (wahrscheinlich) als dirigierendes Element fungiert, konzentriert sich auf das [Cp**Ru*Cl]-Katalysatorsystem, behandelt aber auch andere Beispiele, für die solche Interaktionen postuliert wurden.

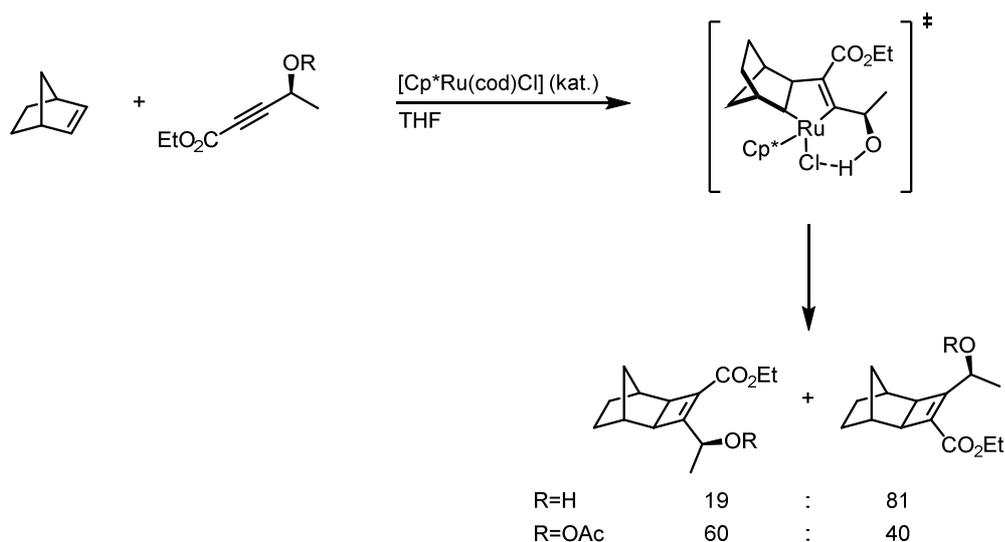
Wie in Kapitel 2.3.1. (Schema 16) gezeigt, reagiert der Chlorid-Komplex **31** mit zwei Äquivalenten eines tertiären propargylischen Alkohols zum Zyklobutadien-Komplex. In der Dixneuf-Gruppe konnte gezeigt werden, dass dieses Intermediat von Nukleophilen angegriffen und somit in einem katalytischen Kontext benutzt werden kann (Schema 17).^[70] Es wurde dabei ausschließlich das Produkt gefunden, in dem die beiden sterisch anspruchsvollen tertiären Alkohole nebeneinander zu liegen kommen. Obwohl von den Autoren der Zyklobutadien-Komplex so dargestellt wurde, dass die beiden Hydroxy-Gruppen vom Metallzentrum wegzeigen, legen unsere Daten nahe, dass zwei Wasserstoffbrücken die Selektivität der Reaktion kontrollieren und mögliche sterische Abstoßung zwischen den tertiären Alkoholen überschreiben (**114**). Die Reaktion wird von polaren Lösungsmitteln inhibiert, da sich unter diesen Bedingungen wahrscheinlich keine Wasserstoffbrücken ausbilden können (vgl. Tabelle 9). Diese Beobachtung unterstreicht unsere Hypothese, dass solche sekundären Wechselwirkungen die Substrate für die Reaktion „aktivieren“.



Schema 17. Regioselektive Dimerisierung von tertiären propargylischen Alkoholen.

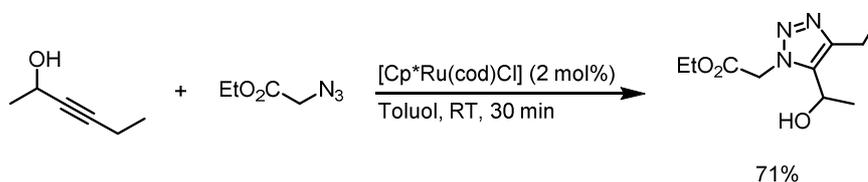
Tam und Mitarbeiter postulierten die dirigierende Wirkung einer Wasserstoffbrücke in einer von Komplex **14** katalysierten [2+2]-Zykloaddition zwischen

symmetrischen und gespannten Olefinen und sekundären propargylischen Alkoholen (Schema 18).^[71] Während mit einem propargylischen Alkohol eine gute Diastereoselektivität erhalten wurde, war die Reaktion mit einem acetylierten propargylischen Alkohol wesentlich unselektiver und hatte sogar das andere Diastereomer zum Hauptprodukt. Zusätzlich unterstützten DFT-Rechnungen diese Hypothese.^[72]



Schema 18. Wasserstoffbrücken-dirigierte diastereoselektive [2+2]-Zykloaddition.

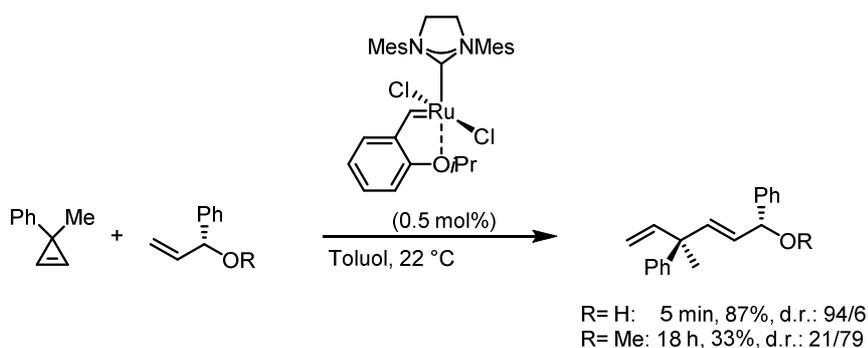
Des Weiteren wurde von Fokin und Mitarbeitern bei der Ruthenium-katalysierten Azid-Alkin Zykloaddition eine starke Präferenz für ein Regioisomer gefunden, sobald sich in der Nähe des Alkins ein Wasserstoffbrücken-Donor befindet (Schema 19).^[4a] Die Autoren vermuteten auch hier, dass eine Wasserstoffbrücke zum Chlorid-Liganden die Regioselektivität induziert.



Schema 19. Beispiel einer regioselektiven Azid-Alkin Zykloaddition.

Weitere, strukturell unterschiedliche [Ru–Cl]-Komplexe sind ebenso in der Lage, die Selektivität einer Reaktion über eine Wasserstoffbrücke vom Substrat zu steuern. Ein Beispiel hierfür lieferten Hoveyda *et al.* in ihrer Arbeit über diastereoselektive ringöffnende Alken-Kreuzmetathese (Schema 20).^[73] Neben der Diastereoselektivität

wird zudem die beobachtete Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zugeschrieben. Auch die Selektion unterschiedlicher Ringgrößen bei Studien zur ringschließenden Alkenmetathese wurde mit einer solchen sekundären Interaktion erklärt.^[74]



Schema 20. Diastereoselektive ringöffnende Alken-Kreuzmetathese.

Diese Beobachtungen sind nicht auf [Ru–Cl]-Komplexe beschränkt. Singer und Wilkinson machten zum Beispiel eine Wasserstoffbrücke für die selektive Rhodium-katalysierte Dimerisierung propargylierter Alkohole verantwortlich.^[75]

2.4. Mechanismus der Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrostannierung von Alkinen

Aufgrund der nahen Verwandtschaft der neu entwickelten *trans*-Hydrostannierung zur *trans*-Hydrosilylierung (Kapitel 2.1.3.) und *trans*-Hydrierung (Kapitel 2.1.4.) wird davon ausgegangen, dass die Reaktion im Wesentlichen nach dem Wu-Trost Mechanismus verläuft (Abbildung 15). Demnach entsteht nach Bildung des mit Alkin und Stannan beladenen Komplexes **115** über eine konzertierte oxidative Addition und Hydridübertragung und darauf folgender Rotation (**116**) der η^2 -Vinylkomplex **117**. An diesem Punkt ist sowohl die Regio- als auch Stereochemie des Produkts gesetzt. Nach reduktiver Stannyl-Migration wird das *trans*-Additionsprodukt freigesetzt und der katalytische Zyklus geschlossen.

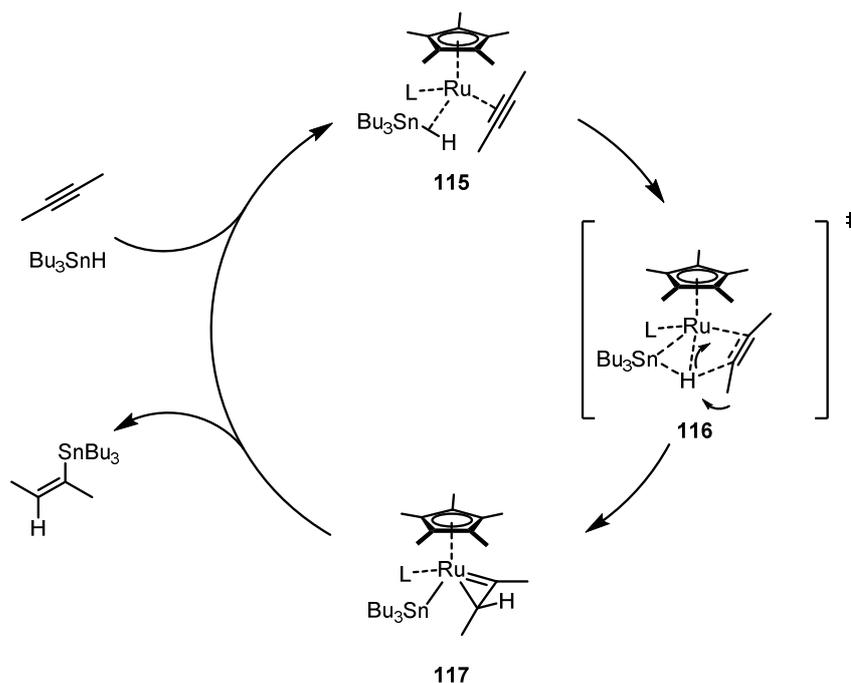


Abbildung 15. Mechanismus der *trans*-Hydrostannierung. L= Cl oder MeCN.

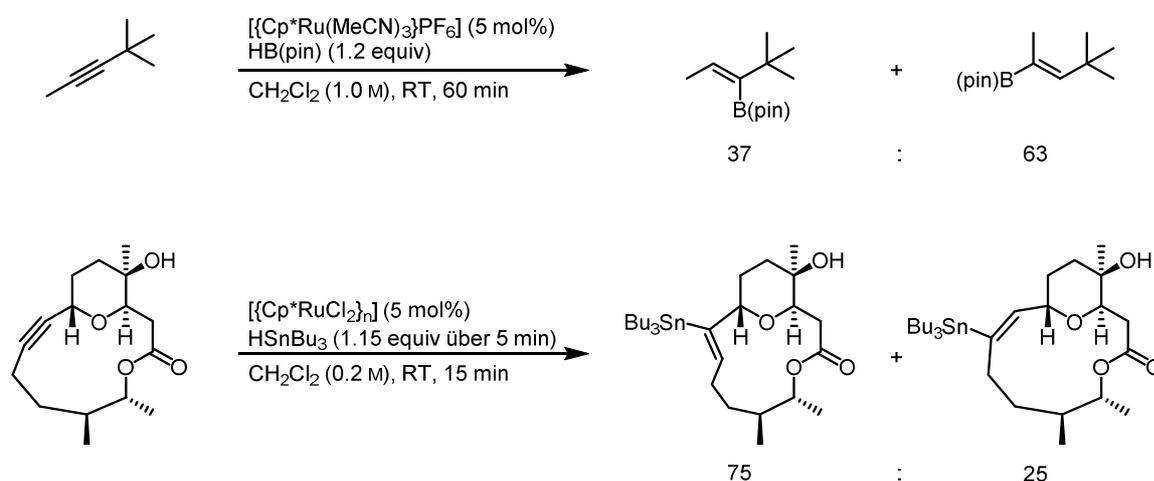
Um weitere Indizien für die Beteiligung eines η^2 -Vinylkomplexes zu erlangen, wurde versucht, solche Ruthenium-Komplexe analog zu den Arbeiten von Green und Casey darzustellen.^[15b, 16, 76] Allerdings konnte weder nach Protonierung eines *in situ* hergestellten $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{alkin})\text{Cl}]$ -Komplexes noch nach Zugabe eines Hydrids zu einer Mischung aus $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})\}\text{PF}_6]$ und einem Alkin eine definierte Spezies detektiert werden. Dennoch verdienen einige Beobachtungen, die während der Entwicklung und Ausarbeitung der *trans*-Hydrostannierung gemacht wurden, eine nähere Betrachtung.

2.4.1. Stereoselektivität der Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrostannierung von Alkinen

Die DFT-Rechnungen zur *trans*-Hydrosilylierung^[20] und *trans*-Hydrierung^[42] brachten zutage, dass der Grund für die Selektivität zugunsten des *trans*-Additionsprodukts in der Rotation im Uhrzeigersinn von Übergangszustand **116** zu η^2 -Vinylkomplex **117** liegt. Rotation in die entgegengesetzte Richtung ist aufgrund einer sterische Interaktion des übertragenen Hydrids mit dem Stannyl-Liganden energetisch benachteiligt. Erstaunlicherweise ist der Cp^* -Ligand bei den gerechneten Übergangszuständen^[20, 42] relativ weit von diesem Rotationszentrum entfernt und scheint keinen direkten Einfluss

auf die Differenzierung zu nehmen. Die bessere Stereoselektivität der *trans*-Hydroborierung^[47] sowie der *trans*-Hydrostannierung (Tabelle 3) mit sterisch anspruchsvolleren Cp-Derivaten müsste also durch indirekte Einflussnahme zustande kommen. Möglicherweise „drückt“ der sterische Anspruch des Cp*-Liganden den Stannyl-Liganden in Richtung des übertragenen Hydrids, wodurch eine bessere Diskriminierung der beiden Rotationen erfolgt. Vergleichende DFT-Studien mit unterschiedlichen Cp-Derivaten wären wünschenswert, um die Ursache dieses Effekts zu beleuchten.

Da der Grund für die Stereoselektivität in einer sterischen Interaktion des Reagenzes „mit sich selbst“ liegt, sollte deren Ausmaß weitgehend unabhängig vom Substrat sein. Die Generalität der Reaktion wurde anhand einer großen Auswahl an Substraten und auch einiger Reagenzien aufgezeigt, was diese Annahme indirekt bestätigt. Allerdings wurden im Laufe der Zeit einige wenige Beispiele gefunden, die diesem generellen Trend nicht folgen. Im Speziellen tendieren Substrate, die distal zu einer sterisch anspruchsvollen Gruppe hydroboriert oder -stanniert werden, zur Bildung von *syn*-Additionsprodukten (Schema 21).



Schema 21. Das α -(*Z*)/ β -(*E*)-Phänomen.

Für dieses Phänomen ist möglicherweise eine sterische Abstoßung des Stannyl- oder Boryl-Liganden mit dem sterisch anspruchsvollen Substituenten (R_L) in Intermediat **118** und dem Übergangszustand dorthin verantwortlich (Abbildung 16), wodurch die Rotation im Gegenuhrzeigersinn und damit die Bildung des *syn*-Additionsprodukts bevorzugt wird. Wenn das Hydrid hingegen auf den Kohlenstoff neben dem sterisch weniger anspruchsvollen Rest (R_S) übertragen wird, existiert diese

Abstoßung in **119** nicht und der große Rest am sp^2 -hybridisiertem Zentrum hat keinerlei Auswirkung auf die Stereoselektivität der Reaktion. Alternativ könnte die sterische Interaktion in **118** die reduktive Stannyl-Migration so benachteiligen, dass eine Isomerisierung möglich wird.^[77] Auch auf diese Weise würde dann das beobachtete *syn*-Additionsprodukt gebildet werden.

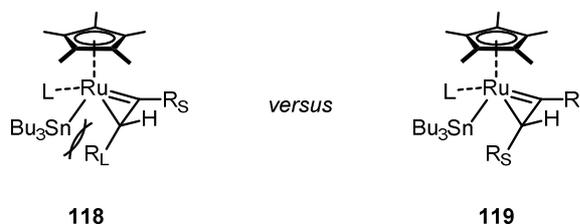


Abbildung 16. Mögliche Erklärung für das α -(*Z*)/ β -(*E*)-Phänomen.

2.4.2. Regioselektivität der Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrostannierung von Alkinen

Die Regioselektivität der [Cp**Ru*Cl]-katalysierten *trans*-Hydrometallierung von Alkinen, die eine azide Funktionalität in der Nähe haben, wurde in Kapitel 2.3. ausführlich behandelt. Die Ursache für die gegensätzliche Regioselektivität der *trans*-Hydrosilylierung und -germylierung gegenüber der *trans*-Hydrostannierung, die mit propargylischen Alkoholen und [Cp**Ru*(MeCN)₃]PF₆ (**6**) als Prä-Katalysator gefunden wurde, ist noch ungeklärt (vgl. Tabelle 1, Tabelle 7, Tabelle 10).

In einer Arbeit von Trost *et al.* wird die destabilisierende Wirkung einer elektronenziehenden Gruppe direkt neben der Kohlenstoff-Ruthenium Mehrfachbindung im intermediären η^2 -Vinylkomplex als möglicher Grund für die Regioselektivität angeführt (Abbildung 17).^[21]

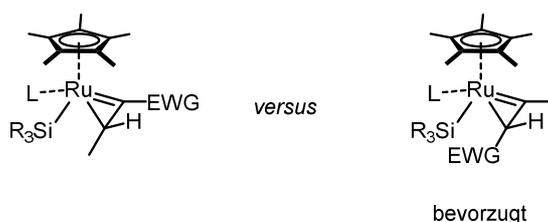


Abbildung 17. Mögliche regioisomere Intermediate der *trans*-Hydrosilylierung propargylischer Alkohole und Carbonylverbindungen. EWG = OH, Ester, Carbonsäure, Keton.

Die *trans*-Hydrostannierung folgt dieser Erklärung allerdings nur bei Reaktionen mit propargylischen Estern und Chlorid-Komplex **31** als Prä-Katalysator (Tabelle 7, Eintrag 6). Falls die Annahme von Trost *et al.* zutrifft, muss der Unterschied zwischen einem Stannyl-Ligand und einem Silyl-Ligand im η^2 -Vinylkomplex die Regioselektivität maßgeblich beeinflussen. Laut den DFT-Rechnungen von Wu und Trost ist die sterische Interaktion zwischen dem Silan und den Substituenten des terminalen Alkins im Übergangszustand zum η^2 -Vinylkomplex für die Regioselektivität verantwortlich (siehe Kapitel 2.1.3.).^[20] Diese sterische Differenzierung ist für die Regioselektivität der *trans*-Hydrosilylierung propargylischer Alkohole und Carbonylverbindungen augenscheinlich nicht verantwortlich, da das Hydrid bevorzugt auf den sterisch gehinderteren Kohlenstoff des Alkins übertragen wird. Im Gegensatz dazu sind, da der Stannyl-Ligand im Vergleich den Silyl- und Germyl-Liganden sterisch anspruchsvoller ist, diese sterischen Interaktionen bei der *trans*-Hydrostannierung eventuell in der Lage, die elektronische Destabilisierung der Kohlenstoff-Ruthenium Mehrfachbindung zu überschreiben. Dadurch würde das andere Regioisomer bevorzugt gebildet und die gegensätzliche Regioselektivität erklärt werden. Zusätzlich könnten auch die elektronischen Eigenschaften des Stannyl-Liganden dazu beitragen, den η^2 -Vinylkomplex im Vergleich zum Silyl-Liganden besser zu stabilisieren, wodurch sterische Faktoren stärker zum Tragen kommen.

Alternativ könnte eine attraktive Wechselwirkung zwischen einer Sauerstofffunktionalität und dem Silyl- beziehungsweise Germylliganden ein Intermediat **119** und den konzertierten Übergangszustand dorthin, im Vergleich zu der gleichen Wechselwirkung mit einem Stannylliganden, besser stabilisieren (Abbildung 18). Dadurch könnten bei der *trans*-Hydrosilylierung die sterischen Interaktionen zwischen dem Reagenz und den Substituenten des Alkins überschrieben und damit die beobachtete Regioselektivität erklärt werden.

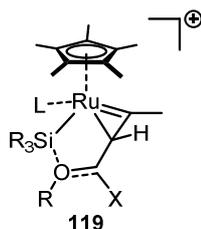


Abbildung 18. Mögliche Si...O Wechselwirkung zur Erklärung der Regioselektivität. R = H oder Elektronenpaar, X = OR' oder Alkyl.

2.5. Fazit

Es wurde eine Ruthenium-katalysierte *trans*-selektive Hydrostannierung interner Alkine entwickelt, die sich vor allem durch eine exzellente und für Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen ungewöhnliche Stereoselektivität aber auch durch eine breite Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen auszeichnet. Weiterhin wurde gezeigt, dass Alkine mit einer nahen protischen Funktionalität in Kombination mit einem [Cp*RuCl]-Katalysator regioselektiv umgesetzt werden können. Die Kristallstruktur eines relevanten Intermediates legte nahe, dass eine Wasserstoffbrücke des aziden Protons am Substrat zum Chlorid-Liganden des Katalysators diese Regioselektivität verursacht. Alle weiteren Experimente, die zur Überprüfung dieser dirigierenden Wechselwirkung durchgeführt wurden, unterstützen diese Hypothese. Diese Interligand-Interaktion nahm auch auf andere *trans*-Hydrometallierungen Einfluss und erlaubte die Regioselektivität des sonst für diese Reaktion gängigen kationischen Katalysators zu invertieren. Somit wurde durch Ionenaustausch am Katalysator eine regiodivergente *trans*-Hydrosilylierung von propargylischen Alkohol ermöglicht. Eine Literaturrecherche ergab zudem, dass die Selektivität und Aktivität einer Reihe weiterer Reaktionen durch eine solche sekundäre Interaktion erklärt werden kann. Zusammengenommen lassen diese Ergebnisse den Schluss zu, dass sich die Kontrolle einer Reaktion durch eine Wasserstoffbrücke zu einem Übergangsmetallhalogenid auf andere Katalysatorsysteme übertragen lässt und ein generelleres Prinzip in der Katalyse sein könnte. Durch die Vielzahl an umgesetzten Substraten wurde die Verlässlichkeit der *trans*-Hydrostannierung unter Beweis gestellt. In Kombination mit der hohen Stereo- und Regioselektivität sind alle Voraussetzungen für eine Anwendung auf die Darstellung komplexer Zielstrukturen erfüllt.

3. Anwendung der *trans*-Hydrostannierung in der Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B

Bemerkung: Dieses Projekt wurde in enger Zusammenarbeit mit Dr. Johannes Preindl und Dr. Heiko Sommer geplant, ausgearbeitet und durchgeführt. Ihre Beiträge werden zur vollständigen Darstellung der Daten in diese Arbeit aufgenommen und an entsprechender Stelle gekennzeichnet.

3.1. Einleitung

Die Eigenschaften der neu entwickelten Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrostannierung eignen sich hervorragend für die Synthese komplexer Strukturen. Die hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und die verlässlich regioselektive Stannierung neben einer protischen Funktionalität sollten auch die Anwendung in der Spätphase einer vielstufigen Synthese ermöglichen und somit einen generellen und selektiven Zugang zu trisubstituierten Doppelbindungen erlauben.

Trotz ihrer Toxizität haben Alkenylstannane im Vergleich zu den entsprechenden Bor- und Siliziumverbindungen synthetische Vorteile. Die wohl wichtigste synthetische Anwendung von Alkenylmetalloiden ist die direkte Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zur Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung. Dabei nehmen Alkenylstannane eine Sonderstellung ein, da im Gegensatz zu den Bor- und Siliziumverbindungen keine Base als Aktivator benötigt wird, um die notwendige Transmetallierung auf ein [Pd(II)]-^[78] oder [Cu(I)]-Zentrum^[79] zu bewerkstelligen. Dadurch sind sehr milde, neutrale Reaktionsbedingungen möglich, die von einer großen Bandbreite an funktionellen Gruppen toleriert werden und damit den Zugang zu komplexen Zielmolekülen eröffnen.

Die Anwendung der Kombination aus *trans*-Hydrostannierung und Stille-Kupplung oder anderer Funktionalisierungen der Alkenylstannane in der Spätphase einer Mehrschritt-Synthese erlaubt zusätzlich den Einstieg in die divergente Totalsynthese.^[80] Auf diese Weise würde die Darstellung mehrerer Analoga einer biologisch aktiven Zielstruktur ohne großen synthetischen Mehraufwand erste

Rückschlüsse auf Struktur-Aktivität-Beziehungen ermöglichen. Eine elaborierte Alkenylzinn-Verbindung könnte auch zur Verknüpfung mit Verbindungsstücken und damit zur Synthese biologischer Proben^[81] oder Antikörper-Arzneimittel-Konjugate^[82] benutzt werden.

3.1.1. Synthesen des (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotivs über Alkenylstannane

Das (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv ist in zahlreichen Naturstoffen enthalten. In Verbindung mit einer ringschließenden Alkinmetathese^[35-36] könnte die *trans*-Hydrostannierung einen selektiven Zugang zu solch hoch funktionalisierten Makrozyklen eröffnen (Abbildung 19).

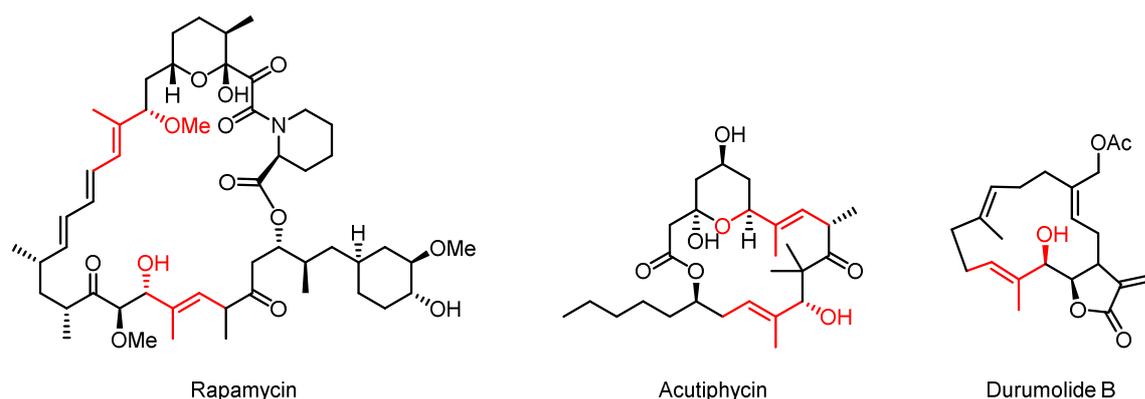
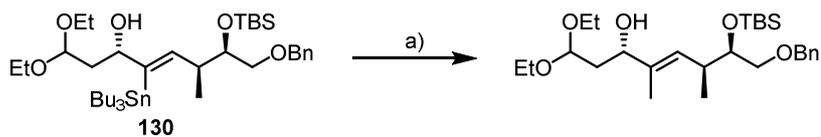


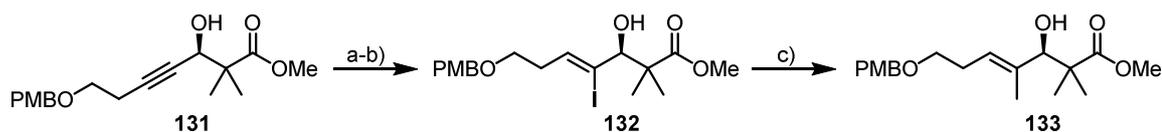
Abbildung 19. Beispiele makrozyklischer Naturstoffe, die ein (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv enthalten.

Voraussetzung für die Umsetzung dieser Strategie ist eine verlässliche Methylierung der (*Z*)-Alkenylstannane. Diese kann durch Transmetallierung des Alkenylstannans auf ein Kuprat in Anwesenheit von Methyljodid unter kryogenen Temperaturen bewerkstelligt werden (Schema 22).^[83] Im Kontext der Naturstoffsynthese erschien diese Methode allerdings als ungeeignet, da nukleophile Kuprate nicht von allen funktionellen Gruppen, wie zum Beispiel Michael-Akzeptoren, toleriert werden.



Schema 22. Synthese des (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv über Kuprate. $[\text{Me}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}]$ (3 Äquiv), MeI (5 Äquiv), THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, dann **130**, $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow -25\text{ }^\circ\text{C}$ 19 h, 70%.

Des Weiteren kann ein Alkenylstannan mittels elektrophiler Iod-Quellen in ein Alkenyliodid überführt und dann durch eine Palladium-katalysierter Kreuzkupplung mit Dimethylzink oder Tetramethylzinn zum gewünschten Produkt umgesetzt werden. Vor allem die Kombination aus radikalischer *trans*-Hydrostannierung, Zinn-Iod Austausch und Stille-Kupplung wurde auch auf komplexere Strukturen angewendet.^[84] In der Totalsynthese von (+)-Inthomycin C wurde Alkin **131** zum (*Z*)-Alkenyliodid **132** überführt und dieses *via* Stille-Kupplung mit Überschuss Tetramethylzinn zum (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv **133** umgesetzt (Schema 23).^[84d]



Schema 23. Synthese des (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv in (+)-Inthomycin C. a) Ph_3SnH (2.3 Äquiv), Et_3B (10 mol%), O_2 (kat.), PhMe, RT, 20 h, 95%; b) NIS (5 Äquiv), CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$ zu RT, 4 h, 86%; c) Me_4Sn (7.6 Äquiv), CsF (2 Äquiv), CuI (20 mol%), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mol%), DMF, $45\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h, 75 %.

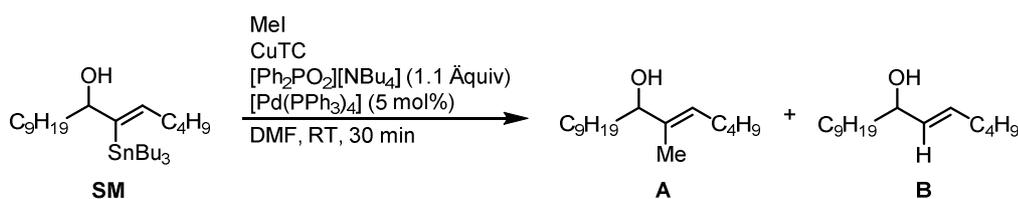
3.2. Entwicklung einer Stille-Kupplung mit Methyljodid

Ein kürzerer, effizienterer und milderer Weg zur Methylierung eines Alkenylstannans wäre eine direkte Stille-Kupplung mit Methyljodid. In der Literatur gibt es nur eine Studie zur Stille-Kupplung von Alkenylstannanen mit Methyljodid, die zum Ziel hat, eine $^{11}\text{CH}_3$ -Gruppe für PEG-Bildgebung in das Produkt einzuführen.^[85] Allerdings sind die beschriebenen Reaktionsbedingungen für die Naturstoffsynthese unbrauchbar, da ein großer Überschuss des Stannans eingesetzt wird, um die Reaktionszeiten gering zu halten. Dennoch zeigen diese Beispiele, dass Stille-Kupplungen mit Methyljodid durchaus möglich sind. Trotzdem waren die oben genannten indirekten Methoden zur Einführung der Methyl-Gruppe in der Naturstoffsynthese das Mittel der Wahl. Erstaunlicherweise wurde, selbst wenn das Tributylalkenylstannan, welches im Gegensatz zu einem Triphenylalkenylstannan selektiv den Alkenylrest auf ein

Übergangsmetall übertragen könnte, erreichbar war, auf den Umweg des Zinn-Iod Austauschs zurückgegriffen.^[84c]

Die Entwicklung der Stille-Kupplung mit Methyljodid begann mit der Adaption der Bedingungen, die in der Gruppe um Fürstner für die Verknüpfung komplexer Bausteine entwickelt wurden (Tabelle 16).^[86] Als Pd(0)-Quelle wurden katalytische Mengen $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ eingesetzt. Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat (CuTC) ist in polaren Lösungsmitteln wie DMF für eine vorgeschaltete Transmetallierung zum Alkenylkupfer zuständig, welches dann wiederum einfacher auf das $[\text{Pd}(\text{II})]$ -Zentrum transmetallieren kann.^[79a, 87] Als zusätzliches Additiv wurde $[\text{Ph}_2\text{PO}_2][\text{NBu}_4]$ verwendet, das nach der Transmetallierung entstandenes Bu_3SnI aus möglichen Reaktionsgleichgewichten entziehen kann und stabiles $[\text{Bu}_3\text{Sn}][\text{Ph}_2\text{PO}_2]$ bildet.^[88] Im Kontrast zu den sonst für diesen Zweck verwendeten Fluorid-Quellen,^[89] blieben auf diese Weise zum Beispiel auch Silylether intakt.

Diese Bedingungen mit 1.5 Äquivalenten Methyljodid resultierten in einer vollständigen und sauberen Reaktion zum gewünschten Produkt **A** sowie zum protodestannierten Produkt **B** (Eintrag 1). Ein großer Überschuss Methyljodid führte zwar zu unvollständigem Umsatz, der sich durch längere Reaktionszeiten nicht erhöhte, konnte aber die Bildung von **B** fast komplett unterdrücken (Eintrag 2-3). Auch die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Reaktionskomponenten hatte einen Einfluss auf die Reaktion: Wenn CuTC, bei sonst gleichbleibenden Reaktionsbedingungen, als letztes der Reaktionsmischung zugeführt wurde, ergab die Reaktion selektiv das trisubstituierte Olefin, jedoch keinen vollständigen Umsatz (vgl. Eintrag 3, 4). Die besten Resultate wurden schließlich erzielt, wenn sowohl weniger Methyljodid als auch weniger CuTC eingesetzt und die zeitlichen Abstände zwischen den Zugaben der einzelnen Reaktionskomponenten in Betracht gezogen wurden. Der Abstand zwischen der Zugabe von $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ und CuTC/Mel hatte keinen großen Einfluss (Eintrag 5), während der Abstand von 30 sek zwischen der Zugabe von CuTC und Methyljodid sich als optimal herausstellte und zu verlässlich reproduzierbaren Resultaten führte (Eintrag 6-7). Eine Testreaktion ohne $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ zeigte, dass CuTC alleine zwar in der Lage war, die Kupplungsreaktion zu vermitteln, der Umsatz und die Selektivität aber hinter den Palladium-katalysierten Reaktionen zurückblieben (Eintrag 8).

Tabelle 16. Optimierung der Stille-Kupplung mit CH₃I.^[a]

Eintrag	MeI ^[b]	CuTC ^[b]	Reihenfolge der Zugabe	SM/A/B ^[c]
1 ^[d]	1.5	1.5	[Pd(PPh ₃) ₄] zuletzt ^[e]	0.00/0.25/0.75
2 ^[d]	5	1.5	[Pd(PPh ₃) ₄] zuletzt ^[e]	0.40/0.57/0.03
3	2.5	1.5	[Pd(PPh ₃) ₄] zuletzt ^[e]	0.00/0.74/0.26
4	2.5	1.5	CuTC zuletzt ^[e]	0.22/0.70/0.08
5	1.5	1.0	Pd(PPh ₃) ₄ , 5 min, MeI, CuTC ^[f]	0.19/0.81/0.00
6	1.5	1.0	Pd(PPh ₃) ₄ , 5 min, CuTC, 30 sek, MeI	0.07/0.93/0.00
7 ^[g]	1.5	1.0	Pd(PPh ₃) ₄ , 5 min, CuTC, 30 sek, MeI	0.03/0.97/0.00
8 ^[h]	1.5	1.05	CuTC, 30 sek, MeI	0.17/0.69/0.14

[a] Zu einer Lösung aus Stannan (1 Äquiv) und unter Hochvakuum aufgeschmolzenes [Ph₂PO₂][NBu₄] (1.1 Äquiv) in DMF unter Argon Atmosphäre wurden CuTC, CH₃I und [Pd(PPh₃)₄] (5 mol%) in der angegebenen Reihenfolge gegeben; nach 30 min wurde die Reaktion aufgearbeitet; [b] in Äquiv; [c] Relatives Verhältnis, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts nach wässriger Aufarbeitung; [d] [Ph₂PO₂][NBu₄] (1.5 Äquiv) wurden verwendet; [e] Zeit zwischen Zugaben unbekannt; [f] Zeit zwischen MeI und CuTC unbekannt; [g] 0.2 M; [h] 0.2 M, ohne [Pd(PPh₃)₄].

Diese Daten lassen einige Rückschlüsse zu, die zum weiteren Verständnis dieser Reaktion beitragen könnten. Ein hohes CuTC/MeI Verhältnis führte zu Protodestannierung, während ein niedrigeres CuTC/MeI Verhältnis unvollständigen Umsatz zur Folge hatte. Demnach scheint ein Überschuss MeI das CuTC zu deaktivieren und die gebildete Alkenylkupfer-Spezies in Abwesenheit von MeI anfällig für Protodemetallierung zu sein. Die 30 sek zwischen der Zugabe von CuTC und MeI stellen also den optimalen Zeitabstand dar, bei dem CuTC teilweise gelöst ist, aber noch keine Protodemetallierung stattgefunden hat. An dieser Stelle sollte ebenfalls erwähnt werden, dass die Reaktion abhängig von der verwendeten CuTC-Charge ist und die Zeit zwischen der Zugabe von CuTC und MeI verkürzt werden musste, wenn feinpulvriges

CuTC verwendet wurde. Das kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass sich das CuTC aufgrund der größeren Oberfläche schneller auflöst.

3.3. Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B

Die Möglichkeit, ein (*Z*)-Alkenylstannan durch eine Stille-Kupplung mit erwiesener Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen in das (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv zu überführen, erlaubte die Anwendbarkeit der entwickelten Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrostannierung in einem komplexeren Kontext zu testen. Hierfür wurde (-)-5,6-Dihydrocineromycin B ausgewählt.

3.3.1. Isolierung und biologische Aktivität von (-)-5,6-Dihydrocineromycin B

5,6-Didehydrocineromycin (**134**) wurde 1999 zum ersten Mal von Schiewe und Zeeck aus dem Pilzstamm *Streptomyces Sp.* Gö 40/10 isoliert^[90] und gehört zu einer aus 14-gliedrigen Makrolactonen bestehenden Naturstoffklasse, die antiobiotische Wirkung aufweisen (Abbildung 20).^[90-91] Obwohl die antibiotische Wirksamkeit dieser Naturstoffklasse ursprünglich als schwach eingestuft wurde, konnte kürzlich gezeigt werden, dass Albocycline (**135**, auch Ingramycin genannt) das Wachstum von Methicillin-resistentem *Staphylococcus aureus* (MRSA) stark inhibiert.^[92] Für eine Re-Evaluierung dieser Daten erschien das aufgrund der fehlenden doppelt-allylischen Umgebung des C7-Alkohols chemisch stabilere **134** als guter Einstiegspunkt. Um weitere biologische Studien zu ermöglichen, sollte die Synthese so geplant werden, dass genug Material erhalten und eine Diversifizierung auf einer späten Stufe durchgeführt werden kann.

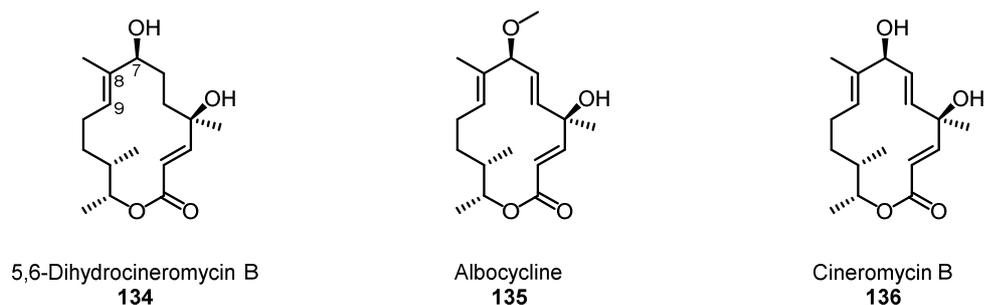
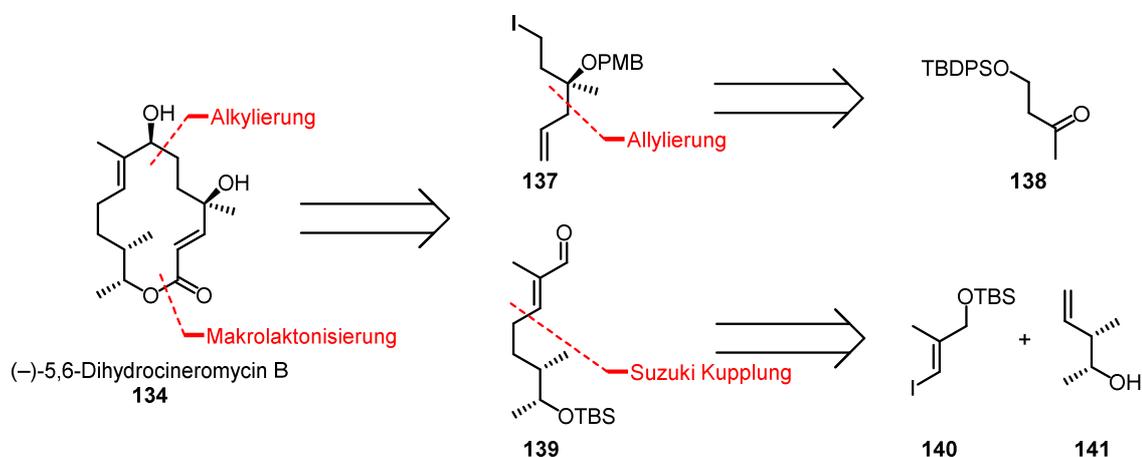


Abbildung 20. Struktur des 5,6-Didehydrocineromycin (**134**) und der Mutter-Verbindungen der Naturstoffklasse Albocycline (**135**) und Cineromycin B (**136**).

3.3.2. Bisherige Synthesen von (-)-5,6-Dihydrocineromycin B

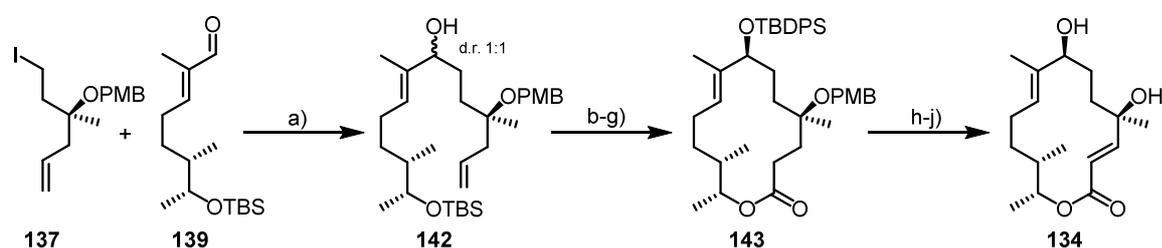
Wie die Naturstoffe **135**^[93] und **136**^[94] war 5,6-Dihydrocineromycin B (**134**) bereits Zielstruktur einiger Totalsynthesen.^[95] Die größte Herausforderung der bisherigen Synthesen war der effiziente und selektive Aufbau des (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotivs, der immer mit dem Ringschluss oder der Fusion zweier großer Fragmente einherging.

Die Retrosynthese von Tietze und Völkel^[95a] begann mit einer Makrolactonisierung und einer Alkylierung eines Aldehyds zum Aufbau des sekundären C7-Alkohols (Schema 24). Der daraus resultierende tertiäre Alkohol **137** wurde durch enantioselective Allylierung auf Keton **138** zurückgeführt, während das dreifach substituierte Olefin in Fragment **139** *via* Suzuki-Kupplung aus den Olefinen **140** und **141** aufgebaut werden sollte.



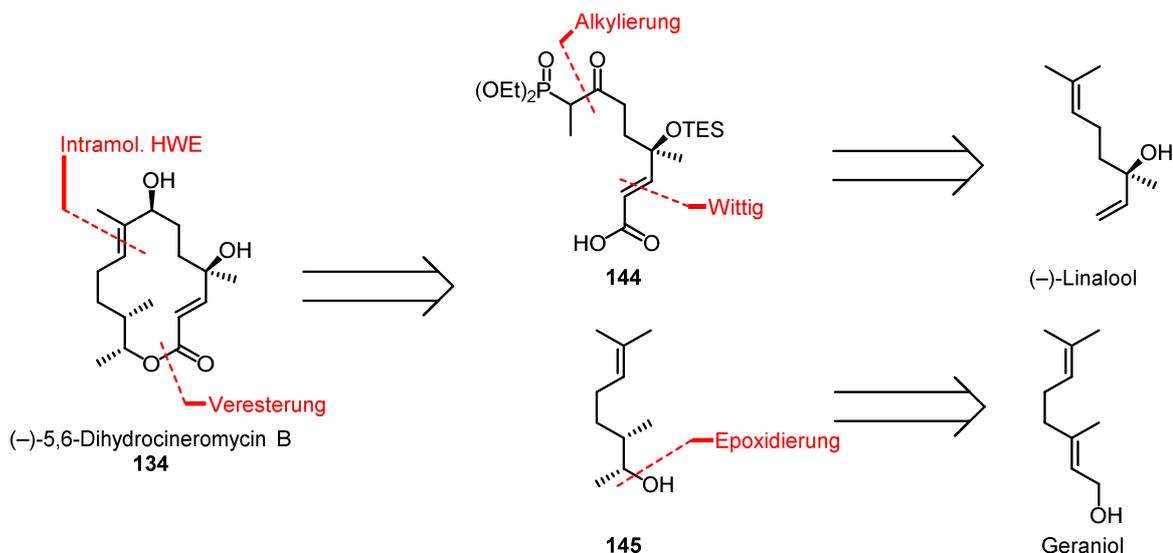
Schema 24. Retrosynthese von Tietze und Völkel.

In der Vorwärtssynthese erfolgte der Zusammenschluss der Fragmente **137** und **139** über eine Alkylierung des Aldehyds mit metalliertem **137** (Schema 25). Da das Zink-Reagenz von **137** nicht erreichbar war, musste auf die lithiierte Spezies zurückgegriffen werden, weshalb die Reaktion unselektiv verlief und Alkohol **142** als Diastereomeregemisch (d.r. 1/1) isoliert wurde. Auf TBDPS-Schätzung des Alkohols in **142** folgte die Hydroborierung des monosubstituierten Olefins und daraufhin eine dreifache Oxidation zur Darstellung der Carbonsäure. Nach selektiver Spaltung des TBS-Ethers konnte die geplante Yamaguchi-Makrolactonisierung zum zyklischen Ester **143** mit 86% Ausbeute ausgeführt werden. Auf dieser Stufe konnten die Diastereomere säulenchromatographisch getrennt werden. Der erfolgreiche Abschluss der Synthese gelang durch Saegusa-Oxidation zur Einführung des fehlenden Olefins und Entschätzung beider Alkohole. Analog wurde auch 7-*epi*-**143** oxidiert und nach Spaltung des TBS-Ethers konnte *via* Oxidation und diastereoselektiver Reduktion mit (*S*)-BINAL-H die richtige Konformation des C7-Alkohols mit einer Selektivität von 6/1 erhalten werden.



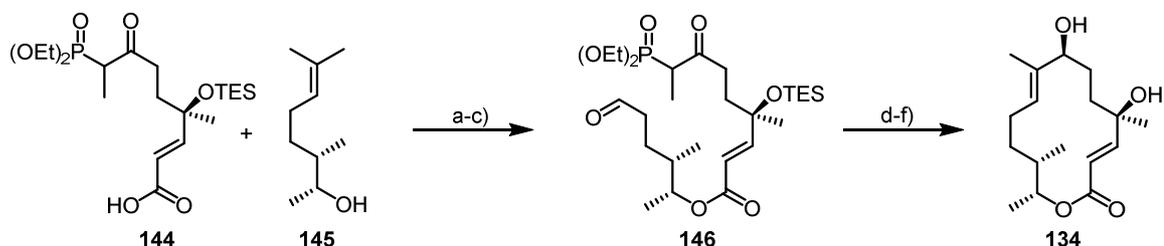
Schema 25. Totalsynthese von Tietze und Völkel. a) **137**, *s*BuLi, Et₂O, -78 °C, 10 min, dann **139**, 10 min, 68%, d.r. = 1/1; b) TBDPSCl, Imidazol, DMAP, DMF, 50 °C, 90%; c) 9-BBN, THF, 50 °C, dann H₂O₂, NaOH, 78%; d) IBX, THF/DMF, RT; e) NaClO₂, NaH₂PO₄, *t*BuOH, 2-Methyl-2-buten, H₂O, RT; f) 40% HF aq./Pyridin 1/1, EtCN, RT, 67% über drei Stufen; g) 2,4,6-Trichlorobenzoylchlorid, *i*Pr₂NEt, THF, 0 °C dann Toluol, DMAP, RT, 86%; h) LHMDS, TMSCl, THF, -78 °C, dann MeCN, MS (3 Å), Pd(OAc)₂, RT, 38%; i) DDQ, CH₂Cl₂/H₂O, 0 °C, 15 min; j) HF·Pyridin/Pyridin 1/3, 60 °C, 49% über zwei Stufen.

Li *et al.* planten im Gegensatz zu Tietze und Völkel unter Aufbau der trisubstituierten Doppelbindung eine intramolekulare HWE-Reaktion für den Ringschluss, sowie eine Veresterung als Fragment-verknüpfenden Schritt (Schema 26).^[95b] Das Phosphonat des durch diese Schritte erhaltenen Bausteins **144** sollte durch Alkylierung eines Aldehyds eingeführt werden. Die weitere Abtrennung der α,β -ungesättigten Säure mittels Wittig-Reaktion führte zu (-)-Linalool als kommerziell erhältliches Startmaterial. Fragment **145** ließ sich *via* asymmetrische Sharpless-Epoxidierung auf Geraniol zurückführen.



Schema 26. Retrosynthese von Li *et al.*

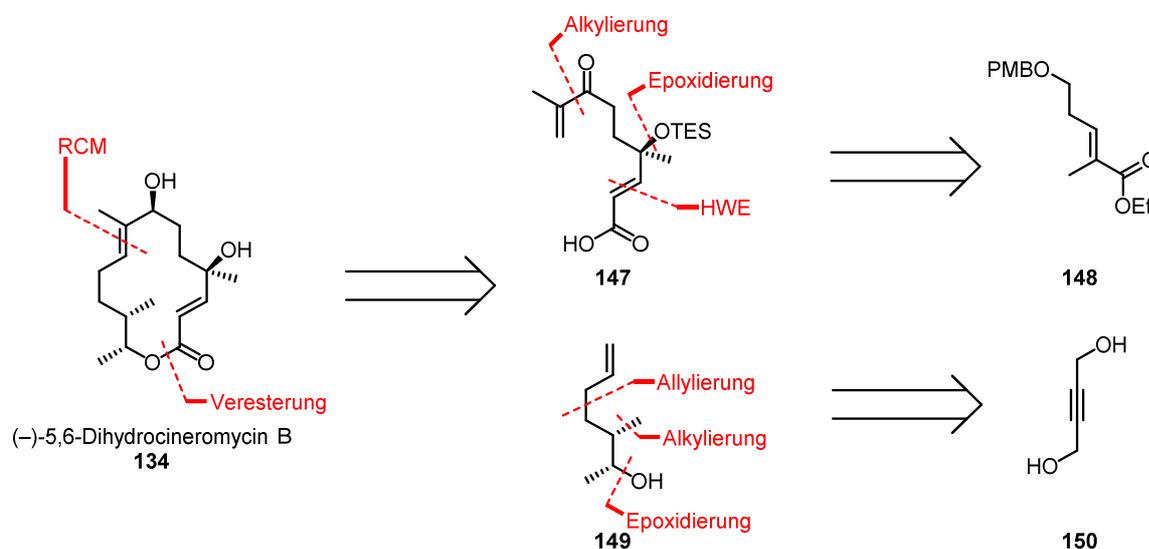
Die Durchführung der Steglich-Veresterung von Alkohol **145** mit Säure **144** verlief in 65% Ausbeute (Schema 27). Der HWE-Vorläufer **146** wurde durch selektive Dihydroxylierung und oxidative Glykolsplaltung dargestellt, worauf der geplante Ringschluss in 65% Ausbeute gelang. Das C7-Keton wurde unter Verwendung von (*S*)-BINAL-H mit einer Diastereoselektivität von 2.5/1 reduziert und 5,6-Dihydrocineromycin B (**134**) schließlich durch Abspaltung des Silylethers erhalten.



Schema 27. Totalsynthese von Li *et al.* a) DCC, DMAP, CH₂Cl₂, 65%; b) OsO₄, NMO, MeSO₂NH₂, Aceton, H₂O; c) NaIO₄, Aceton, H₂O, 85% über zwei Stufen; d) DIPEA, LiCl, MeCN, 65%; e) (*S*)-BINAL-H, THF, -100 °C → -78 °C, 63%, d.r. 1/2.5; f) TBAF, THF, 77%.

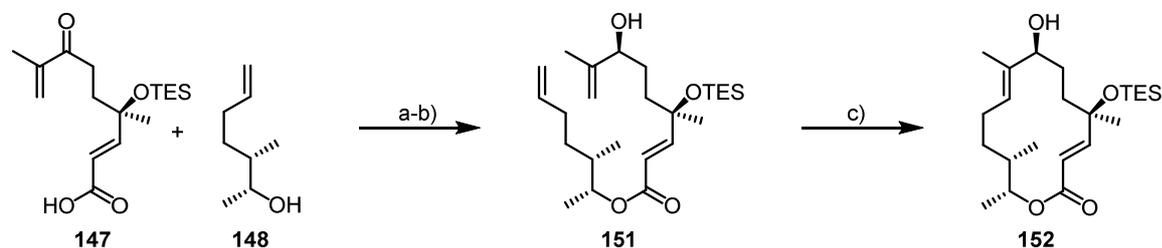
Als Schlüsselschritt ihrer Retrosynthese haben Reddy *et al.* eine ringschließende Alkenmetathese (RCM) zum Aufbau des trisubstituierten Olefins und gleichzeitigem Ringschluss identifiziert (Schema 28).^[95c] Wiederum war die Veresterung das Mittel der Wahl zur Fragmentkupplung. Das für die Alkenmetathese benötigte Olefin in Baustein **147** sollte durch Alkylierung eines Aldehyds installiert werden. Weitere Zerlegungen mittels einer HWE-Reaktion und Epoxidierung/Epoxidöffnung zur Darstellung des

tertiären Alkohols führten zu Olefin **148**. Baustein **149** wurde durch eine Sequenz aus Allylierung, Alkylierung und Epoxidierung auf Butindiol (**150**) zurückgeführt.



Schema 28. Retrosynthese von Reddy *et al.*

In der Vorwärtssynthese verlief die Veresterung der beiden Fragmente **147** und **148** unter Yamaguchi-Bedingungen ohne Probleme (Schema 29). CBS-Reduktion des Ketons im azyklischen Substrat war im Gegensatz zur BINAL-H Reduktion am geschlossenen Makrolacton in den vorigen Synthesen wesentlich selektiver und ergab Alkohol **151** in einem Diastereomenverhältnis von 99/1. Trotz hoher Katalysatorladung und langen Reaktionszeiten unter Rückfluss lieferte die finale RCM das Olefin **152** in moderaten Ausbeuten von 40%. Die Schwierigkeit das (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv *via* RCM darzustellen wurde auch in anderen Synthesen festgestellt.^[96]



Schema 29. Totalsynthese von Reddy *et al.* a) 2,4,6-Trichlorobenzoylchlorid, Et₃N, Benzol, dann **148**, DMAP, 30 min, 97%; b) (*R*)-2-methyl-CBS Oxazaborolidin, THF, 0 °C, BH₃·SMe₂, 3 h, 90%, d.r. 99/1; c) Grubbs II (25 mol%), CH₂Cl₂, Rückfluss, 48 h, 40%.

Zusammenfassend bereitete der Aufbau des (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotivs in den bisherigen Synthesen von 5,6-Dihydrocineromycin B die größten

Probleme. Das Stereozentrum des C-7-Alkohols konnte nicht gleichzeitig mit der C–C-Verknüpfung an dieser Stelle verbunden werden, sondern es musste auf eine Sequenz aus C–C-Verknüpfung, Oxidation und selektiver Reduktion zurückgegriffen werden. Wenn der Ringschluss unter Aufbau des trisubstituierten Olefins stattfand, wurden nur moderate Ausbeuten erreicht. Gleichzeitig stellt dieses Motiv jedoch in der Retrosynthese eine strategisch wichtige Position dar, da ein Schnitt an dieser Stelle und am Ester das Molekül in zwei etwa gleichgroße Fragmente aufteilt. Für eine konvergente Synthese ist die späte Darstellung des (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotivs daher optimal.

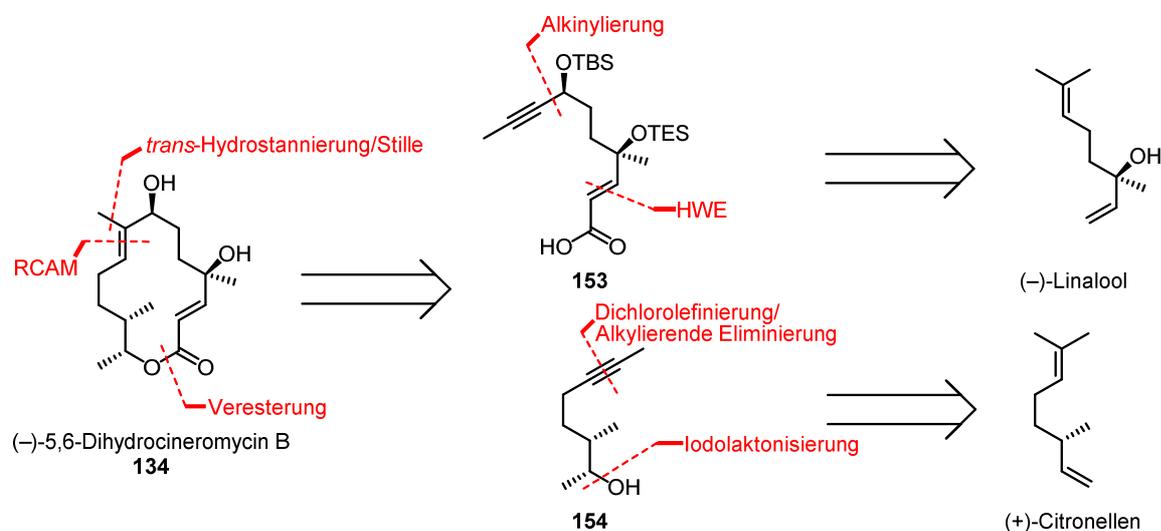
3.3.3. Totalsynthese von (-)-5,6-Dihydrocineromycin B

3.3.3.1. Retrosynthese

Unsere retrosynthetische Analyse begann mit der selektiven Einführung der Methylgruppe des (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Motivs mittels Stille-Kupplung und regioselektiver *trans*-Hydrostannierung (Schema 30). Durch ringschließende Alkinmetathese und Veresterung wurden zwei ähnlich komplexe Fragmente **153** und **154** erhalten. Asymmetrische Alkinylierung eines Aldehyds sollte das C7-Stereozentrum setzen und gleichzeitig das Alkin in Fragment **153** einführen. Eine HWE-Reaktion zum Aufbau der zweiten Doppelbindung führte Baustein **153** schließlich auf kommerziell erhältliches (-)-Linalool zurück. Das Alkin **154** sollte durch eine in der Fürstner-Gruppe entwickelte Sequenz aus Dichlorolefinierung und alkylierende Eliminierung sowie Iodlactonisierung aus (+)-Citronellen hergestellt werden.

Die selektive Darstellung des trisubstituierten Olefins in (-)-5,6-Dihydrocineromycin B aus einem Alkin bringt mehrere Vorteile mit sich. Erstens kann auf die ringschließende Alkinmetathese (RCAM) zurückgegriffen werden, die sich in der Vergangenheit als generelle und effektive Methode zur Darstellung von Makrozyklen erwiesen hat.^[36] Der Ringschluss unter Bildung der C8–C9-Bindung ermöglicht gleichzeitig einen konvergenten Einstieg in die Synthese. Des Weiteren erlaubt das Alkin an dieser Position die Einführung des C7-Stereozentrums durch asymmetrische Alkinylierung, eine der verlässlichsten Methoden zum Aufbau enantiomerenreiner

Alkohole unter gleichzeitiger C–C-Verknüpfung. Auf diese Weise sollten die Selektivitäts- und Effektivitätsprobleme vorheriger Synthesen gelöst werden.

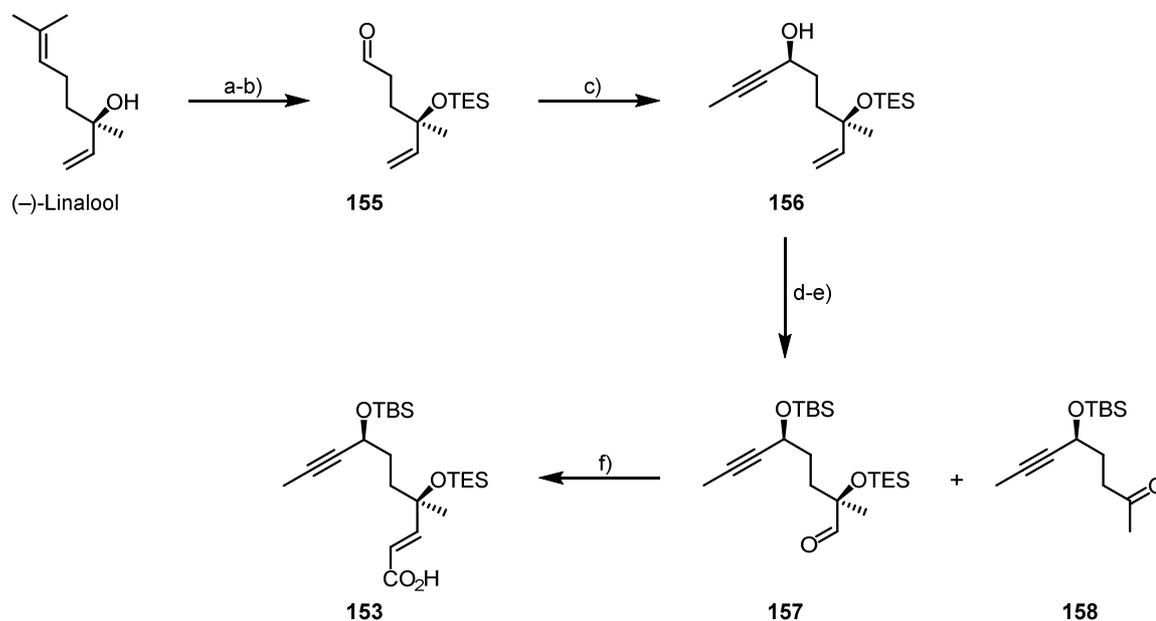


Schema 30. Retrosynthese von Naturstoff **134**.

3.3.3.2. Synthese des Fragments **153**

Ausgehend von (-)-Linalool begann die Synthese von Fragment **153** mit einer bekannten Sequenz aus TES-Schützung des tertiären Alkohols und selektiver Ozonolyse des dreifach substituierten Olefins (Schema 31).^[97] Da die ringschließende Alkinmetathese hauptsächlich mit methylverkappten Alkinen erprobt ist,^[36] erschien eine asymmetrische Alkinylierung des erhaltenen Aldehyds **155** mit Propin ideal. Obwohl die Nutzung dieses gasförmigen C3-Bausteins zu diesem Zweck noch nicht oft getestet wurde,^[98] konnte unter Carreira-Bedingungen^[30] der gewünschte propargylische Alkohol in exzellenter Ausbeute und Diastereoselektivität erhalten werden. Dazu wurde ein Überschuss einkondensierten Propins bei -78 °C mit einer Kanüle direkt in eine Suspension aus $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, (-)-*N*-Methylephedrin und Et_3N eingeleitet. Um eine mögliche Homokondensation unter den basischen Bedingungen zu vermeiden, wurde der Aldehyd über einen Zeitraum von fünf Stunden zugetropft. Nach TBS-Schützung des propargylischen Alkohols **156**, folgte eine zweite Ozonolyse zum Aldehyd **157**. Es ist erwähnenswert, dass die Dreifachbindung in dieser Reaktion intakt blieb und die moderate Ausbeute auf eine Nebenreaktion unter Bildung von Keton **158** zurückzuführen ist. Keton **158** entstand auch bei Lagerung des Aldehyds bei 4 °C unter

Luftatmosphäre. Die Fragmentsynthese wurde mit einer von Schauer und Helquist entwickelten modifizierten HWE-Reaktion, die direkt zur Säure **153** führt, abgeschlossen.^[99] Dadurch konnte die zweistufige Sequenz aus HWE-Reaktion und Verseifung des α,β -ungesättigten Esters umgangen werden.



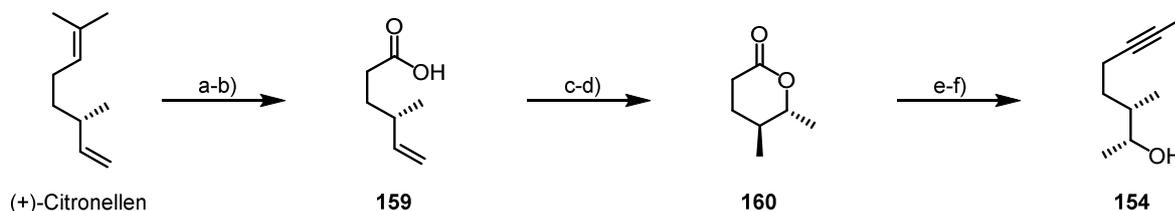
Schema 31. Darstellung des Bausteins **153**. a) TESCl, Imidazol, DMAP (5 mol%), CH₂Cl₂, RT, 99%; b) O₃, CH₂Cl₂, Pyridin, -78 °C, dann Me₂S, RT, 77 %; c) Propin, Zn(OTf)₂, (-)-*N*-Methylephedrin, Et₃N, Toluol, RT, 94%, d.r. >20/1; d) TBSCl, Imidazol, CH₂Cl₂, quant.; e) O₃, CH₂Cl₂, -78 °C, dann Me₂S, RT, **157**: 67%, **158**: 28%; f) (EtO)₂P(O)CH₂COOH, TMEDA, DBU, Zn(OTf)₂, THF, 0 °C → RT, 80%.

3.3.3.3. Synthese des Fragments **154**

Bemerkung: Alle Experimente dieses Kapitels wurden von Dr. Johannes Preindl durchgeführt.^[100]

Selektive Ozonolyse der dreifachsubstituierten Doppelbindung in (+)-Citronellen und Pinnick-Oxidation zur gewünschte Säure **159** markierte den Anfang der Synthese des Bausteins **154** (Schema 32). Iodlactonisierung zum thermodynamisch favorisierten Produkt und radikalische Dehalogenierung lieferte das gewünschte Lacton **160** mit *trans*-ständigen Methylgruppen.^[101] Durch eine in der Fürstner-Gruppe entwickelte Sequenz aus Dichlorolefinierung des Lactons und anschließender alkylierender

Eliminierung mit $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ als Prä-Katalysator konnte schließlich das methylverkappte Alkinol **154** erhalten werden.^[38d]

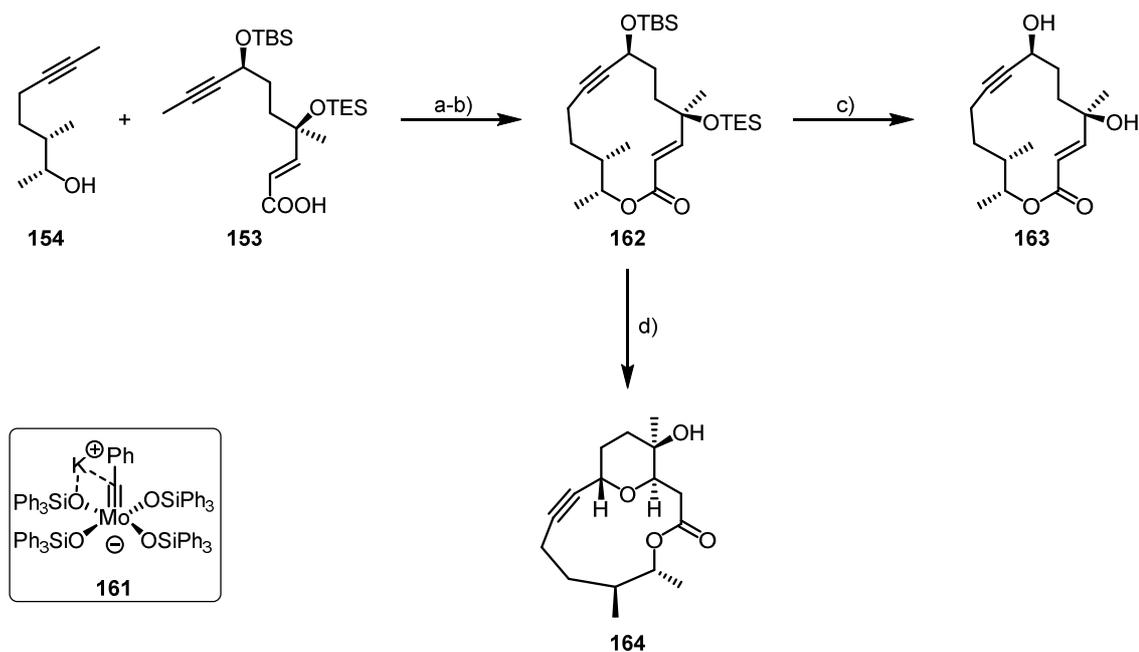


Schema 32. Darstellung des Bausteins **154**. a) O_3 , CH_2Cl_2 , $-78\text{ }^\circ\text{C}$, dann Me_2S , RT; b) NaOCl , H_2O_2 , NaH_2PO_4 , $t\text{BuOH}/\text{H}_2\text{O}$, RT, 80% über zwei Schritte; c) I_2 , MeCN , RT, 73%; d) Bu_3SnH , Benzol, Rückfluss, 88%; e) CCl_4 , PPh_3 , THF, Rückfluss; f) MeLi , $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ (10 mol%), Et_2O , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 74% über zwei Stufen.

3.3.3.4. Fragmentverbindung und Ringschluss

Bemerkung: Alle Experimente dieses Kapitels wurden von Dr. Heiko Sommer durchgeführt.^[102]

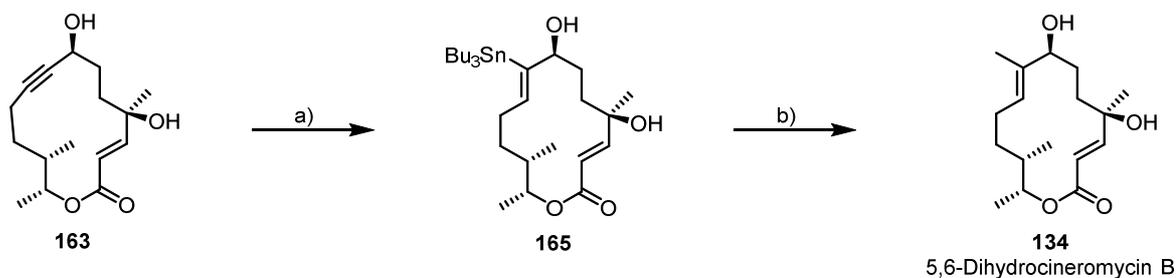
Die Vereinigung der Bausteine **153** und **154** durch Steglich-Veresterung verlief reibungslos in 84% Ausbeute (Schema 33). Die anschließende Alkinmetathese stellte die hervorragenden Eigenschaften der in der Gruppe um Fürstner entwickelten Molybdän-Alkyldinkomplexe einmal mehr unter Beweis. Mit Prä-Katalysator **161** konnte der Makrozyklus **162** bei Raumtemperatur in 92% Ausbeute erhalten werden. Um den dirigierenden Effekt des propargylichen Alkohols für die regioselektive *trans*-Hydrostannierung ausnützen zu können, folgte die Abspaltung der zwei Silylschutzgruppen mit $\text{HF}\cdot\text{Pyridin}$ zu **163**. Entschützung analog zur Totalsynthese von Li *et al.* (Schema 27) mit TBAF führte interessanterweise *via* Oxa-Michael Addition zum Bizyklus **164**.



Schema 33. Darstellung des Makrozyklus **163**. a) DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 84%; b) **161** (10 mol%), MS (5 Å), Toluol, RT, 92%; c) HF·Pyridin, THF, Pyridin, RT, 84%; d) TBAF, THF, RT, 97%.

3.3.3.5. Darstellung des trisubstituierten Olefins

Nach der erfolgreichen Synthese des Makrozyklus konnten die entwickelten Schlüsselschritte zum Aufbau der trisubstituierten Doppelbindung getestet werden (Schema 34). Wie erwartet konnte Alkenylstannan **165** durch Reaktion mit Präkatalysator **30** unter Standardbedingungen als alleiniges Regio- und Stereoisomer in 83% Ausbeute isoliert werden. Schlussendlich wurde (-)-5,6-Didehydrocineromycin **134** aus Alkenylstannan **165** mithilfe der optimierte Stille-Reaktion mit Methyljodid in 92% Ausbeute dargestellt. Es ist erwähnenswert, dass bei einmaligen Durchlauf der Sequenz mehr als 100 mg des Naturstoffs erhalten werden konnten.

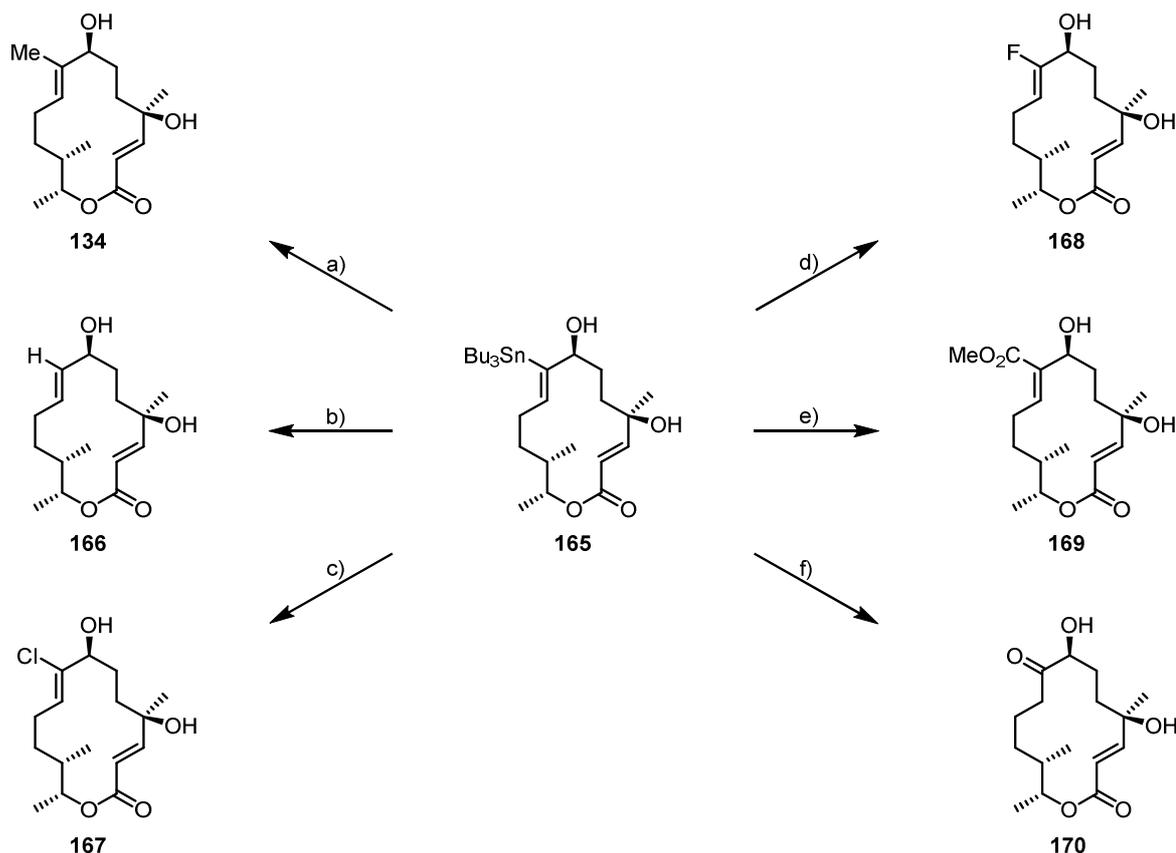


Schema 34. Fertigstellung der Totalsynthese von **134**. a) Bu_3SnH , $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_n]$ (5 mol%), CH_2Cl_2 , RT, 83%, $Z/E > 20/1$; $\alpha/\beta > 20/1$; b) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (5 mol%), $[\text{Ph}_2\text{PO}_2][\text{NBu}_4]$; CuTC, MeI, DMF, RT, 92%.

3.4. Analoga-Synthese durch Derivatisierung des Alkenylstannans

Bemerkung: Die Überführung des Alkenylstannans zum Flourid, Ester und Keton wurden von Dr. Heiko Sommer entwickelt und durchgeführt.^[102] Die Überführung des Alkenylstannans zum Chlorid wurde von Dr. Johannes Preindl durchgeführt.^[100]

Ein Vorteil dieser Synthese ist die späte und selektive Einführung eines Alkenylstannans, da es unter milden Bedingungen in unterschiedliche funktionelle Gruppen überführt werden kann. Daher eignete sich diese Route für eine divergente Totalsynthese (Schema 35). Als erstes Beispiel führte die in Kapitel 3.2. als Nebenreaktion gefundene Protodestannierung mit CuTC in 78% Ausbeute zum disubstituierten (*E*)-Olefin **166**. Verglichen mit anderen Protokollen zur Protodestannierung, bei denen entweder Brønsted-Säuren oder nukleophile Reagenzien benutzt werden,^[103] ist diese Methode aufgrund der neutralen Reaktionsbedingungen besonders gut für die Anwendung auf hochfunktionalisierte Substrate geeignet. Damit stellt die Sequenz aus *trans*-Hydrostannierung und Protodestannierung eine Alternative zur *trans*-Hydrierung oder *trans*-Hydrosilylierung mit anschließender Protodesilylierung mittels AgF dar.^[25a, 25c] Des Weiteren konnte mit CuCl₂ das Alkenylchlorid **167** erhalten werden,^[104] während H. Sommer Methoden zur Überführung von Alkenylstannanen in die entsprechenden Fluoride (**168**), Ester (**169**)^[105] und Ketone (**170**) entwickelte und an Alkenylstannan **165** erprobte.^[102]



Schema 35. Divergente Totalsynthese ausgehend von Alkenylstannan **165**. a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (5 mol%), $[\text{Ph}_2\text{PO}_2][\text{NBu}_4]$; CuTC, MeI, DMF, RT, 92%; b) $[\text{Ph}_2\text{PO}_2][\text{NBu}_4]$; CuTC, DMF, RT, 78%; c) CuCl_2 , THF, 77%; d) F-TEDA- PF_6 , $\text{AgOP}(\text{O})\text{Ph}_2$, Aceton, RT, 84%; e) CO (1 atm), $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ (5 mol%), Ph_3As (10 mol%), TFA (40 mol%), 1,4-Benzochinon, MeOH, RT, 69%; f) $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, Et_3N , DMSO, 50 °C, 81%.

3.5. Biologische Tests

Biologische Tests des Naturstoff **134** und einiger Analoga (**166**, **167**, **164**) gegenüber *Staphylococcus aureus* (Newman), zehn anderer Bakterienstämme sowie einem Pilzstamm zeigten nur geringe biologische Aktivität. Als bestes Ergebnis konnte eine minimale Hemmkonzentration (MIC) von $16 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ des Naturstoffs **134** gegenüber *Staphylococcus aureus* (Newman) festgestellt werden. Die hergestellten Analoga **166**, **167**, **164** wiesen bei allen getesteten Bakterien- und Pilzstämmen eine MIC von $\geq 64 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ auf.

3.6. Fazit

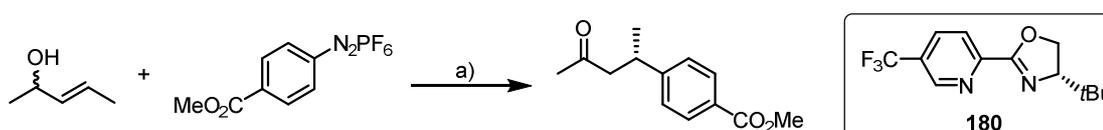
Eine Palladium-katalysierte Stille-Kupplung mit Methyljodid wurde entwickelt, die aufgrund der milden Reaktionsbedingungen für die Synthese komplexer Zielstrukturen geeignet ist. Durch die Kombination aus dieser Stille-Kupplung, *trans*-Hydrostannierung und Alkinmetathese wurde eine konvergente und selektive Totalsynthese von (-)-5,6-Didehydrocineromycin **134** entwickelt, mit der die Selektivitätsprobleme vorheriger Synthesen gelöst werden konnten. Die längste lineare Sequenz umfasste elf Stufen, während die beiden Hauptfragmente **153** und **154** jeweils in sechs Schritten dargestellt wurden. Die Synthese stellt die erste Anwendung einer *trans*-Hydrometallierung zum selektiven Aufbau eines trisubstituierten Olefins in der Naturstoffsynthese dar. Durch die Isolierung von >500 mg des Alkenylstannans **165** und >100 mg des Naturstoffs **134** bei einmaligem Durchlauf konnte die Robustheit der gewählten Strategie und die Möglichkeiten einer von Alkenylstannan **165** ausgehenden divergenten Synthese aufgezeigt werden. Die Vielzahl an erhaltenen Analoga des Naturstoffs unterstreicht die große synthetische Flexibilität, die die späte Einführung eines Alkenylstannans ermöglicht. Auch dank ihrer Selektivität und Effizienz könnte sich diese Strategie zur Synthese des (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotivs in der Totalsynthese etablieren. Die Ergebnisse der biologischen Tests legen nahe, dass der doppelt allylische Alkohol in Albocycline (**135**) maßgeblich für die biologische Aktivität verantwortlich ist und mehr Analoga dieser Naturstoffgruppe getestet werden müssen, um ihre Eignung als Antibiotika zu evaluieren.

4. Ruthenium-katalysierte diastereoselektive Alken-Alkin Kupplung

Kupplung

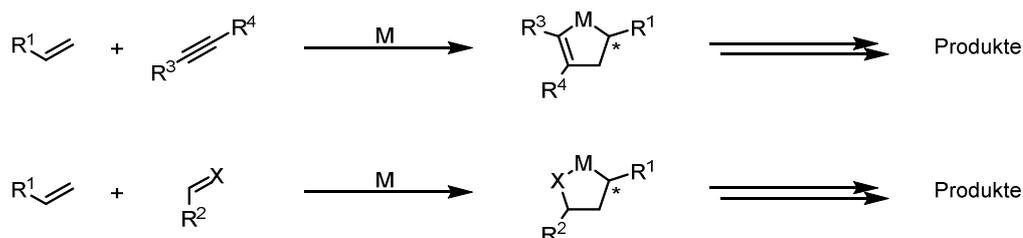
4.1. Einleitung

Die Entdeckung und Entwicklung neuer bimolekularer Kohlenstoff-Kohlenstoff Verknüpfungsreaktionen ermöglicht neue und konvergente Strategien zur Darstellung komplexer organischer Moleküle. Zu diesem Zweck sind Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen, die eine Carbometallierung von Olefinen als elementaren Schritt beinhalten, eine attraktive Option. Aufgrund der einfachen Zugänglichkeit und Vielseitigkeit, ist der Einsatz unaktivierter und interner Olefine besonders erstrebenswert. Damit eine solche Reaktion synthetisch nützlich und zum Aufbau komplexer Strukturen geeignet ist, muss die Carbometallierung des Alkens sowohl regio- als auch stereoselektiv verlaufen. Während für terminale Olefine bereits Lösungen gefunden wurden,^[106] ist eine selektive und produktive Carbometallierung von nicht-terminalen und unaktivierten Olefinen wegen den geringen sterischen und elektronischen Unterschieden zwischen den beiden Doppelbindungsenden und aufgrund ihrer generell niedrigeren Reaktivität erschwert. Erst kürzlich konnte die Gruppe um Sigman eine solche Reaktion in Form einer asymmetrischen Heck-Reaktion verwirklichen (Schema 36):^[107] Di- und trisubstituierte Olefine mit einer nahen Hydroxy-Gruppe wurden enantio- und regioselektiv carbometalliert und *via* selektiver β -Hydrid-Eliminierung in die entsprechenden Carbonylverbindungen überführt.



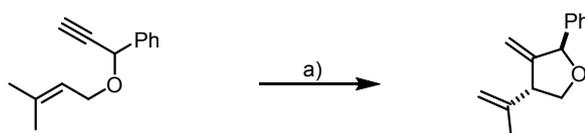
Schema 36. Beispiel einer enantioselektiven Heck-Reaktion. a) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (3 mol%), **180** (7 mol%), DMF, RT, 72%, 90% ee.

Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen, die auf Bildung eines Metallzyklus basieren, bilden eine Alternative zur Carbometallierung von Olefinen (Schema 37).^[108] Die Verknüpfung zweier π -Systeme ohne die Notwendigkeit einer vorangehenden Prä-Metallierung oder -Halogenierung der Reaktionspartner ist ein inhärenter Vorteil dieser Reaktionen. Auch hierbei eigneten sich nichtterminale und unaktivierte Olefine bisher nicht als Substrate für regio- und stereoselektive Reaktionen.



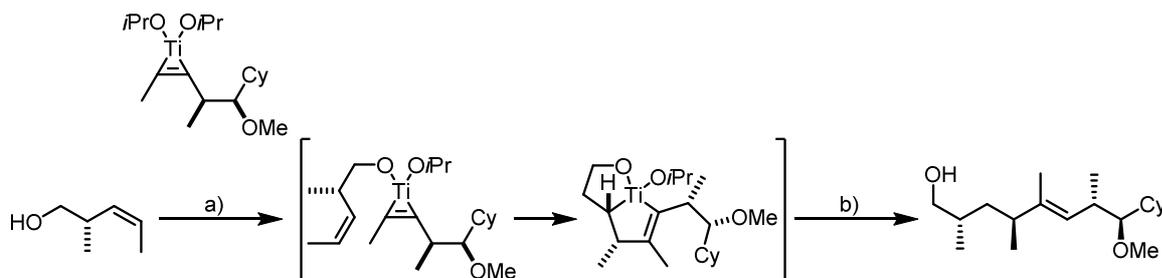
Schema 37. Auf Metallazyklus-Bildung basierende Carbometallierung von Olefinen.

Um eine selektive und produktive Bildung des Metallazyklus zu ermöglichen, kann auf intramolekulare Varianten zurückgegriffen werden, da die chelatisierende Natur des Substrats die Reaktivität erhöht und die Regioselektivität bestimmt. Gleichzeitig kann mithilfe eines Stereozentrums im Verbindungsstück der beiden Reaktionspartner die Konfiguration des neuen Stereozentrums kontrolliert werden (Schema 38).^[109]



Schema 38. Beispiel einer diastereoselektiven intramolekularen Alken-Alkin Kupplung. a) $[\{\text{CpRu}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (10 mol%), Aceton, RT, 2 h, 62%, d.r. 8/1.

Mit einer ähnlichen Strategie konnte die Gruppe um Micalizio ein Titan-mediertes regio- und diastereoselektives Alken-Alkin Kupplungsprotokoll für homoallylische Alkohole entwickeln (Schema 39).^[110] Schlüssel zu dieser Transformation war die Substitution eines Alkoxy-Ligand am vorher erzeugten Titan-Alkin Komplex mit einem lithiiertem homoallylischem Alkohol. Die dadurch verstärkte und rigide zweifache Koordination des Olefins ermöglichte die selektive Bildung des Metallazyklus; die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums konnte durch ein Stereozentrum in allylischer Position bestimmt werden.



Schema 39. Beispiel einer Titan-medierten, diastereo- und regioselektiven Alken-Alkin Kupplung. a) $n\text{BuLi}$, Toluol, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, dann $[\text{Ti}(\text{Alkin})]$, b) H_3O^+ , 54%.

Die Ruthenium-katalysierte intermolekulare Alken-Alkin Kupplungsreaktion zur Synthese von 1,4-Dienen wurde hauptsächlich in der Trost-Gruppe entwickelt.^[55, 111] Der allgemein anerkannte Mechanismus verläuft über Koordination der zwei Reaktionspartner an eine kationischen $[\text{CpRuL}_3]^+$ -Spezies zu Komplex **181** und konsekutiver oxidativer Zyklisierung zum Metallazyklus **182** (Abbildung 21).^[55] β -Hydrid-Eliminierung des einfacher zugänglichen exozyklischen Protons und darauffolgende reduktive Eliminierung ergeben die beobachteten 1,4-Diene.

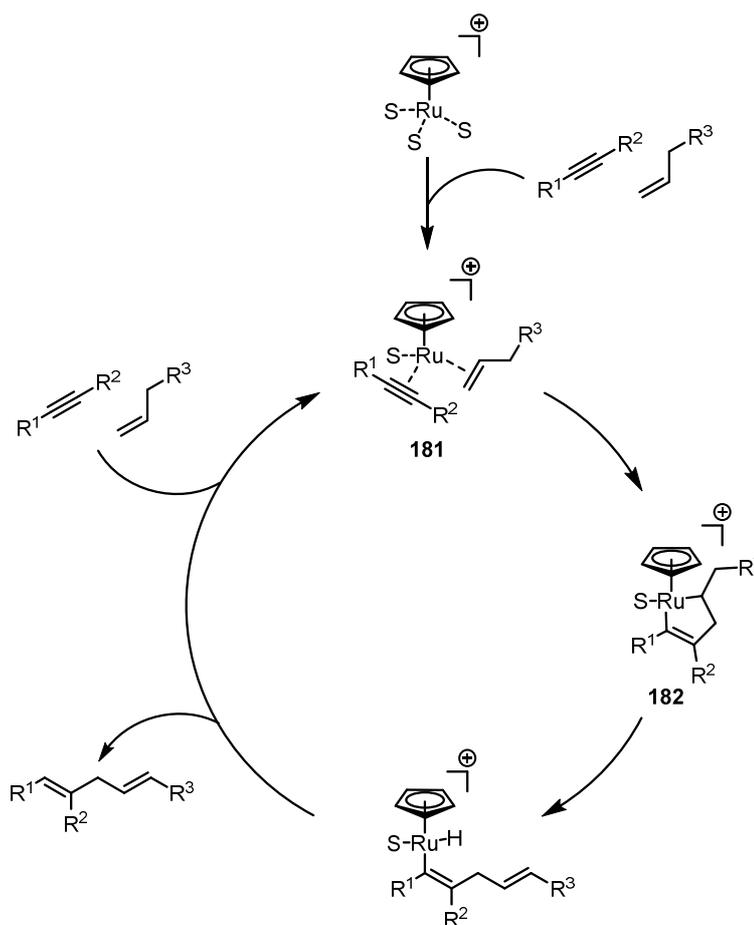
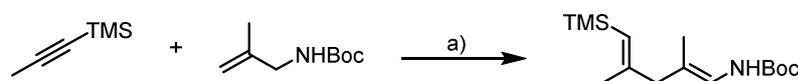


Abbildung 21. Mechanismus der Ruthenium-katalysierten Alken-Alkin Kupplung.

Das Hauptaugenmerk der bisherigen Studien lag auf der regioselektiven Verknüpfung von terminalen oder internen Alkinen mit terminalen Olefinen. Die Regioselektivität ist von sterischen und elektronisch polarisierenden Einflüssen auf das Alkin gesteuert und kann zusätzlich durch Änderung der Reaktionsbedingungen und damit des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts adressiert werden. Die dirigierende Wirkung von Hydroxy-Gruppen in propargylierischer Position wird allein über die Polarisierung des Alkins und nicht eine potentielle Koordination an das Ruthenium-

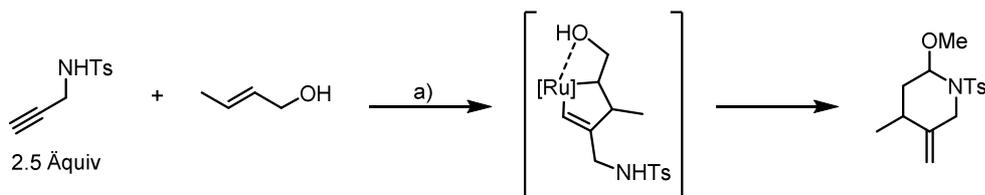
Zentrum erklärt, da auch nicht-koordinierende Silylether die Regioselektivität kontrollieren können.^[55]

Da die 1,3-Diene nie detektiert werden konnten, scheinen die endozyklischen Protonen in Metallazyklus **182** für die β -Hydrid-Eliminierung in der katalytischen Reaktion nicht verfügbar zu sein. Daher ist nur die in Intermediaten **181** und **182** gezeigte Anordnung des terminalen Olefins produktiv, woraus die Regioselektivität resultiert. Sobald höhersubstituierte und unsymmetrische Olefine verwendet werden, können allerdings isomere Produkte entstehen. Um die Reaktivität dieser Olefine zu erhöhen und Selektivität zu gewährleisten, müssen sich koordinierende Gruppen in der Nähe des Olefins befinden. Trost und Cregg zeigten, dass in Reaktionen mit 1,1-disubstituierten Olefinen, die eine allylische *tert*-Butylcarbammat-Funktionalität besitzen, die β -Hydrid-Eliminierung durch Koordination der Carbonyl-Gruppe an das Ruthenium-Zentrum zu den entsprechenden Enamin-Produkten führt (Schema 40).^[111j] Die Regioselektivität dieser Reaktion wird von den sterischen und elektronischen Einflüssen der TMS-Gruppe am Alkin bestimmt.^[111f]



Schema 40. Alken-Alkin Kupplung mit 1,1-disubstituierten Olefinen. a) $[\{Cp^*Ru(MeCN)_3\}PF_6]$ (1 mol%), Aceton, RT, 98%.

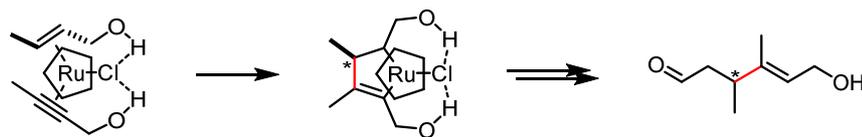
Die Tatsache, dass nichtterminale Olefine in dieser Reaktion oft nicht oder nur langsam reagieren, wird hauptsächlich dem zusätzlichen sterischen Anspruch des zweiten Substituenten zugesprochen.^[111j] Abhilfe konnte durch Koordination eines allylischen Alkohols an das Ruthenium-Zentrum geschaffen werden, wenngleich oft hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten benötigt wurden.^[111e, 112] Die einzige generelle Methode mit nicht-terminalen Olefinen involviert die selektive Kupplung von geschütztem Propargylamin mit allylischen Alkoholen und darauffolgende Zyklisierung zu Hemiaminalthern (Schema 41).^[112]



Schema 41. Regioselektive Alken-Alkin Kupplung mit Crotylalkohol und Tosylpropargylamin. a) $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%), MeOH, 80 °C, 15 h, 72%.

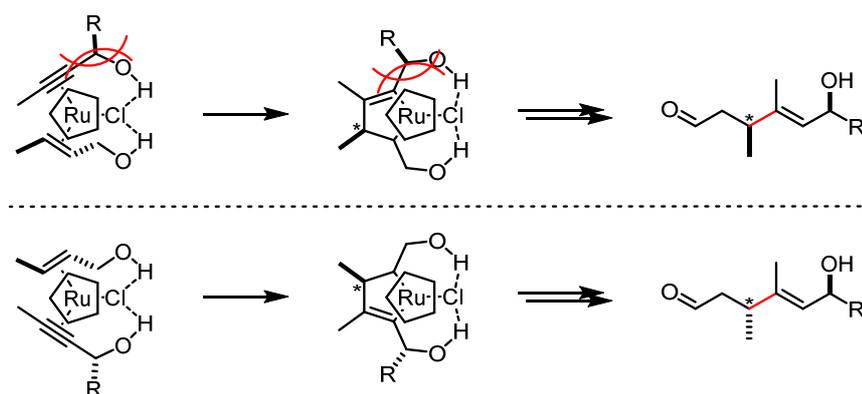
Wie vorher gezeigt wurde, interagieren $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]$ -Komplexe mit Alkinen, die eine protische Funktionalität in der Nähe besitzen, nicht nur *via* Koordination mit dem π -System sondern auch über eine relativ starke Wasserstoffbrücke des Protons zum Chlorid-Liganden in der zweiten Koordinationssphäre (Kapitel 2.3.). Diese Interligand-Interaktion ermöglichte hoch regioselektive Hydrometallierungen sowie chemoselektive Differenzierung zwischen Alkinen. Gleichzeitig erhöhte sich die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, da die kompetitive Koordination anderer π -Systeme unterdrückt werden konnte. Diese Erkenntnisse legten nahe, dass π -Systeme mit protischer Funktionalität durch diesen dualen Bindungsmodus ausgerichtet, „aktiviert“ und dadurch besser für chemische Transformationen zugänglich gemacht werden. Zusätzlich zeigt die Kristallstruktur in Abbildung 10, dass der Chlorid-Ligand zwei Wasserstoffbrücken akzeptieren kann: Der Chlorid-Ligand öffnet gewissermaßen eine vierte Koordinationsstelle, die sonst in $[\text{CpRu}(\text{II})]$ -katalysierten Reaktionen nicht existiert. Diesem Konzept folgend, sind $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]$ -Katalysatoren in der Lage, beide koordinierten Reaktionspartner einer gegebenen Reaktion simultan auszurichten und somit hoch selektive Reaktionen zu ermöglichen.

Angewendet auf die Ruthenium-katalysierte intermolekulare Alken-Alkin Kupplungsreaktion sollte ein $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]$ -Katalysator die Bindungsaffinität eines nicht-terminalen Olefins mit einer Hydroxy-Gruppe in allylischer Position über eine Wasserstoffbrücke erhöhen und dadurch Regioselektivität und höhere Reaktivität gewährleisten. Eine zweite Wasserstoffbrücke eines propargylischen Alkohols zum Chlorid-Liganden würde Kontrolle über die Regioselektion dieser Reaktion erlauben (Schema 42).



Schema 42. Regiokontrolle einer Alken-Alkin Kupplung mit Crotylalkohol und einem propargylichen Alkohol. Zur Übersichtlichkeit wurde Cp* als Zyklopentan dargestellt.

Vorausgesetzt, dass der allylische Alkohol die *Re*- oder *Si*-Seite des Olefins zur Koordination oder Reaktion bevorzugt, wäre die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums in diesem Model von der Chiralität des Ruthenium-Zentrums bestimmt. Durch sterische Interaktion des Rests R mit Cp* in allen Intermediaten und Übergangszuständen, die [Cp*RuCl] und zwei zusätzliche Liganden beinhalten, könnte ein chiraler propargylicher Alkohol die Chiralität auf das Ruthenium-Zentrum übertragen (Schema 43). Schlüssel zu solchen diastereomerisch angereicherten Intermediaten wäre wiederum die Wasserstoffbrücke, die den propargylichen Alkohol fixiert.

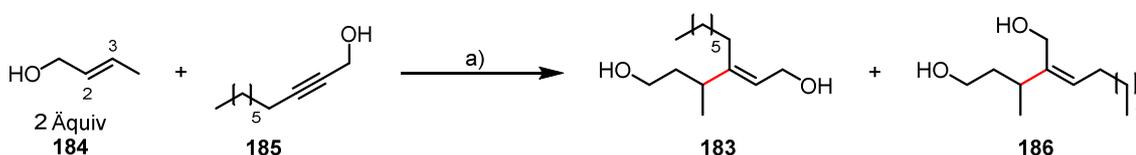


Schema 43. Diastereokontrolle einer Alken-Alkin Kupplung mit Crotylalkohol und einem propargylichen Alkohol.

4.2. Entwicklung einer Ruthenium-katalysierten diastereoselektiven Alken-Alkin Kupplung

Erste Experimente mit dem Ziel, das Model in Schema 42 zu bestätigen, verliefen erfolgreich. Unter optimierten Reaktionsbedingungen konnte das erwartete Regioisomer **183** durch Zugabe von zwei Äquivalenten Crotylalkohol (**184**) zu einer Lösung aus dem primären propargylichen Alkohol **185** und katalytischen Mengen $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ (**31**) bei 0 °C in CH_2Cl_2 mit einem Regioisomerenverhältnis von 10/1

gebildet und nach Reduktion des entstandenen Aldehyds mit NaBH_4 in 68% Ausbeute isoliert werden (Schema 44). In keiner Reaktion, die in diesem Kapitel gezeigt wird, konnte ein Regioisomer detektiert werden, das durch eine C–C-Verknüpfung mit dem C2-Atom des Crotylalkohol entstand. Möglicherweise aufgrund kompetitiver Alkin-Alkin Homokupplung zum Zyklobutadienkomplex bei Raumtemperatur (siehe Schema 16), konnte vollständiger Umsatz nur bei 0 °C erreicht werden. Aufgrund der hohen Polarität des Produkts konnte der Ruthenium-Komplex nach der NaBH_4 -Reduktion nicht sofort durch Filtration vollständig abgetrennt werden und die Ausbeute wurde während der Reinigung durch Oxidation des allylischen Alkohols in Gegenwart von Sauerstoff verringert.



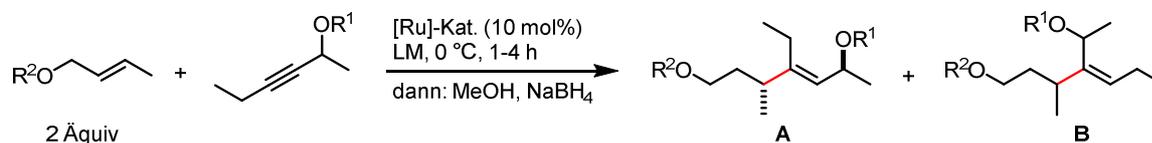
Schema 44. Regioselektive Kupplung von Crotylalkohol mit einem propargylichen Alkohol. a) $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ 2.5 mol%, CH_2Cl_2 , 0 °C, 1 h dann MeOH, NaBH_4 , 68%, Regioselektivität **183/186**= 10/1.

Unter denselben Reaktionsbedingungen konnte auch mit einem sekundären propargylichen Alkohol als Substrat - wie in Schema 43 skizziert - das gewünschte Regioisomer in 69% Ausbeute und einem Diastereomerenverhältnis von 12/1 erhalten werden (Tabelle 17, Eintrag 1). Die Regioselektivität, die nach NaBH_4 Reduktion des Aldehyds im Rohprodukt bestimmt wurde, war mit 5/1 allerdings etwas geringer.

Um die Bedeutung der zwei Wasserstoffbrücken auf die Reaktivität, Regio- und Diastereoselektivität besser zu verstehen, wurde der Einfluss von polaren Reaktionsmedien sowie von Sauerstoff-Schutzgruppen untersucht, da auf diese Weise, wie in Kapitel 2.3. gezeigt, die Interligand-Interaktionen entweder inhibiert oder stark geschwächt werden können (Tabelle 17). In Einklang mit der Hypothese, dass die Wasserstoffbrücke und die damit einhergehende zusätzliche Stabilisierung der Koordination des nichtterminalen Olefins für die Reaktivität notwendig ist, konnte in polaren Lösungsmitteln kein Umsatz festgestellt werden (Eintrag 3-4). Durch Erhöhung der Konzentration sind subtilere Veränderungen der Polarität des Reaktionsmediums möglich, wodurch die Reaktion nicht inhibiert, aber die Selektivitäten drastisch reduziert wurden (vgl. Eintrag 1-2). Daher erschien auch die Steuerung der Regio- und Diastereoselektivität nach dem Model in Schema 43 plausibel. Wie zu erwarten, konnte

bei Einsatz von geschütztem Crotylalkohol oder propargylichem Alkohol kaum Umsatz festgestellt werden (Eintrag 5-6).

Tabelle 17. Einfluss der Reaktionsbedingungen auf Reaktivität und Selektivität.^[a]



Eintrag	Kat.	R ¹ , R ²	Lösungsmittel	Ausbeute ^[b]	A/B ^[c]	d.r. ^[d]
1	31	R ¹ =H, R ² =H	CH ₂ Cl ₂ (0.2 M)	69%	5:1	12:1
2	31	R ¹ =H, R ² =H	CH ₂ Cl ₂ (1 M)	57%	2.5:1	6:1
3	31	R ¹ =H, R ² =H	Aceton (0.2 M)	-	-	-
4	31	R ¹ =H, R ² =H	THF (0.2 M)	-	-	-
5	31	R ¹ =Ac, R ² =H	CH ₂ Cl ₂ (0.2 M)	n.d. ^[e]	n.d.	n.d.
6	31	R ¹ =H, R ² =Ac	CH ₂ Cl ₂ (0.2 M)	-	-	-
7	6	R ¹ =H, R ² =H	CH ₂ Cl ₂ (0.2 M)	69%	17:1	6:1
8	6	R ¹ =H, R ² =H	Aceton (0.2 M)	52%	4:1	1:1.5
9	6	R ¹ =H, R ² =H	- ^[f]	n.d. ^[g]	1:1	1:1 ^[h]
10	6	R ¹ =Ac, R ² =H	CH ₂ Cl ₂ (0.2 M)	n.d. ^[g]	3:1 ^[i]	2:1 ^[h]
11	6	R ¹ =H, R ² =Ac	CH ₂ Cl ₂ (0.2 M)	-	-	-
12	27	R ¹ =H, R ² =H	CH ₂ Cl ₂ (0.2 M)	-	-	-

[a] (*E*)-Crotylalkohol wurde zu einer Lösung aus Alkin und [Ru]-Kat. bei 0 °C gegeben. Nach 1-4 h wurde MeOH und NaBH₄ (2.0 Äquiv) zugegeben. Nach 1 h wurde die Reaktion aufgearbeitet. [b] Isolierte Ausbeuten des Hauptregioisomers. [c] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts nach der Reduktion. [d] Bestimmt mittels HPLC-Analyse des aufgereinigten Produkts. [e] Niedriger Umsatz. [f] Ohne Lösungsmittel, (*E*)-Crotylalkohol (6.0 Äquiv) wurden benutzt. [g] Vollständiger Umsatz. [h] Beurteilt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [i] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts vor der Reduktion.

Weitere Experimente zeigten, dass der kationische Prä-Katalysator **6** unter sonst identischen Bedingungen ähnliche Resultate lieferte (vgl. Eintrag 1 und 7). Da Komplex **6** nach Koordination des Olefins und Alkins nur eine Koordinationsstelle für zwei Alkohole zur Verfügung hat, aber die Daten mit dem Chlorid-Komplex **31** darauf

hindeuten, dass Interaktionen der Hydroxy-Gruppen des allylischen als auch propargylischen Alkohols mit dem Rutheniumkomplex für Reaktivität und Selektivität benötigt werden, war dieses Ergebnis kontraintuitiv. Um diesen Widerspruch näher zu beleuchten, wurde durch Veränderung der Reaktionsbedingungen wiederum versucht, mögliche sekundäre Interaktionen der Substrate mit dem Katalysator zu schwächen. Im Gegensatz zur Verwendung von neutralem Komplex **31** wurden Reaktionen mit Prä-Katalysator **6** von polaren Lösungsmitteln oder der Schützung des propargylischen Alkohols nicht inhibiert (Eintrag 8-10). Vor allem in Bezug auf die Diastereoselektivität verliefen diese Reaktionen allerdings unselektiv. Geschützter Crotylalkohol konnte wiederum nicht zum gewünschten Produkt umgesetzt werden (Eintrag 11). Das Cp-Derivat des kationischen Komplexes **27** war in dieser Reaktion nicht katalytisch aktiv (Eintrag 12).

Da die Reaktion mit $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (**6**) durch polare Medien nicht inhibiert wird, erscheint die notwendige sekundäre Interaktion des Crotylalkohols mit dem Rutheniumkomplex stärker als eine Wasserstoffbrücke zwischen einer Hydroxy-Gruppe mit dem Chlorid-Liganden. Gleichzeitig wird die Interaktion des propargylischen Alkohols von solchen Reaktionsbedingungen signifikant gestört, woraus unselektive Reaktionen resultieren. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen wird in Abbildung 22 skizziert. Wie von Trost *et al.*^[55] festgestellt, koordiniert der propargylische Alkohol nicht direkt an das Ruthenium-Zentrum. Eine Interaktion dieses Alkohols mit dem Ruthenium-Komplex wird allerdings für die beobachteten Selektivitäten benötigt und ähnlich wie eine Wasserstoffbrücke zum Chlorid-Liganden von polaren Reaktionsmedien inhibiert. Eine direkte Koordination des Crotylalkohols an das Ruthenium-Zentrum wird, wie in Abbildung 22, auch von Laped *et al.*^[112b] vorgeschlagen, um die vorhandene Reaktivität zu erklären. Daher liegt es nahe, dass eine Wasserstoffbrücke zwischen koordiniertem Crotylalkohol und propargylischem Alkohol ausgebildet werden könnte, um somit sowohl eine sekundäre Interaktion des Crotylalkohols als auch propargylischen Alkohols mit dem Ruthenium-Komplex zu ermöglichen.

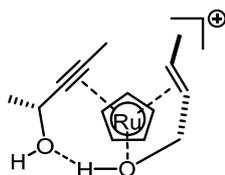
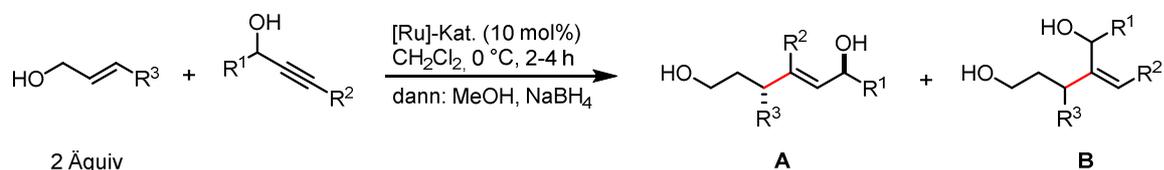


Abbildung 22. Mögliche Erklärung für Reaktivität und Selektivität mit Prä-Katalysator **6**.

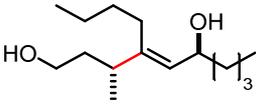
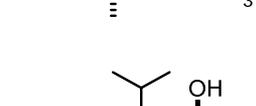
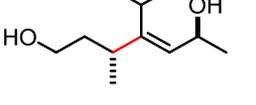
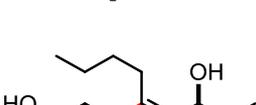
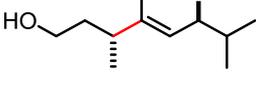
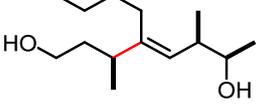
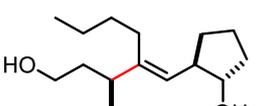
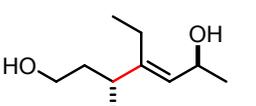
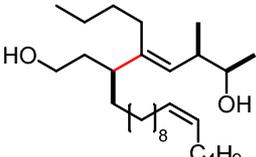
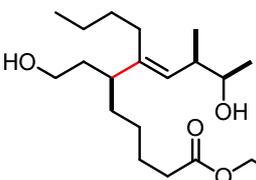
4.3. Anwendungsbereich der diastereoselektiven Alken-Alkin Kupplung

Um die Anwendbarkeit dieser Methode aufzuzeigen, wurden mehrere propargyliche Alkohole mit Crotylalkohol den optimierten Bedingungen ausgesetzt (Tabelle 18). Sterischer Anspruch auf beiden Seiten des Alkins hatte keinen großen Einfluss auf den Ausgang der Reaktion (Eintrag 1-7). Generell konnte festgestellt werden, dass die Regioselektivität im Vergleich zu Komplex **31** bei Verwendung von Prä-Katalysator **6** etwas höher und abhängiger von den Substituenten am Alkin ist, während die Diastereoselektivität hinter der mit **31** als Prä-Katalysator zurückbleibt (Eintrag 1-6). Homopropargyliche Alkohole erwiesen sich als die geeignetsten Substrate für diese Reaktion und nur ein Produktisomer konnte nach Reduktion mit NaBH₄ im Rohprodukt detektiert werden (Eintrag 8-9). Weitere Funktionalisierung des Substituenten R³ am Crotylalkohol hatte keine Auswirkung auf die Effizienz der Reaktion: Neben einer Esterfunktionalität (Eintrag 12) blieb selbst ein weiteres internes Olefin unter den Reaktionsbedingungen unberührt (Eintrag 11).

Tabelle 18. Geltungsbereich der diastereoselektiven Alken-Alkin Kupplung.^[a]



Eintrag	Hauptprodukt	Kat.	Ausbeute ^[b]	A/B ^[c]	d.r. ^[d]
1		31	69%	5:1	12:1, (10:1) ^[e]
2		6	69%	17:1	6:1, (6:1) ^[f]

Eintrag	Hauptprodukt	Kat.	Ausbeute ^[b]	A/B ^[c]	d.r. ^[d]
3		31	67%	6:1	12:1
4		6	72%	16:1	8:1
5		31	81% ^[f]	5:1	10:1 ^[g]
6		6	67% ^[f]	8:1	4:1 ^[g]
7		31 ^[h]	70%	5:1	9:1
8		31	92%	>20:1	>20:1
9		31	86%	11:1	>20:1
10		31	67%	5:1	13:1
11		31	85%	>20:1	>20:1
12		31	92%	>20:1	>20:1

[a] (*E*)-Crotylalkohol wurde zu einer Lösung aus Alkin und [Ru]-Kat. bei 0 °C gegeben. Nach 2-4 h wurde MeOH und NaBH₄ zugegeben. Nach 1 h wurde die Reaktion aufgearbeitet. [b] Isolierte Ausbeuten des Hauptregioisomers. [c] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts nach der Reduktion. [d] Bestimmt mittels HPLC-Analyse des aufgereinigten Produkts. [e] Bestimmt mittels HPLC-Analyse des Rohprodukts nach der Reduktion. [f] Isolierte Ausbeute einer Mischung diastereomerenreiner Regioisomere. [g] Auf isolierten Ausbeuten basierend. [h] Kat. (3.75 mol%) wurde benutzt.

Der homopropargylische Alkohol **187** ohne Verzweigung in propargylicher Position reagierte unselektiv (Abbildung 23), weshalb angenommen wurde, dass beim Einsatz von homopropargylischen Alkoholen die Diastereoselektion von diesem

Stereozentrum bestimmt wird (Tabelle 18, Eintrag 8-12). Möglicherweise auf kompetitive Reaktion zum Ruthenium-Vinyliden Komplex zurückzuführen, ergab das terminale Alkin **188** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht das erwünschte Produkt. Des Weiteren konnte die inhärente Regioselektivität mit dem entsprechenden TMS-verkappten Alkin **189**,^[111f] die sogar durch eine zusätzliche Si···Cl Interaktion verstärkt werden könnte, nicht überschrieben werden. Die Bedeutung des engen Kontakts der Hydroxy-Gruppe am Olefin mit dem Ruthenium-Komplex unterstreichend, waren die (*E*)- und (*Z*)-homo-allylische Alkohole **190** und **191** für diese Reaktion nicht geeignet. Auch die Nutzung von (*Z*)-Olefin **192** blieb unproduktiv.

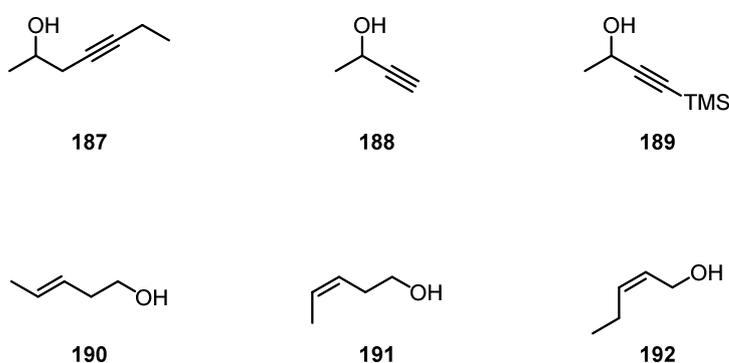
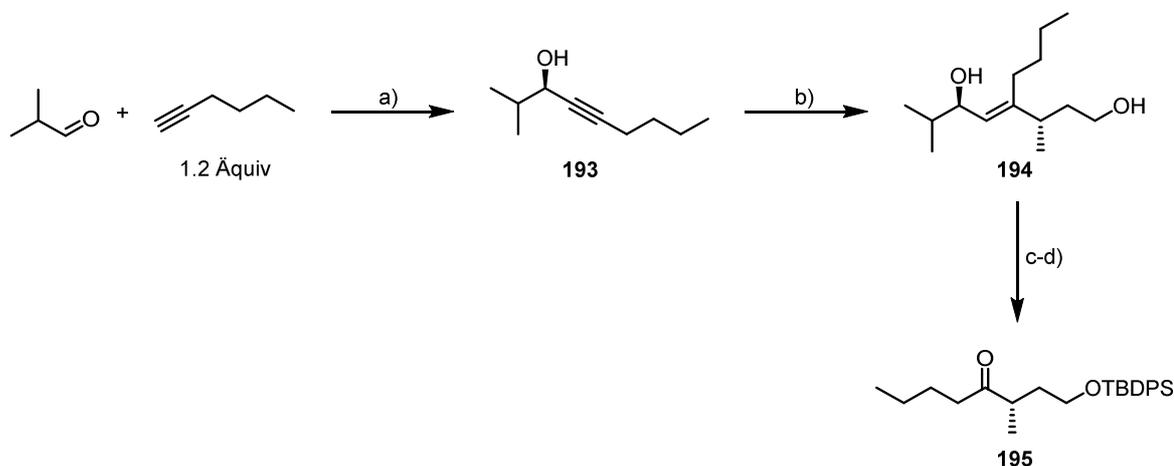


Abbildung 23. In der Ruthenium-katalysierten Alken-Alkin Kupplung unreaktive oder unselektive Substrate

4.4. Aufklärung der relativen Konfiguration der Produkte

Die relative Konfiguration der erhaltenen Produkte wurde über chemischen Abbau eines enantiomerenreinen Produkts zu einer bekannten Verbindung bestimmt (Schema 45). Carreira Addition^[30] von 1-Hexin an Isobutyraldehyd ergab den propargyliche Alkohol **193** in 90% Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschuss von 98%. Die absolute Konfiguration dieses Alkohols wurde in Analogie zur Literatur^[30a] und durch Vergleich mit den Daten des Enantiomers^[113] zugeordnet. Durch Anwendung der Alken-Alkin Kupplungsreaktion unter optimierten Bedingungen konnte nach vorsichtiger säulenchromatographischer Reinigung der allylische Alkohol **194** als reines Diastereomer ohne Verlust der Enantiomerenreinheit in 58% Ausbeute erhalten werden. Chemischer Abbau der Doppelbindung durch Ozonolyse nach TBDPS-Schätzung der Alkohole führte schließlich zu bekanntem Keton **195**, das von Ojika *et al.* aus kommerziell erhältlichem (*S*)-2-Methyl-1,4-butandiol dargestellt wurde.^[114] Vergleich

der optischen Rotation des *via* Alken-Alkin Kupplung hergestellten Produkts **195** mit dem Literaturwert etablierte die 1,4-*anti*-Konfiguration des allylischen Alkohols **194**. Dadurch konnte die Anordnung des Crotylalkohols in Schema 43 (unten) bestätigt werden.

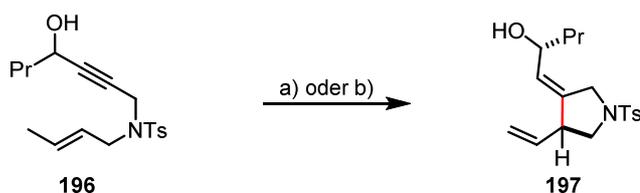


Schema 45. Bestimmung der absoluten Konfiguration des neu generierten Stereozentrums. a) $\text{Zn}(\text{OTf}_2)$, (+)-*N*-Methylephedrin, Et_3N , Toluol, RT, 16 h, 90%, 98% ee; b) (*E*)-Crotylalkohol, $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ (3.75 mol%), CH_2Cl_2 , 0 °C, 3 h, dann MeOH, NaBH_4 , RT, 1 h, 58%, 98% ee; c) TBDPSCl, Imidazol, CH_2Cl_2 , RT, 16 h, 99%; d) O_3 , CH_2Cl_2 , -78 °C, 30 min, dann SMe_2 , -78 °C \rightarrow RT, 6 h, 49 %.

4.5. Intramolekulare Alken-Alkin Kupplung und Isolation eines Reaktionsintermediats

Intramolekulare, Ruthenium-katalysierte Alken-Alkin-Kupplungsreaktionen zu Darstellung von fünf- und sechs-gliedrigen Ringen wurden von Trost *et al.* entwickelt,^[109, 115] um interne Olefine für die Reaktion breiter nutzbar zu machen.^[115] In diesen Studien wurde zur Kontrolle des neuen Stereozentrums das stereoselektivitätsbestimmende, chirale Zentrum in das Verbindungsstück zwischen Alken und Alkin eingeführt (Schema 38). Nach dem Modell in Schema 43 müsste auch ein chiraler, propargylierender Alkohol außerhalb des gebildeten Metallazyklus in der Lage sein, die Stereoselektivität einer intramolekularen Reaktion zu bestimmen. Auf diese Weise könnte zudem indirekt die Interaktion des propargylierenden Alkohols mit dem Ruthenium-Zentrum betrachtet werden, ohne dass - wie in Abbildung 22 - die zweite koordinierende Gruppe des Crotylalkohols eine Rolle spielen kann.

Wie erwartet konnte das En-In **196** mit Chlorid-Komplex **31** als Prä-Katalysator mit guter Diastereoselektivität zum Pyrrolidin **197** überführt werden (Schema 46). Die beinahe unselektive Reaktion mit kationischem Komplex **6** als Prä-Katalysator liefert ein weiteres Indiz für die Annahme, dass die Hydroxy-Gruppe eines koordinierten propargylischen Alkohols nicht in der Lage ist, direkt mit dem Ruthenium-Zentrum zu interagieren.



Schema 46. Intramolekulare diastereoselektive Alken-Alkin Kupplung. a) $[\{Cp^*RuCl\}_4]$ (2.5 mol%), CH_2Cl_2 , 0 °C, 86%, d.r. 11/1; b) $[\{Cp^*Ru(MeCN)_3\}PF_6]$ (10 mol%), CH_2Cl_2 , 0 °C, d.r. 2/1.

Mit dem Ziel, einen tieferen Einblick in die selektivitätsbestimmenden Interaktionen zu erlangen, fokussierten sich weitere Studien auf die Isolation und Charakterisierung möglicher Reaktionsintermediate. Die Reaktionspartner sollten zu diesem Zweck so gewählt werden, dass in einem Metallazyklus der Art **182** keine exozyklischen Protonen in β -Position vorhanden sind und somit der produktive Umsatz verhindert wird. Um die Anordnung und Reaktivität des Olefins zu gewährleisten, wurden ein terminales Alken und ein propargylischer Alkohol im Substrat **198** verbunden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung aus En-In **198** und Komplex **31** in CD_2Cl_2 unter Argon wies vier Signale auf, die auf verschiedene Carbonyl-Verbindungen schließen ließen. Durch säulenchromatographische Reinigung einer solchen Mischung konnte die Hauptverbindung in 35% Ausbeute als orange-roter Feststoff isoliert werden. Die Kristallstruktur zeigte ein an $[Cp^*RuCl]$ koordiniertes Dien-On **199** (Abbildung 24).

Ein möglicher Mechanismus beinhaltet nicht nur eine Art β -Hydrid-Eliminierung des Protons H^1 zum Keton unter Abspaltung von H_2 , sondern auch die β -Hydrid-Eliminierung des katalytisch nicht erreichbaren endozyklischen Protons H^2 und darauffolgende reduktive Eliminierung (Schema 47).

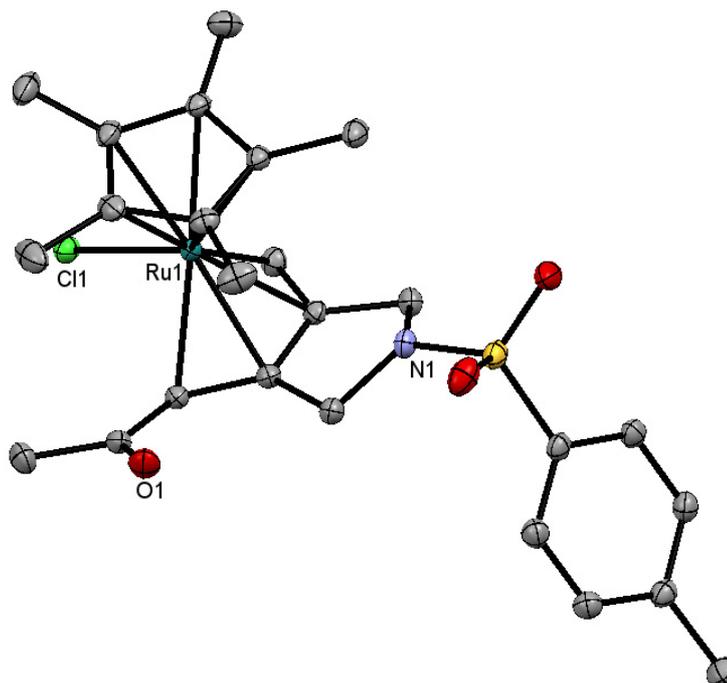
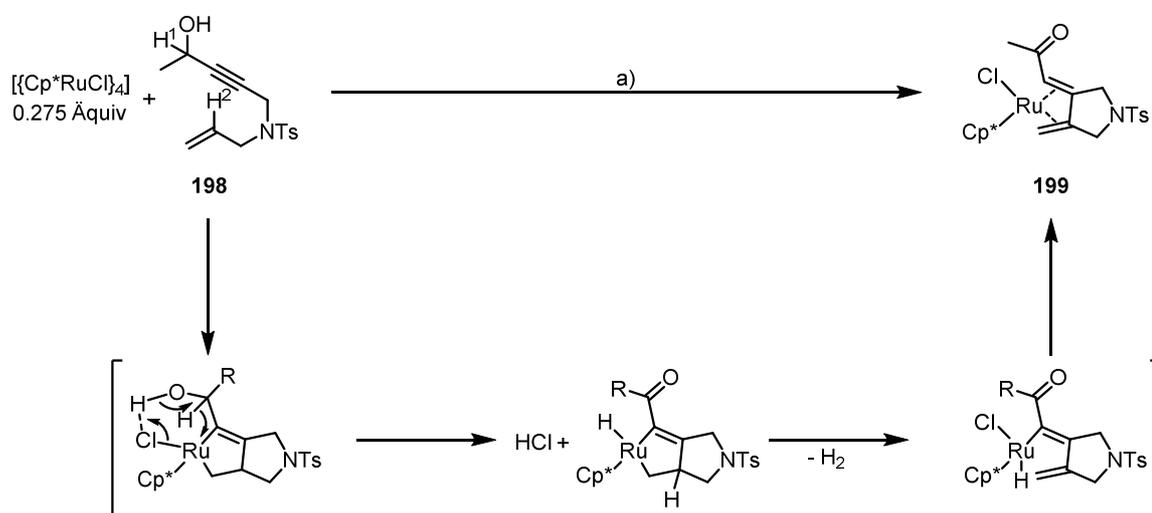
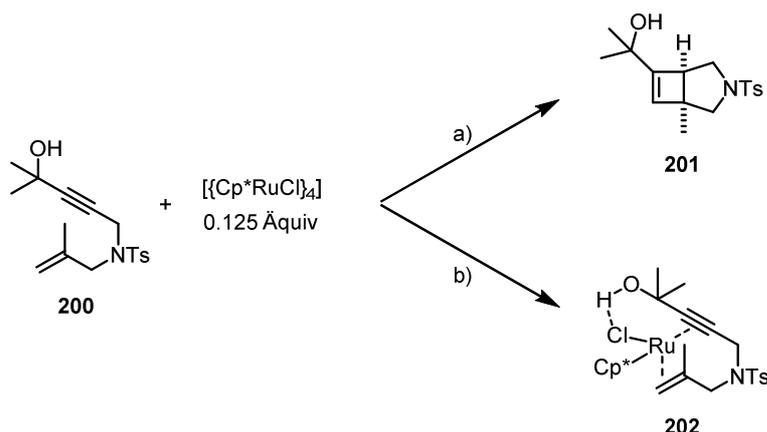


Abbildung 24. Kristallstruktur des Komplexes **199**. H-Atome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.



Schema 47. Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von Komplex **199**. a) CH_2Cl_2 , 2.5 h, 35%.

Um diese ungewollten Reaktionen zu unterdrücken, wurden in Substrat **200** die relevanten Protonen durch Methyl-Gruppen ersetzt. Durch NMR-Spektroskopie konnte in einer Lösung aus En-In **200** und Chlorid-Komplex **31** in CD_2Cl_2 die quantitative Bildung einer neuen $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -enthaltende Spezies festgestellt werden, die sich allerdings innerhalb weniger Stunden vollständig zu Zyklobuten **201** umsetzte (Schema 48).



Schema 48. Synthese des Zyklobutens **201** und En-In-Komplexes **202**. a) CD_2Cl_2 , 5 h, quant.; b) THF- d_8 , 10 min, quant.

Metallazyklen der Form **182** scheinen daher ziemlich labil zu sein, sodass selbst reduktive Eliminierung zu einem gespannten Zyklobuten möglich ist. Erstaunlicherweise fand diese Reaktion in THF nicht statt; darin war die aus En-In **200** und Komplex **31** erzeugte Spezies **202** über mindestens 24 h stabil und konnte somit zur Strukturanalyse benutzt werden (Schema 48). Langsames Einengen einer solchen Lösung unter einem Argonstrom lieferte rote Einkristalle, die analysiert werden konnten (Abbildung 25).

Der Komplex **202** besitzt ein koordiniertes En-In-Substrat und ist damit unserem Wissen nach der erste charakterisierte Ruthenium-Komplex, der ein Olefin und Alkin als Liganden trägt. Eine C4–C7 Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung ist vermutlich aufgrund sterischer Abstoßung zwischen den Methyl-Gruppen des Olefins und des tertiären Alkohol noch nicht ausgebildet, was aus dem Abstand von 2.637 Å ersichtlich wird. Den Erwartungen entsprechend, wurde eine starke Wasserstoffbrücke (2.342 Å)^[61] zwischen der Hydroxy-Gruppe und dem Chlorid-Liganden ausgebildet. Diese Interaktion zwingt die zwei Methyl-Gruppen des tertiären Alkohols in unterschiedliche chemische Umgebungen und unterstützt somit das Konzept zur Induktion der Diastereoselektivität durch sterische Differenzierung zwischen R und dem Proton am selben Kohlenstoff (Schema 43). Die Aktivierung des Alkins wird durch den von der Linearität abweichenden Bindungswinkel C3-C4-C5 (156.91°) sowie der C3–C4 Bindungslänge (1.250 Å) ersichtlich, ist aber im Vergleich zum Alkin als vier-Elektronendonator in Komplex **76** (Abbildung 11) schwächer. NMR-Spektren dieses Komplexes, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, zeigten mehrere stark verbreiterte Signale,

was für schnellen Austausch zwischen mindestens zwei Spezies spricht. Eine mögliche Erklärung wäre die Koordination des Alkins als zwei- beziehungsweise vier-Elektronendonator und damit einhergehende Koordination/De-Koordination des Olefins. Dieses Verhalten würde mit der niedrigen Reaktivität höher substituierter Olefine in Einklang stehen. Alternativ wäre auch ein Wechsel zwischen Komplex **202** und einem Metallzyklus denkbar. Gut aufgelöste NMR-Spektren, die mit der Kristallstruktur in Einklang stehen, konnten bei -50 °C aufgenommen werden. Die Verschiebung der C3 und C4 Kohlenstoffatome im Komplex **202** (78.1 und 75.6 ppm) im Vergleich zum freien Alkin (92.6 und 73.3 ppm) weist eindeutig auf eine Dreifachbindung als zwei-Elektronendonator hin.^[59]

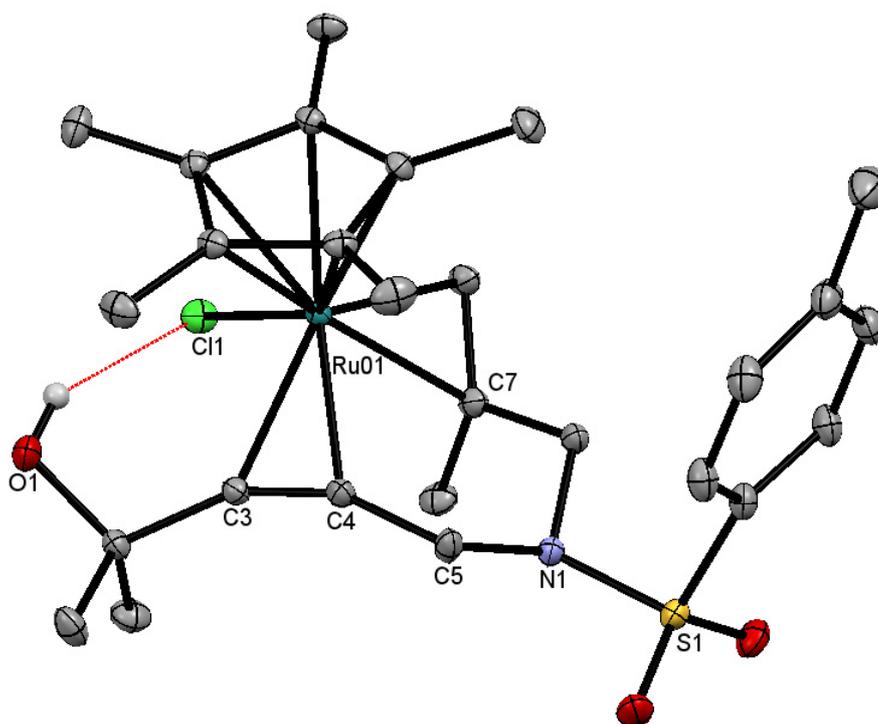
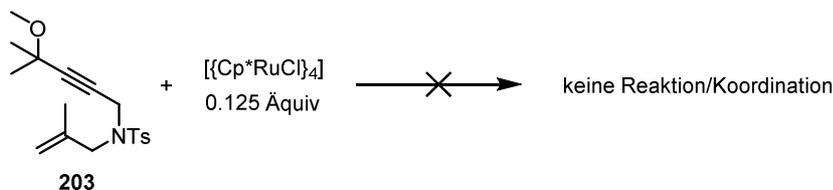


Abbildung 25. Kristallstruktur des En-In-Komplexes **202**. H-Atome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

Die stabilisierende Wirkung der Wasserstoffbrücke hervorhebend, konnte über NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur keine Koordination des methylierten En-Ins **203** nachgewiesen werden (Schema 49). Unglücklicherweise resultierte die Umsetzung des Substrats **200** mit kationischem Komplex **6** in einer komplexen Mischung, weshalb keine vergleichenden Studien betrieben werden konnten.



Schema 49. Reaktivität des methylierten En-Ins **203**.

4.6. DFT-Rechnungen zur Selektivität der Ruthenium-katalysierten Alken-Alkin Kupplung

Bemerkung: Die Berechnungen dieses Kapitels wurden von Dr. Guijuan Cheng und Dr. Puneet Gupta in der Gruppe von Prof. Walter Thiel durchgeführt.

Weitere Indizien für den vorgeschlagenen Mechanismus und die Selektivitäts-induzierenden Wechselwirkungen konnten durch DFT-Rechnungen erlangt werden. Um die elementaren Schritte der Reaktion zu etablieren, wurde zuerst ein vereinfachtes System bestehend aus But-2-in-1-ol und Crotylalkohol als Reaktionspartner berechnet (Abbildung 26). Ausgehend vom substratkoordiniertem Komplex **1-A1** folgt der Reaktionsverlauf grob dem Mechanismus in Abbildung 21.

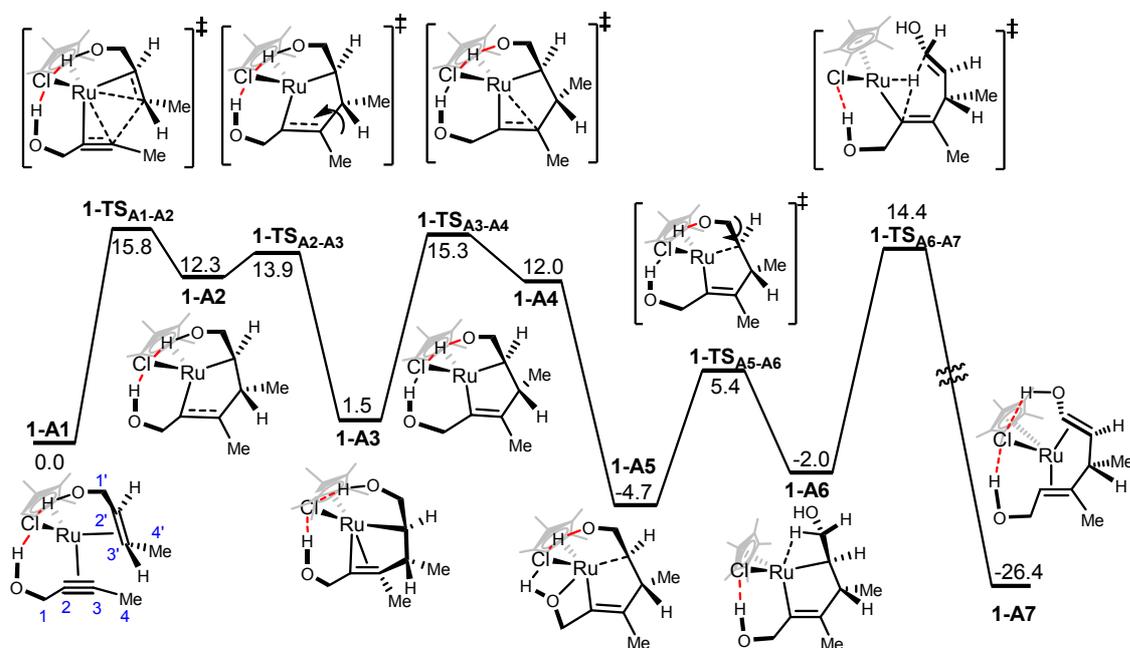


Abbildung 26. Profil der potentiellen Energie der Ruthenium-katalysierten Alkin-Alkin Kupplung. Freie Energie in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben.

Die Regioselektivität wird den Berechnungen zufolge vom Gleichgewicht zwischen den beiden Intermediaten **1-A1** und **1-A1'** bestimmt, da die folgenden Schritte ähnliche Aktivierungsbarrieren haben (Abbildung 27). Die Stabilisierung von **1A-1** und **1-TS_{A6-A7}** ist auf die Wasserstoffbrücke zurückzuführen und liefert daher mit fast fünf kcal·mol⁻¹ eine erste Abschätzung für den energetischen Wert einer Wasserstoffbrücke zu einem Übergangsmetall-Halogenid.

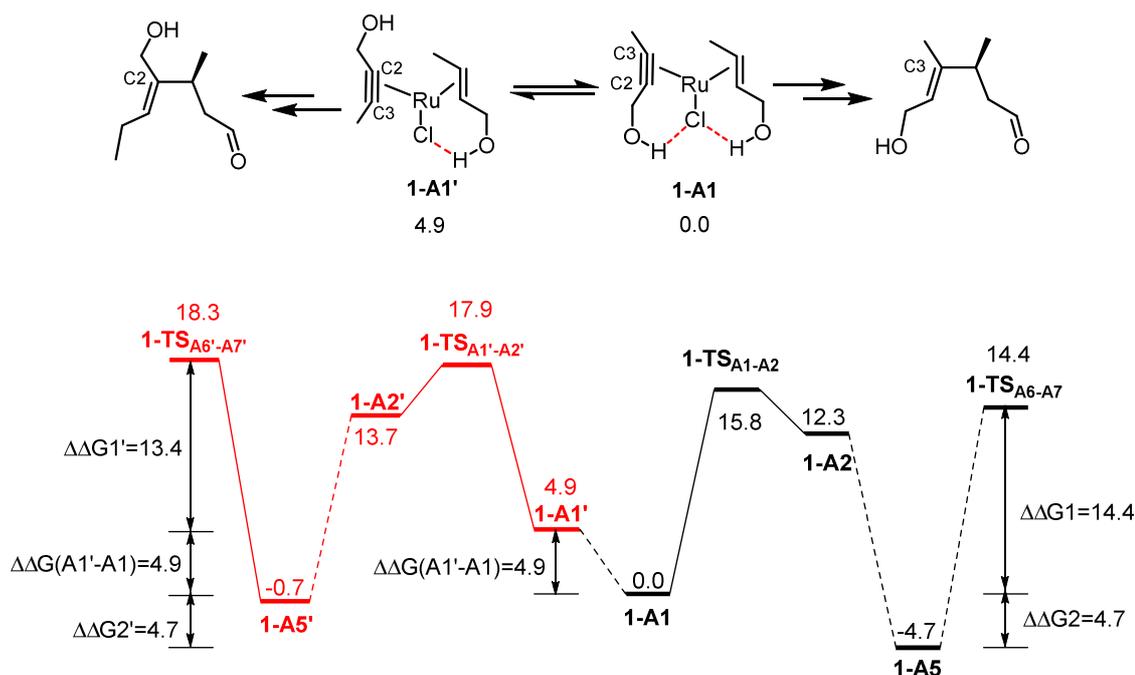


Abbildung 27. Regioselektive Alken-Alkin Kupplung und energetische Dekompositions-Analyse. Freie Energie in kcal·mol⁻¹ angegeben.

Wie bereits erwähnt, kann die Kohlenstoff-Kohlenstoff Verknüpfung der Reaktion sowohl an der *Re*- als auch *Si*-Seite des Crotylalkohols stattfinden. Bei gleichbleibender Koordination des chiralen propargylischen Alkohols, würde das zu unterschiedlichen Diastereomeren des Produkts führen. Untersuchung der zwei Bindungsmodi des Olefins zeigten, dass Reaktion an der *Si*-Seite in **(*Si*)-1-TS_{A1-A2}** zum Verlust der Wasserstoffbrücke führt, wodurch Reaktion an der *Re*-Seite energetisch stark bevorzugt wird (Abbildung 28).

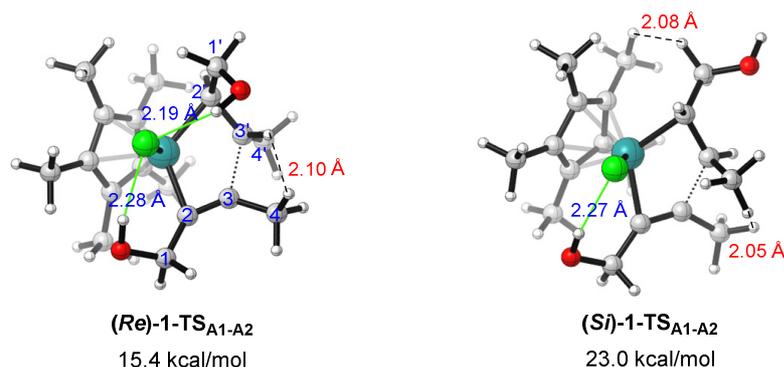


Abbildung 28. Strukturen der Übergangszustände **(Re)-1-TS_{A1-A2}** und **(Si)-1-TS_{A1-A2}**.

Für weitere Studien zur Diastereoselektivität mit *(R)*- und *(S)*-Pent-3-in-2-ol als Substrat wurde daher nur der Angriff an die *Re*-Seite des Olefins berücksichtigt. Aufgrund der ähnlichen Aktivierungsenergien der Übergangszustände hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht alleine von einem Schritt ab. Allerdings ist die Reaktion mit *(R)*-Pent-3-in-2-ol in all diesen Schritten energetisch bevorzugt (Abbildung 29).

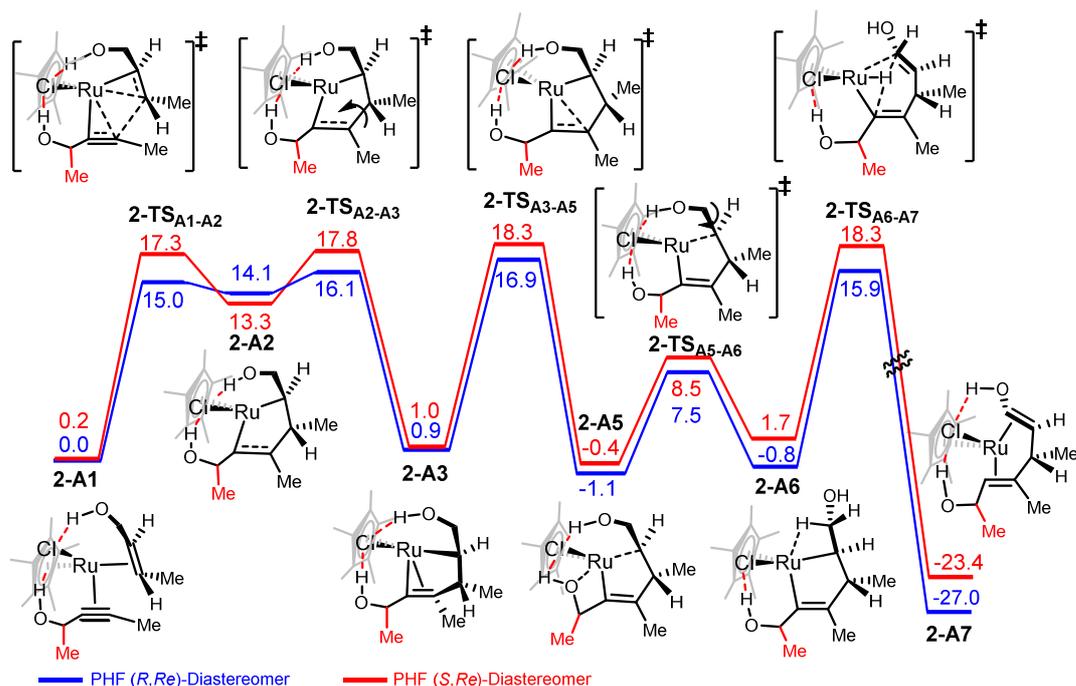


Abbildung 29. Potentialhyperfläche (PHF) der diastereoselektiven Ruthenium-katalysierten Alken-Alkin Kupplung. Freie Energie in kcal·mol⁻¹ angegeben.

Der Grund für diesen Energieunterschied wurde anhand der Übergangszustände **2-TS_{A6-A7}** exemplarisch näher untersucht (Abbildung 30). In **(R,Re)-2-TS_{A6-A7}** besetzt die C2-Methyl-Gruppe die obere Seite der Ruthenazyklopenten-Ebene - *anti* zur Methyl-Gruppe des neuen Stereozentrums - und vermeidet so die sterische Interaktion mit dem

Cp*-Liganden und der C5-Methyl-Gruppe. Im Gegensatz dazu erfährt die C2-Methyl-Gruppe in **(S,Re)-2-TS_{A6-A7}** - *syn* zur Methyl-Gruppe des neuen Stereozentrums - die sterische Abstoßung des Cp*-Liganden und der C5-Methyl-Gruppe. Diese Interaktion macht sich durch die kurzen Abstände zwischen den jeweiligen Gruppen bemerkbar und destabilisiert diesen Übergangszustand.

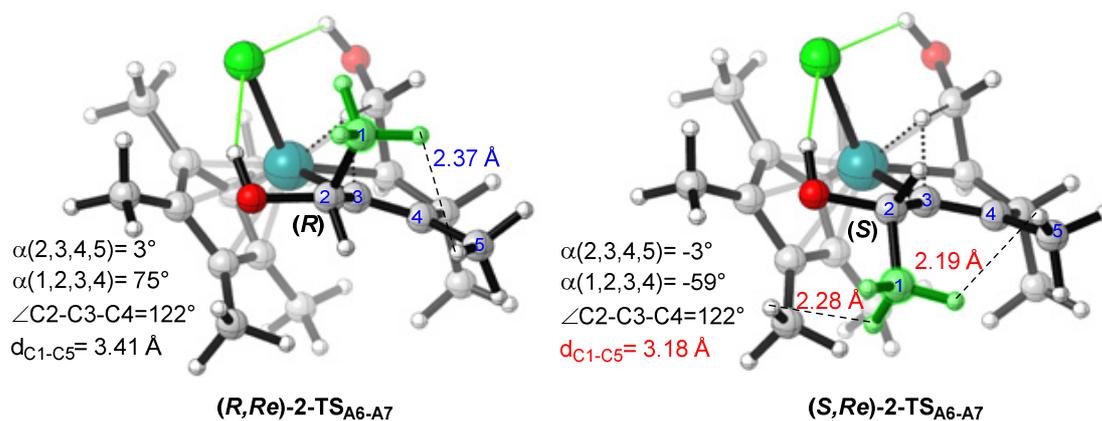


Abbildung 30. Strukturen der Übergangszustände **(R,Re)-2-TS_{A6-A7}** und **(S,Re)-2-TS_{A6-A7}**.

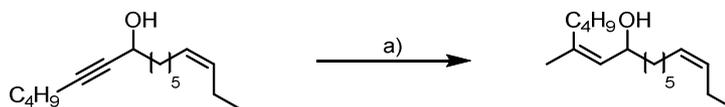
4.7. Fazit

Ein Protokoll zur diastereo- und regioselektiven Kupplung von sekundären propargylischen und allylischen Alkoholen wurde entwickelt. Die Reaktion stellt ein seltenes Beispiel einer regio- und stereoselektiven Carbometallierung eines nichtterminalen und nichtkonjugierten Olefins dar. Mithilfe von experimentellen Daten, der Kristallstruktur eines modifizierten Reaktionsintermediats und DFT-Rechnungen wurde die selektivitätsinduzierende Rolle der Wasserstoffbrücken zwischen den Alkoholen und dem Chlorid-Liganden des Ruthenium-Katalysators bestätigt. Der gezielte Entwurf einer durch solche Interligand-Interaktionen kontrollierten Reaktion unterstreicht die Anwendungsmöglichkeiten dieses Prinzips.

5. Ruthenium-katalysierte Dimethylzink-Addition an Alkine

5.1. Einleitung

Die regio- und stereoselektive Synthese von tetrasubstituierten Olefinen ist eine große Herausforderung für die organische Chemie.^[116] Die wohl eleganteste Methode zum Aufbau eines tri- und tetrasubstituierten Olefins über Funktionalisierung eines Alkins stellt die Carbometallierung dar, da mit dem Kohlenstofffragment direkt ein gewünschter Substituent in das Produkt eingeführt werden kann. Besonders regioselektive Carbometallierungen interner, nichtkonjugierter Alkine eröffnen einen vielseitigen Einstieg in die Synthese dieser Motive. Alkine mit Alkoholen oder Ethern in (homo-)propargylicher Position eigneten sich bisher besonders gut für diese Reaktionen, da sowohl mit Aluminium-^[117] und Grignard-^[118] als auch Lithiumreagenzien^[119] gute Regioselektivität erzielt werden konnte. Zhang und Ready zeigten beispielsweise, dass sich mit katalytischen Mengen $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ in Verbindung mit einem Phosphin-Liganden Grignard-Reagenzien selektiv distal zu (homo-)propargylichen Alkoholen addieren lassen (Schema 50).^[118b]



Schema 50. Beispiel einer Eisen-katalysierten regio- und stereoselektiven Addition von MeMgBr an einen propargylichen Alkohol. a) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (30 mol%), dppe (30 mol%), MeMgBr (5 Äquiv), THF, 0 °C, 7 h, dann H_3O^+ , 85%.

Übergangsmetall-katalysierte Carbometallierungen ergeben selektiv das *syn*-Additionsprodukt. Der vorgeschlagene Mechanismus der Reaktion in Schema 50 verläuft über eine suprafaciale Insertion des Alkins in eine $\text{Fe}-\text{C}$ -Bindung. σ -Bindungs-Metathese des generierten η^1 -Vinylkomplexes und des Grignard-Reagenz regeneriert den Katalysator und setzt das carbometallierte Produkt frei (Abbildung 31).^[118b]

Die einzigartige Stereoselektivität der Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrometallierungs-Reaktionen gepaart mit der hohen Reaktivität der $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Alkin})]$ -Komplexe forderte zusätzliche Studien zur Erweiterung des Reaktionsspektrums. Neben weiteren Testreihen zur *trans*-Hydrofunktionalisierung lag das Hauptaugenmerk auf der

Suche nach Reagenzien, die eine selektive Umsetzung von Alkinen zu tetrasubstituierten Olefinen ermöglichen könnten.

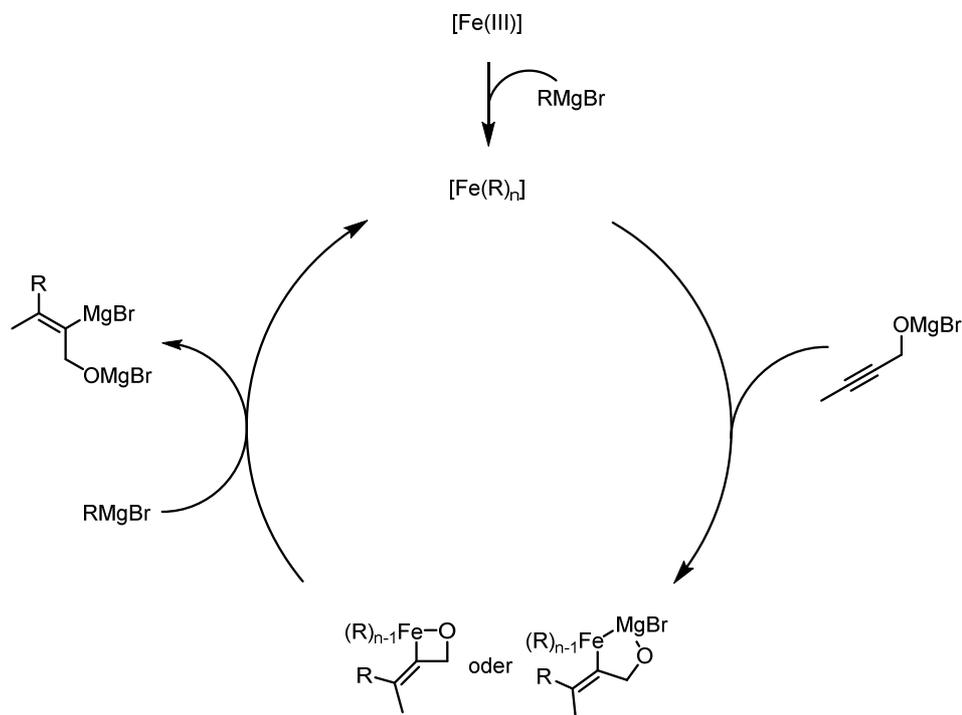


Abbildung 31. Vorgeschlagener Mechanismus der Eisen-katalysierten Carbomagnesierung von (homo-)propargylischen Alkoholen.^[118b]

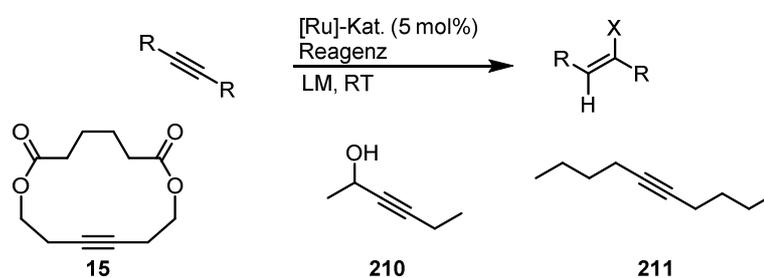
5.2. Reaktionsentwicklung und Anwendungsbereich der Ruthenium-katalysierten Addition von Dimethylzink an Alkine

5.2.1. Reagenzienscreening zur *trans*-Hydrofunktionalisierung

Die Erkenntnis, dass die Bildung eines σ -Komplexes des Ruthenium-Katalysators mit dem Reagenz für die *trans*-selektive Funktionalisierung nach dem Wu-Trost-Mechanismus notwendig ist, führte zur erfolgreichen Ausweitung der Reaktion auf H_2 , Borane und Stannane. Jedoch ist die Bildung solcher Komplexe in Bezug auf den σ -Liganden stark limitiert, da Liganden mit freien Elektronenpaaren dazu tendieren, über diese zu koordinieren. Zusätzlich sind σ -Übergangsmetallkomplexe mit X–Y Liganden, bei denen sowohl $X \neq H$ als auch $Y \neq H$ gilt, selten.^[120] Da σ -Komplexe mit Thiolen^[121] und Phosphinen^[122] dargestellt werden konnten, fokussierten sich weitere Testreihen auf diese Reagenzien (Tabelle 19). Während Phosphine nicht reaktiv waren

(Eintrag 1-3), konnten die Alkenylthiole nach der Reaktion detektiert werden (Eintrag 4-5). Allerdings war nicht nur der Umsatz in allen Fällen äußerst gering, sondern es wurden auch beide Stereoisomere unselektiv gebildet. Dabei sollte erwähnt werden, dass mit Chlorkomplex **31** als Prä-Katalysator und Hex-3-in-2-ol (**210**) als Substrat nur das proximal zum Alkohol thioлиerte Produkt entstand. Daher schien auch bei dieser Reaktion die Wasserstoffbrücke zwischen Hydroxy-Gruppe und Chlorid-Ligand die Regioselektivität zu kontrollieren. Mit *t*BuSH als Reagenz wurde kein Produkt erhalten (Eintrag 6). Reaktivere Metallhydride lieferten mit 5-Decin (**211**) nur das Produkt der unkatalysierten Reaktion (Eintrag 7-8) oder waren nicht reaktiv (Eintrag 9).

Tabelle 19. Testreihen anderer Reagenzien zur *trans*-Hydrofunktionalisierung.^[a]



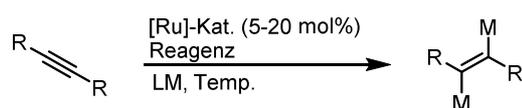
Eintrag	Reagenz	Substrat	Kat.	LM	Zeit	Umsatz ^[b]	Z/E ^[c]
1	(EtO) ₂ P(O)H	15	6	CH ₂ Cl ₂	16 h	-	-
2	Me ₂ P(O)H	15	6	CH ₂ Cl ₂	16 h	-	-
3	PhSOOH	15	6	CH ₂ Cl ₂	16 h	-	-
4	PrSH	210	31	CH ₂ Cl ₂	15 min	<20%	1/1 ^[d]
5	CySH	210	31	CH ₂ Cl ₂	15 min	<20%	2/1 ^[d]
6	<i>t</i> BuSH	210	31	CH ₂ Cl ₂	15 min	-	-
7	DIBAL-H	211	6	CH ₂ Cl ₂	16 h	100%	1/0
8	Cp ₂ ZrHCl	211	6	CH ₂ Cl ₂	3.5 h	100%	1/0
9	[{(PPh ₃)CuH} ₆]	15	6	CH ₂ Cl ₂	16 h	-	-

[a] Das Reagenz wurde zu einer Lösung aus Alkin und Prä-Katalysator in CH₂Cl₂ gegeben und die Reaktionsmischung für die angegebene Zeit gerührt und aufgearbeitet. [b] Produkt/Alkin Verhältnis, bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [c] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [d] Willkürliche Zuordnung.

5.2.2. Reagenzscreening zur Synthese tetrasubstituierter Olefine

Die Suche nach Reagenzien, die den Aufbau tetrasubstituierter Olefine ermöglichen würden, begann mit Bismetallloid-Spezies. Aufgrund der Isolobalität zu Hydrometalloiden und H_2 kann eine ähnliche Reaktivität vermutet werden. Zudem sollte die Bildung des für die *trans*-Hydrofunktionalisierung notwendigen σ -Komplexes mit diesen Reagenzien prinzipiell möglich sein.^[123] Allerdings konnte bei den getesteten Alkin- und Katalysator-Kombinationen weder mit gemischten noch mit symmetrischen Bismetallloid-Reagenzien nennenswerter Umsatz festgestellt werden (Tabelle 20). Auch nach Erhöhung der Temperatur und Reaktionszeit oder Zugabe von Phosphin-Liganden wurde kein Produkt generiert. Reaktionen, die bei hohen Temperaturen in DCE durchgeführt wurden, lieferten teilweise kleine Mengen des *trans*-hydrochlorierten Produkts (Eintrag 11-15).^[124]

Tabelle 20. Testreihe mit Bismetallloid-Reagenzien.^[a]



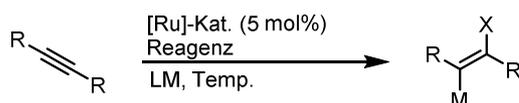
Eintrag	Reagenz	Substrat	Kat.	LM	Zeit	Temp.	Umsatz ^[b]
1	Me ₃ Si-SnBu ₃	15	6	CH ₂ Cl ₂	16 h	RT	-
2	Me ₃ Si-SnBu ₃	210	31	CH ₂ Cl ₂	16 h	RT	-
3	Me ₃ Si-SnBu ₃	15	6	DCE	4 h	120 °C	- ^[c]
4	Me ₃ Si-SnBu ₃	210	31	DCE	16 h	120 °C	-
5	Me ₃ Si-SnBu ₃	15	6^[d]	DCE	16 h	120 °C	-
6	Me ₃ Si-SnBu ₃	15	32	DCE	3 d	120 °C	-
7	PhMe ₂ Si-B(pin)	15	6	DCE	16 h	80 °C	-
8	PhMe ₂ Si-B(pin)	210	31	DCE	16 h	120 °C	-
9	Bu ₃ Sn-SnBu ₃	15	6	DCE	16 h	80 °C	-
10	Bu ₃ Sn-SnBu ₃	15	31	DCE	2.5 d	120 °C	-

Eintrag	Reagenz	Substrat	Kat.	LM	Zeit	Temp.	Umsatz ^[b]
11	Bu ₃ Sn-SnBu ₃	15	32	DCE	2.5 d	120 °C	- ^[e]
12	(pin)B-B(pin)	15	6	DCE	2.5 d	120 °C	- ^[e]
13	(pin)B-B(pin)	15	6 ^[d]	DCE	2.5 d	120 °C	- ^[e]
14	(pin)B-B(pin)	15	31	DCE	2.5 d	120 °C	- ^[e]
15	(pin)B-B(pin)	15	32	DCE	2.5 d	120 °C	- ^[e]

[a] Das Reagenz wurde zu einer Lösung aus Alkin und Prä-Katalysator gegeben und die Reaktionsmischung bei der angegebenen Temperatur gerührt und aufgearbeitet. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [c] Spuren des *trans*-hydrostannierte Produkt wurden detektiert. [d] PCy₃ (5-20 mol%) wurde zugegeben. [e] Spuren des *trans*-hydrochlorierte Produkt wurden detektiert.

Zusätzlich wurden Metalloid-Halogenide getestet, um mit dem [Cp*Ru]-Katalysatorsystem die Synthese tetrasubstituierte Olefine zu ermöglichen (Tabelle 21). Auch mit diesen Reagenzien konnte keine Reaktivität festgestellt werden, möglicherweise weil diese Reagenzien dazu tendieren, über ein freies Elektronenpaar des Halogenids anstatt der Metalloid-Halogenidbindung an Übergangsmetalle zu koordinieren.^[120]

Tabelle 21. Testreihe mit Metalloid-Halogeniden.^[a]

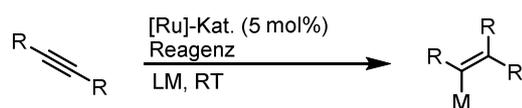


Eintrag	Reagenz	Substrat	Kat.	LM	Zeit	Temp.	Umsatz ^[b]
1	Bu ₃ SnCl	210	31	CH ₂ Cl ₂	16 h	RT	-
2	Bu ₃ SnCl	15	6 ^[c]	DCE	16 h	80 °C	-
3	Bu ₃ SnI	15	6	CH ₂ Cl ₂	16 h	RT	-
4	Bu ₃ SnI	210	31	CH ₂ Cl ₂	36 h	RT	-

[a] Das Reagenz wurde zu einer Lösung aus Alkin und Prä-Katalysator gegeben und die Reaktionsmischung bei der angegebenen Temperatur gerührt und aufgearbeitet. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [c] PCy₃ (5 mol%) wurde zugegeben.

Für Studien zur Carbometallierung wurden die Reagenzien so ausgewählt, dass nach potentielltem Übertrag des Kohlenstoffs auf das Ruthenium-Zentrum keine β -Hydrid-Eliminierung stattfinden kann (Tabelle 22). Mit Trimethylalan, 9-Me-9-BBN und einer Alkynylbor-Verbindung konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Carbometallierung festgestellt werden (Eintrag 1-3). Eine mögliche zusätzliche Aktivierung von Methylborsäure über eine Wasserstoffbrücke, sowie der Einsatz von nukleophilerem MeMgCl führten ebenso nicht zum gewünschten Ergebnis (Eintrag 4-6). Im Gegensatz dazu konnte durch Zugabe von Dimethylzink zu einer Lösung aus kationischem Komplex **6** und 5-Decin (**211**) in CH₂Cl₂ die Reaktion zum trisubstituierten Olefin erwirkt werden. Im Gegensatz zur *trans*-Additionsselektivität der Hydrometallierungs-Reaktionen, wurde mit Dimethylzink ausschließlich das *syn*-Additionsprodukt erhalten.

Tabelle 22. Testreihe zu Carbometallierung von Alkinen.^[a]

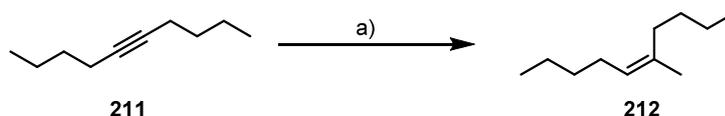


Eintrag	Reagenz	Substrat	Kat.	LM	Zeit	Umsatz ^[b]	Z/E ^[c]
1	AlMe ₃	211	6	CH ₂ Cl ₂	16 h	-	-
2	(pin)B \equiv Pr	15	6	CH ₂ Cl ₂	16 h	-	-
3	9-Me-9-BBN	15	6	CH ₂ Cl ₂	16 h	-	-
4	(HO) ₂ BMe	15	6	THF	16 h	-	-
5	(HO) ₂ BMe	210	31	CH ₂ Cl ₂	16 h	-	-
6	MeMgCl	211	6	THF	1 h	-	-
7	ZnMe ₂	211	6	CH ₂ Cl ₂	15 min	46%	1/0

[a] Das Reagenz wurde zu einer Lösung aus Alkin und Prä-Katalysator gegeben und die Reaktionsmischung für die angegebene Zeit bei RT gerührt und aufgearbeitet. [b] Produkt/Alkin Verhältnis. Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [c] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts.

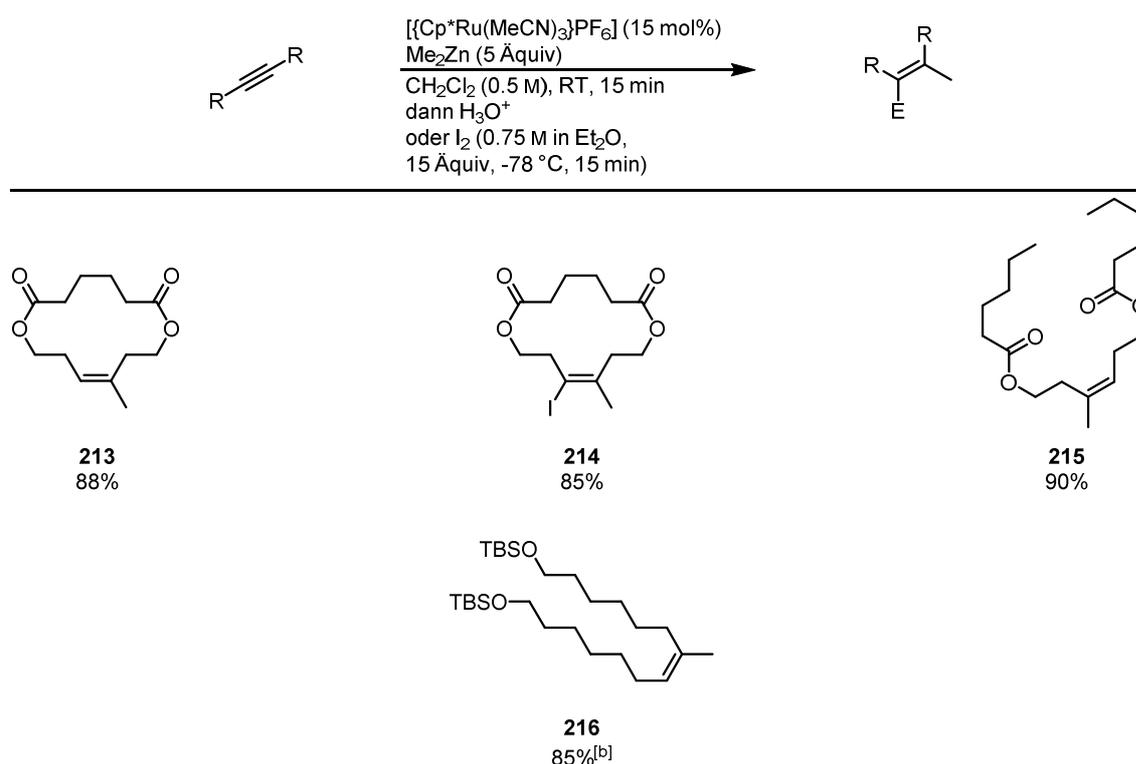
5.2.3. Optimierung und Anwendungsbereich der Ruthenium-katalysierten Addition von Dimethylzink an Alkine

Während der Studien zur Optimierung der Carbometallierungs-Reaktion stellte sich heraus, dass der Einsatz von reinem Dimethylzink im Vergleich zu Lösungen des Reagenzes signifikant bessere Ergebnisse lieferte. Sowohl in polaren Lösungsmitteln als auch mit neutralem Prä-Katalysator **31** konnten nur Spuren des Produkts **212** detektiert werden. Ebenso brachte die Veränderung der Reaktionstemperatur keine Verbesserung des Umsatzes. Obwohl die Reaktionszeiten außergewöhnlich kurz waren und nach nur wenigen Minuten keine weitere Veränderung des Produkt/Alkin-Verhältnisses festgestellt werden konnte, wurde ein relativ hohes molares Verhältnis von Dimethylzink zum Alkin benötigt, um einen Umsatz von über 50% zu erreichen. Generell wurden bei höheren Konzentrationen etwas bessere Ergebnisse erhalten. Schließlich konnte unter Einsatz von 15 mol% **6** ein Umsatz nahe 90% erreicht werden (Schema 51).



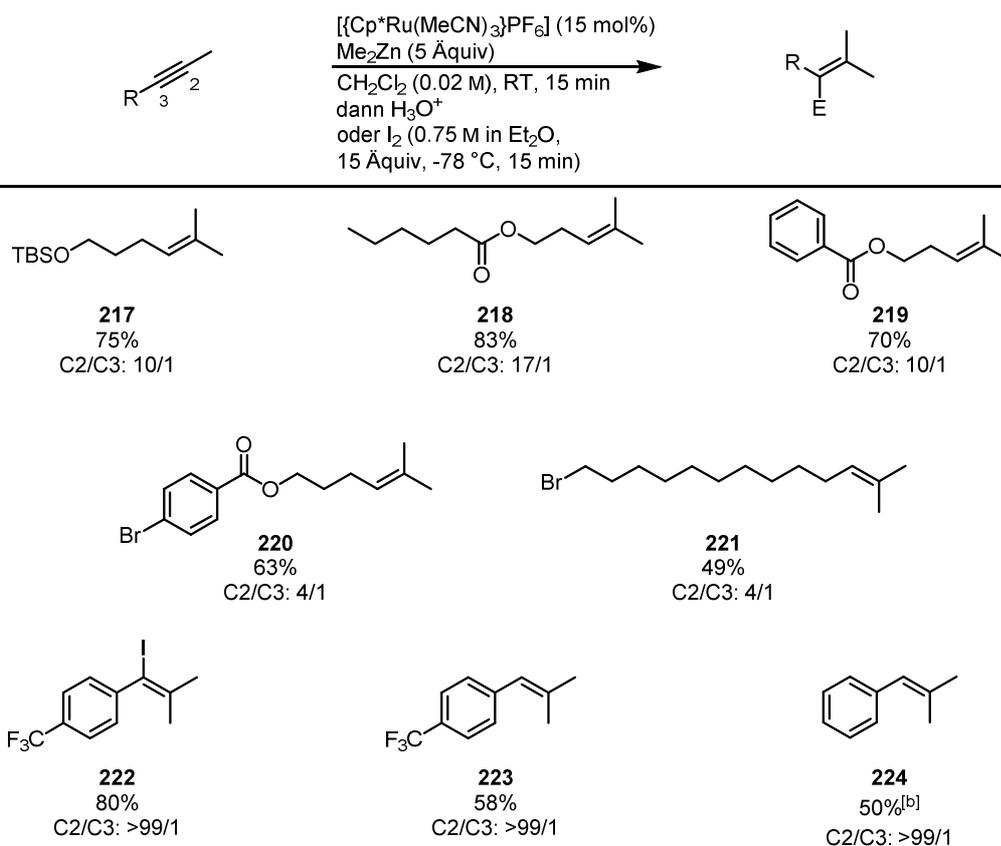
Schema 51. Optimierte Reaktionsbedingungen zur Carbometallierung von **211**. a) $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (15 mol%), ZnMe_2 (5.0 Äquiv), CH_2Cl_2 (0.5 M), RT, 15 min, dann H_3O^+ , 86% Umsatz (bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts).

Trotz der Probleme, 5-Decin unter den optimierten Reaktionsbedingungen vollständig umzusetzen, wurde mit der Erprobung weiterer Substrate fortgefahren (Tabelle 23). Unter denselben Bedingungen wurde mit Makrolacton **15** vollständiger Verbrauch des Startmaterials beobachtet und sowohl Olefin **213** als auch Alkenyliodid **214** konnten in 88% beziehungsweise 85% Ausbeute isoliert werden. Da auch ein offenkettiges Analogon dieses Substrats hohe Reaktivität zeigte (**215**), konnte ein positiver Einfluss der Ringspannung in Makrolacton **15** auf die Reaktion ausgeschlossen werden. Wie mit 5-Decin (**211**) konnten andere Substrate, die keine Ester-Funktionalität in der Nähe des Alkins aufwiesen, nicht vollständig zum Produkt überführt werden (**216**). Das Stereoisomerenverhältnis war in allen Fällen $\geq 95/5$.

Tabelle 23. Ruthenium-katalysierte Carbometallierung symmetrischer Substrate.^[a]

[a] $[(Cp^*Ru(MeCN)_3)PF_6]$ (15 mol%) wurde zu einer Lösung des Substrats und $ZnMe_2$ (5.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet; isolierte Ausbeuten. *Z/E*-Verhältnis in allen Fällen $\geq 95/5$. [b] ca. 10% des Startmaterials waren enthalten.

Die Carbometallierung methylverkappter Alkine verläuft außergewöhnlich selektiv zu den am C2 methylierten Produkten (Tabelle 24). Im Gegensatz zur Reaktion mit 5-Decin wurden mit diesen Substraten die besten Ergebnisse bei niedriger Konzentration erzielt. Aufgrund der für Carbometallierung relativ milden Reaktionsbedingungen, konnten methylverkappte Alkine, die nicht nur Silylether (**217**) sondern auch Ester (**218**, **219**) und Bromide (**220**, **221**) enthalten, umgesetzt werden. Zudem war ein positiver Einfluss polarer Funktionalitäten in der Nähe des Alkins zu erkennen: Die besten Umsätze und Regioselektivitäten wurden mit Derivaten von homopropargylischen und bis-homopropargylischen Alkoholen erzielt (**217-219**). Auch Alkine, die zu einem elektronenarmen Aromaten in Konjugation standen, stellten sich als exzellente Substrate für diese Reaktion heraus (**222**, **223**). Elektronenreichere Aromaten inhibierten die Reaktion hingegen teilweise (**224**).

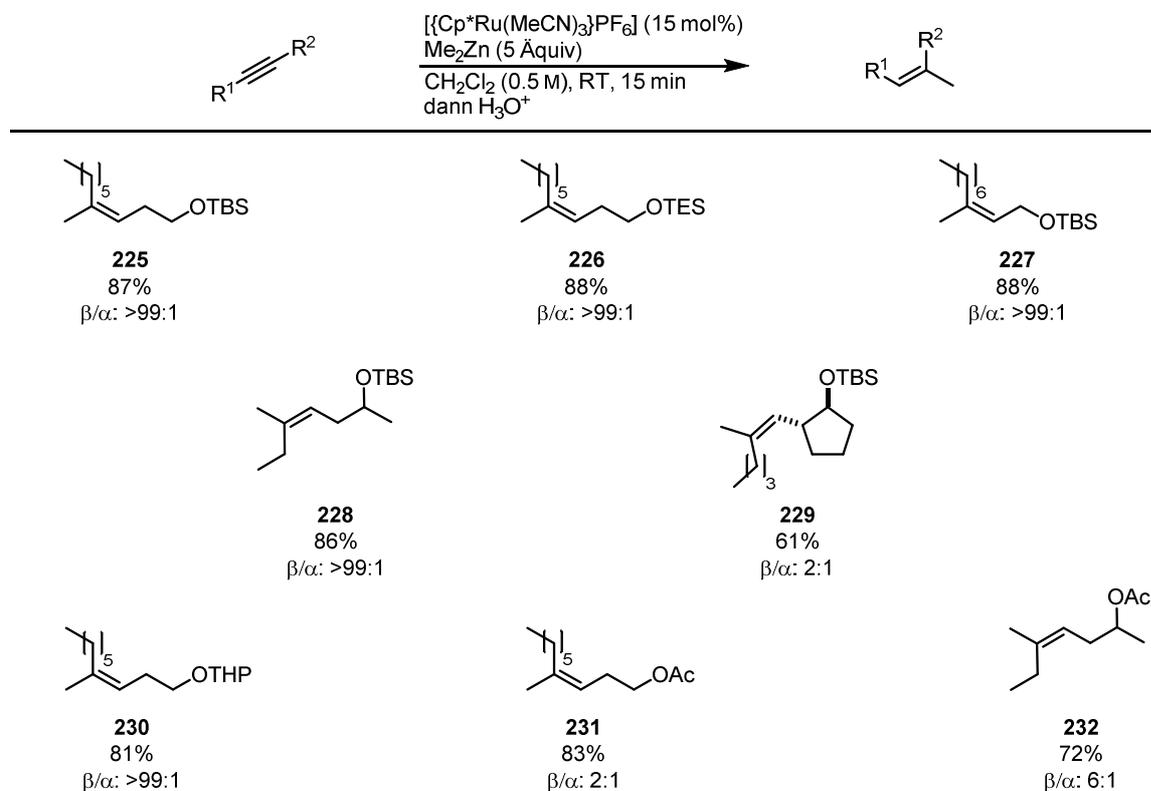
Tabelle 24. Ruthenium-katalysierte Carbometallierung methylverkappter Alkine.^[a]

[a] $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (15 mol%) wurde zu einer Lösung des Substrats und ZnMe_2 (5.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet; isolierte Ausbeuten; C2/C3 bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts. [b] Produkt/Alkin Verhältnis. Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts.

Aufgrund des positiven Einflusses polarer Gruppen wurden höhersubstituierte interne Alkine, die eine Sauerstofffunktionalität in der Nähe aufweisen, auf Reaktivität und Selektivität getestet (Tabelle 25). Tatsächlich konnten homopropargylische Silylether unter den für 5-Decin optimierten Bedingungen in 87% beziehungsweise 88% Ausbeute und einer Regioselektivität an der Detektionsgrenze (>99/1, $^1\text{H-NMR}$) zu den methylierten, trisubstituierten Olefinen **225** und **226** umgesetzt werden. Sekundäre homopropargylische und primäre propargylische Silylether reagierten mit vergleichbarer Effizienz (**227**, **228**). Zusätzliche Verzweigung in propargylischer Position beeinträchtigte sowohl die Selektivität als auch den Umsatz signifikant (**229**). Auch ein Acetal in homopropargylischer Position war in der Lage, das Alkin zu aktivieren und eine hoch selektive Reaktion zu ermöglichen (**230**). Letzteres konnte von Acetat-geschützten Alkoholen nicht gewährleistet werden und sowohl Olefin **231** als

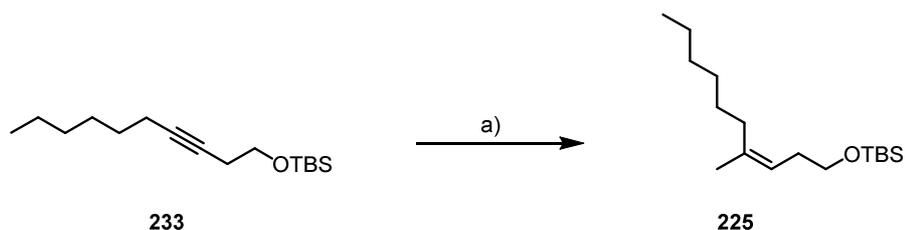
auch **232** wurden zwar in guten Ausbeuten aber mit wesentlich schlechterem Regioisomerenverhältnis isoliert.

Tabelle 25. Regioselektive Ruthenium-katalysierte Carbometallierung interner Alkinol-Derivate.^[a]



[a] $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (15 mol%) wurde zu einer Lösung des Substrats und ZnMe_2 (5.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktion aufgearbeitet; isolierte Ausbeuten; β/α beschreibt das Verhältnis des distal/proximal zur funktionellen Gruppe methylierten Produkts, bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ des Rohprodukts; Z/E -Verhältnis in allen Fällen >99/1.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die für 5-Decin erforderliche hohe Katalysatorbeladung und der große Überschuss an Dimethylzink für diese Substratklasse nicht von Nöten sind: 1 mmol **233** wurde mit gleichbleibender Effizienz unter Einsatz von 5 mol% **6** und 1.5 Äquivalenten Dimethylzink zum trisubstituierten Olefin **225** umgesetzt (Schema 52).



Schema 52. Optimierte Bedingungen zur Umsetzung geschützter Alkinole. a) $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%), ZnMe_2 (1.5 Äquiv), CH_2Cl_2 (0.5 M), RT, 15 min, dann H_3O^+ , 90%, β/α > 99/1, Z/E > 99/1.

Die äußerst selektive Umsetzung und erhöhte Reaktivität gegenüber 5-Decin solcher sterisch und elektronisch relativ unvoreingenommener Substrate bedürfen näherer Betrachtung. Sterische Einflüsse einer mitunter relativ weit vom Reaktionszentrum entfernten polaren Gruppe erscheinen kein plausibler Grund für die beobachtete Regioselektivität zu sein. Untermauert wird diese Überlegung durch die weniger selektive Reaktion zum Olefin **229**. Es ist zugleich unwahrscheinlich, dass ein sterisch anspruchsvoller TBS-Ether durch Koordination an das Ruthenium-Zentrum als dirigierende Gruppe fungiert. Vielmehr könnte die Koordination des Esters einen gegenläufigen Effekt auf die Selektivität haben. Daher scheint allein der σ -induktive Effekt einer polaren Gruppe das benachbarte Alkin für diese Reaktion zu aktivieren und gleichzeitig eine hohe Präferenz für das observierte Regioisomer zu induzieren.

Die entwickelte Ruthenium-katalysierte Addition von Dimethylzink an Alkine hat auch merkliche Limitierungen (Abbildung 32). Das TMS-verkappede Alkin **234** und das terminale Alkin **235** konnten unter den optimierten Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt werden. Auch der erhöhte sterische Anspruch der propargylichen Verzweigung in **236** und der geschützten, sekundären propargylichen Alkohole **237** und **238** inhibierten die Reaktion. Der propargyliche Ester **239** hingegen setzte sich vollständig zum entsprechenden methylierten Allen um.

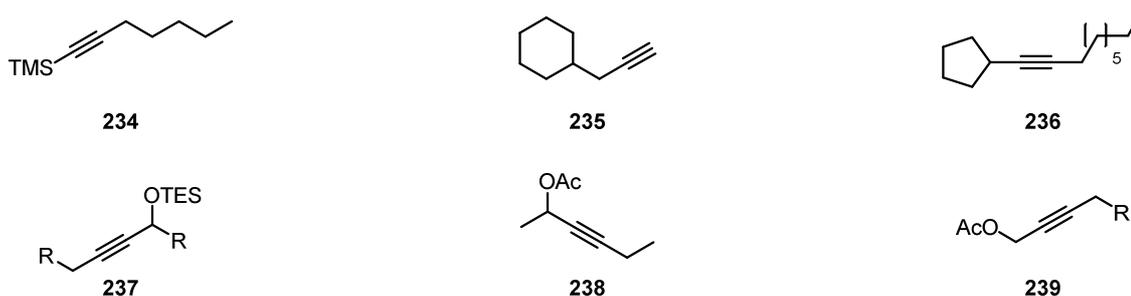


Abbildung 32. Unter optimierten Bedingungen problematische Substrate.

5.3. Mechanistische Überlegungen zur Ruthenium-katalysierten Addition von Dimethylzink an Alkine

Die von den *trans*-Hydrometallierungs-Reaktionen abweichende Stereoselektivität der Ruthenium-katalysierten Carbometallierung erfordert die Formulierung eines anderen Mechanismus. Obwohl zum jetzigen Zeitpunkt noch keine klaren Aussagen über den genauen Verlauf getroffen werden können, lässt sich mithilfe einiger Experimente und in Kombination mit unseren mechanistischen Erfahrungen mit diesem Katalysator-System eine grobe Skizze erstellen (Abbildung 33). Reaktionen mit Diethylzink lieferten nur Spuren des disubstituierten Olefins, wobei Ethylen in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden konnte. Daher kann ein Intermediat postuliert werden, das eine Ruthenium-Kohlenstoffbindung aufweist und im Falle eines Ethylrests zur β -Hydrid-Eliminierung neigt. Daraus resultierende Rutheniumhydrid-Spezies lassen die Detektion des disubstituierten Olefins erklären. Daher ist es unwahrscheinlich, dass eine konzertierte oxidative Addition und Alkin-Insertion, wie im Fall der *trans*-Hydrometallierungen, stattfindet. Anderen Vorschlägen zum Mechanismus der Carbometallierung folgend (Abbildung 31),^[118b] erscheint eine Alkylierung des kationischen Ruthenium-Zentrums plausibler. Allerdings konnte in einer Lösung aus Komplex **6** und Dimethylzink in CD_2Cl_2 *via* $^1\text{H-NMR}$ keine Reaktion zum methylierten Komplex beobachtet werden. Möglicherweise ist die Koordination des Alkins an Komplex **6** und Dissoziation eines zweiten Acetonitril-Liganden durch den Wechsel des Alkins vom zwei- zum vier-Elektronendonator Liganden erforderlich, um diese Reaktion zu ermöglichen. Die darauffolgende Insertion des Alkins in die Ruthenium-Kohlenstoffbindung liefert den η^1 -Vinylkomplex **240**. Potentiell könnte diese Ru(II)-Spezies im Gegensatz zum Ru(IV)-Intermediat der *trans*-Hydrometallierungen, aufgrund der höheren Elektronendichte am Metallzentrum, nicht den η^2 -Vinylkomplex **241** bilden, sondern reagiert durch Transmetallierung mit Dimethylzink zum gewünschten Produkt. Alternativ findet die Bildung des η^2 -Vinylkomplexes **241** statt, aber die Rotation dorthin wird - aufgrund der für die *trans*-Selektivität erforderlichen fehlenden sterischen Interaktion des übertragenen Teils mit dem am Ruthenium-Zentrum verbleibenden Teil des Reagenzes - durch andere Einflüsse, wie zum Beispiel dem sterischen Anspruch des Cp*-Liganden, in die andere Richtung gelenkt. Anschließend

Transmetallierung von der sterisch weniger gehinderten Seite würde wiederum das *syn*-Additionsprodukt ergeben.

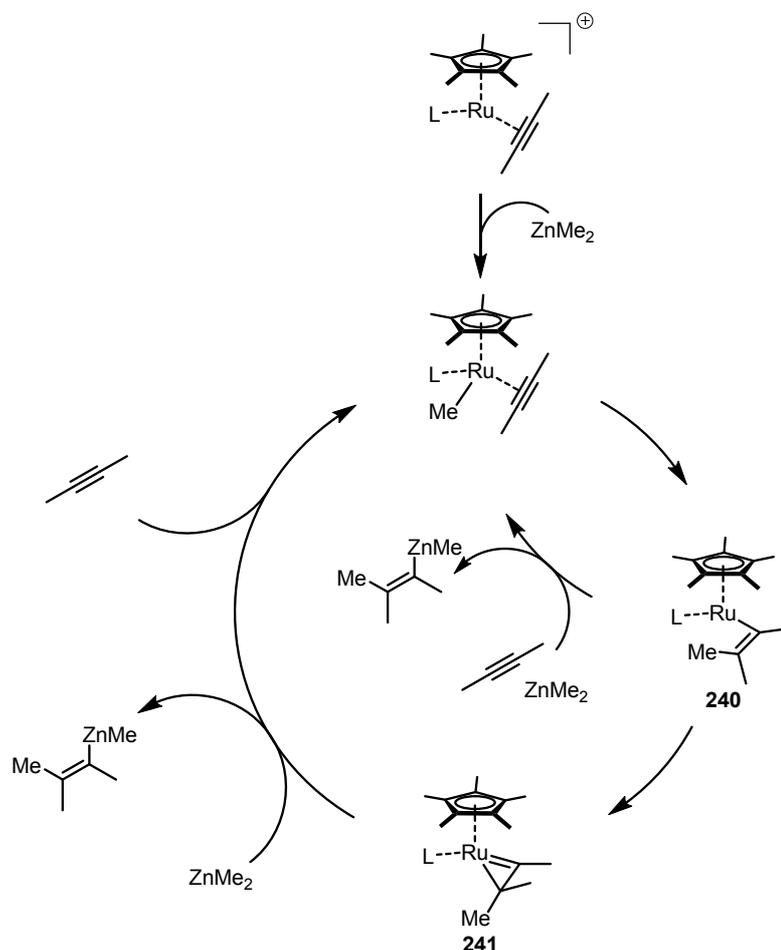


Abbildung 33. Vorgeschlagene Mechanismen der Ruthenium-katalysierten Addition von Dimethylzink an Alkine.

5.4. Fazit

Mit der Entwicklung einer Ruthenium-katalysierten Addition von Dimethylzink an interne, nichtkonjugierte Alkine wurde gezeigt, dass $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -Komplexe auch in Carbometallierungs-Reaktionen katalytische Aktivität aufweisen. Substrate mit polaren Gruppen in der Nähe des Alkins ließen sich mit exzellenter Regioselektivität zu den tri- und tetrasubstituierten Olefinen umsetzen. Besonders aufgrund der milden Reaktionsbedingungen könnte sich diese Methode in Zukunft als Alternative zu bereits existierenden Methoden zur Carbo-Lithierung,^[119] -Magnesierung^[118] und -Aluminierung^[117] herausstellen. Die Reaktion verläuft im Kontrast zu den *trans*-

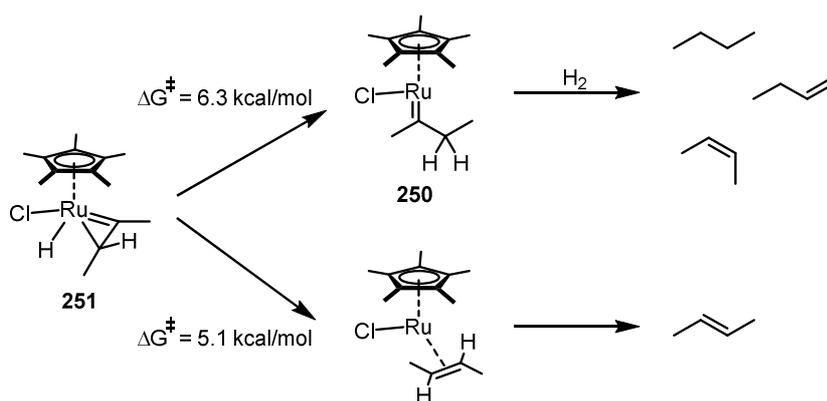
Hydrofunktionalisierungen desselben Katalysatorsystems selektiv zu den *syn*-Additionsprodukten.

6. Ruthenium katalysierte *trans*- und *gem*-Hydrierung von Alkinen

6.1. Einleitung

Die in der Fürstner-Gruppe entwickelte *trans*-Hydrierung^[40] ist im Vergleich zur bisher meist angewendeten *trans*-Hydrometallierungs-/Protodemetallierungs-Sequenz^[25, 125] die im Prinzip effektivste, da direkte Methode zur Darstellung disubstituierter *trans*-Olefine aus Alkinen (siehe Kapitel 2.1.4.). Der synthetische Nutzen dieser gegenüber funktionellen Gruppen toleranten Reaktion wurde in der Synthese von Brefeldin eindrucksvoll angedeutet (Schema 13).^[44] Allerdings behindern die stark substratabhängigen Nebenreaktionen zum Alkan und isomeren Olefinen eine breitere Anwendung. Um dem Ursprung dieser Nebenreaktionen auf den Grund zu gehen, wurden NMR-Studien mit *para*-Wasserstoff durchgeführt, die die Bildung von Ruthenium-Carbenen nachwiesen.^[42] Eine solche Carben-Spezies konnte sogar isoliert und charakterisiert werden.

DFT-Rechnungen legten nahe, dass das Carben **250** über eine neuartige geminale Hydrierung des Alkins entsteht (Schema 53). Demnach kann die η^2 -Vinylspezies **251**, anstatt einer direkten reduktiven Eliminierung zum *trans*-Olefin, *via* Rotation um die Ruthenium-Kohlenstoffbindung und reduktiver Eliminierung beide Wasserstoffatome auf denselben Kohlenstoff übertragen. Die generierte 16 VE Carben-Spezies **250** ist laut Rechnungen, nach einer zweiten Aktivierung molekularen Wasserstoffs, nicht nur für die Überreduktion sondern auch für Isomerisierung und Bildung des (*Z*)-Isomers verantwortlich. Da die beiden relevanten, von der η^2 -Vinylspezies **251** ausgehenden Übergangszustände energetisch sehr ähnlich sind, können die Nebenreaktionen je nach Substrat die Überhand gewinnen und zu den genannten Selektivitätsproblemen führen.

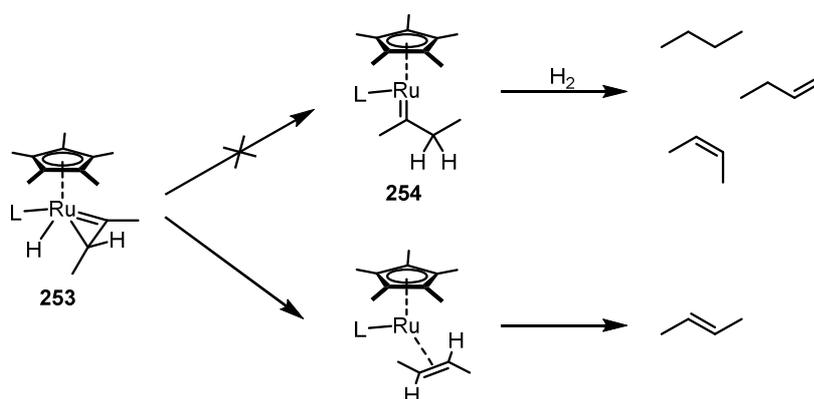


Schema 53. Von Carben **250** ausgehende Nebenreaktionen der *trans*-Hydrierung.

6.2. Optimierungsversuche zur selektiven *trans*-Hydrierung von Alkinen

Da der Grund für die Selektivitätsprobleme mithilfe der DFT-Rechnungen aufgedeckt wurde, konnten mehrere Wege zur Optimierung der *trans*-Hydrierung identifiziert werden. Als Testsubstrat diente Alkin **252**, da es während den Studien zur Synthese von Brefeldin ausgiebig untersucht wurde und sich als äußerst anspruchsvolles Substrat herausstellte.

Zuerst wurde versucht, die Bildung des Carbens durch Austausch des variablen Liganden des Katalysatorsystems zu unterdrücken (Schema 54).

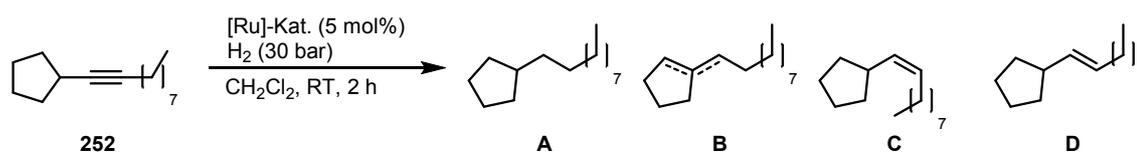


Schema 54. Versuch die Carbenbildung durch Veränderung des variablen Liganden L zu unterdrücken.

Jedoch wurde mit keinem der getesteten Liganden im Vergleich zu den etablierten Prä-Katalysatoren $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (**6**) und $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_4\}]$ (**31**) die selektive Bildung des gewünschten (*E*)-Olefins **D** erreicht (Tabelle 26, vgl. Eintrag 1-2 und 3-7). Generell

scheinen elektronenreichere Katalysatoren die Überreduktion zu Alkan **A** (Eintrag 2-5, 7) und elektronenärmere Katalysatoren die Isomerisierung zu Olefin **B** (Eintrag 1, 6) zu fördern. Auch ein erhöhter sterischer Anspruch des Liganden konnte die benötigte Rotation zum Carben nicht behindern (Eintrag 7). Auf Phosphin-Liganden wurde in dieser Testreihe verzichtet, da diese Ligandenklasse bereits vorher ausgiebig getestet wurde.^[41]

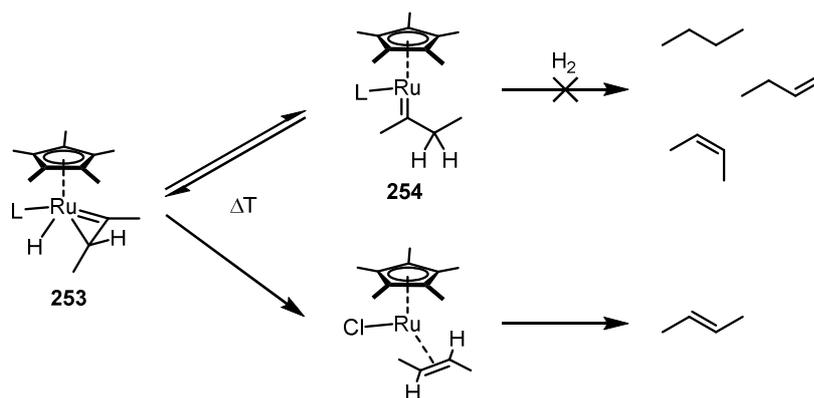
Tabelle 26. Einfluss des variablen Liganden auf die *trans*-Hydrierung.^[a]



Eintrag	Prä-Katalysator	Umsatz ^[b]	A ^[b]	B ^[b]	C ^[b]	D ^[b]
1	[{Cp*Ru(MeCN) ₃ }PF ₆] (6)	100%	2%	35%	9%	54%
2	[{Cp*RuCl ₄ }] (31)	100%	47%	35%	4%	14%
3	[{Cp*Ru(OMe) ₂ }] (33)	100%	44%	26%	9%	20%
4	[{Cp*Ru(OH) ₄ }] (32)	100%	60%	16%	6%	19%
5	[Cp*Ru(CN)(cod)]	0%	-	-	-	-
6	[{Cp*Ru(CO)(MeCN) ₂ }PF ₆]	100%	1%	50%	12%	36%
7	[{Cp*Ru(MeCN) ₃ }PF ₆] + NHC	45%	45%	25%	9%	21%

[a] Eine Lösung des Substrats und des Prä-Katalysators (5 mol%) in CH₂Cl₂ unter Argon Atmosphäre wurde unter Wasserstoffdruck (30 bar) gesetzt. Nach 2 h wurde die Reaktion aufgearbeitet. [b] Bestimmt mittels Gaschromatographie des Rohprodukts. NHC= 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazol-2-ylid.

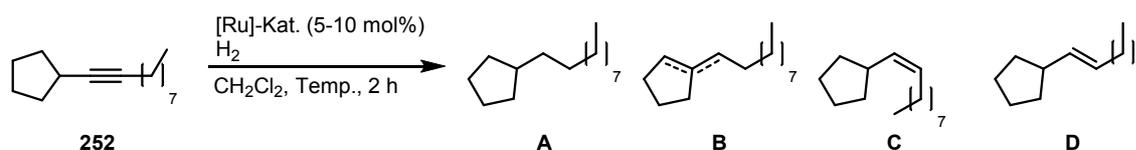
Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung der *trans*-Hydrierung bot sich durch Verhinderung der zweiten Wasserstoffaktivierung, um ein Gleichgewicht zwischen der η²-Vinylspezies und dem Carben zu ermöglichen. Erste Versuche fokussierten daher auf die Verringerung des Wasserstoffdrucks und Erhöhung der Reaktionstemperatur (Schema 55).



Schema 55. Versuch die zweite Wasserstoff-Aktivierung durch Verringerung des Wasserstoffdrucks zu verlangsamen und ein Gleichgewicht zwischen **253** und **254** herzustellen.

Während mit kationischem Komplex **6** als Prä-Katalysator auf diese Weise keine Verbesserung erzielt werden konnte (Tabelle 27, Eintrag 1-6), erhöhte sich mit Komplex **31** als Prä-Katalysator die Selektivität für das gewünschte Olefin von 14% bei 30 bar Wasserstoffdruck und Raumtemperatur (Eintrag 7) auf 48% bei Ballondruck und 70 °C (Eintrag 10). Dieser Trend konnte jedoch aufgrund der bereits harschen Reaktionsbedingungen nicht fortgeführt werden, auch weil bei weiterer Absenkung des partiellen Wasserstoffdrucks kein Umsatz mehr festgestellt werden konnte (Eintrag 6, 11). Trotz der erzielten Verbesserungen mit Komplex **31**, waren die Ergebnisse mit Prä-Katalysator **6** unter den ursprünglich optimierten Bedingungen am besten (vgl. Eintrag 1 und 10).

Tabelle 27. Einfluss des Drucks und der Temperatur auf die *trans*-Hydrierung.^[a]

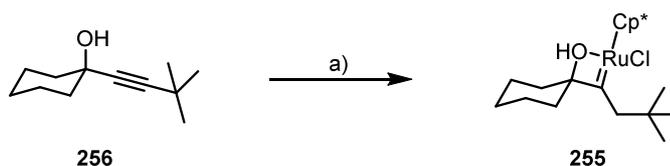


Eintrag	Kat.	Temp.	Druck	Umsatz ^[b]	A ^[b]	B ^[b]	C ^[b]	D ^[b]
1	6	RT	30 bar	100%	2%	35%	9%	54%
2	6	RT	5 bar	100%	2%	37%	9%	53%
3	6	RT	1 bar	100%	2%	33%	7%	58%
4	6	RT	Ballon	100%	2%	32%	7%	59%

Eintrag	Kat.	Temp.	Druck	Umsatz ^[b]	A ^[b]	B ^[b]	C ^[b]	D ^[b]
5 ^[c]	6	70 °C	Ballon	100%	2%	38%	4%	55%
6	6	RT	Ballon ^[d]	0%	-	-	-	-
7	31	RT	30 bar	100%	47%	35%	4%	14%
8	31	RT	1 bar	100%	45%	14%	5%	37%
9	31	RT	Ballon	100%	44%	14%	5%	38%
10 ^[c]	31	70 °C	Ballon	100%	31%	18%	3%	48%
11	31	RT	Ballon ^[d]	0%	-	-	-	-

[a] Eine Lösung des Substrats und Prä-Katalysators (5-10 mol%) in CH₂Cl₂ unter Argon Atmosphäre wurde unter Wasserstoffdruck gesetzt. Nach 2 h wurde die Reaktion aufgearbeitet. [b] Bestimmt mittels Gaschromatographie des Rohprodukts. [c] Reaktion wurde in DCE durchgeführt. [d] Reaktion wurde mit einem Gasgemisch aus ca. 98% N₂ und 2% H₂ durchgeführt.

Einen weiteren Hinweis, wie die zweite Wasserstoffaktivierung unterdrückt werden könnte, lieferte die Kristallstruktur eines unter Wasserstoffdruck stabilen Carbens **255**, das während der NMR-Studien mit *para*-Wasserstoff identifiziert wurde. Um den Grund für die Stabilität dieses Carbens **255** unter Wasserstoffdruck zu untersuchen, wurde dieses aus tertiärem propargylischen Alkohol **256** und Komplex **31** in CH₂Cl₂ unter Wasserstoffdruck dargestellt (Schema 56).



Schema 56. Darstellung des stabilen Carbens **255**. a) $\{[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4\}$ (0.25 Äquiv), CH₂Cl₂, H₂ (Ballon), RT, 2 h, quant. (¹H-NMR).

Durch langsames Abkühlen einer Lösung des so erhaltenen Carbens **255** in Pentan wurden Einkristalle isoliert und mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert (Abbildung 34). Die Bindungslänge der Ru–C3-Bindung von 1.890 Å bestätigte den Carben-Charakter von **255**. Aus dieser Struktur ging zudem hervor, dass der Alkohol keine Wasserstoffbrücke zum Chlorid-Liganden ausbildet, sondern durch Koordination das Ruthenium-Zentrum absättigt und so eine weitere Reaktion mit H₂ inhibiert.

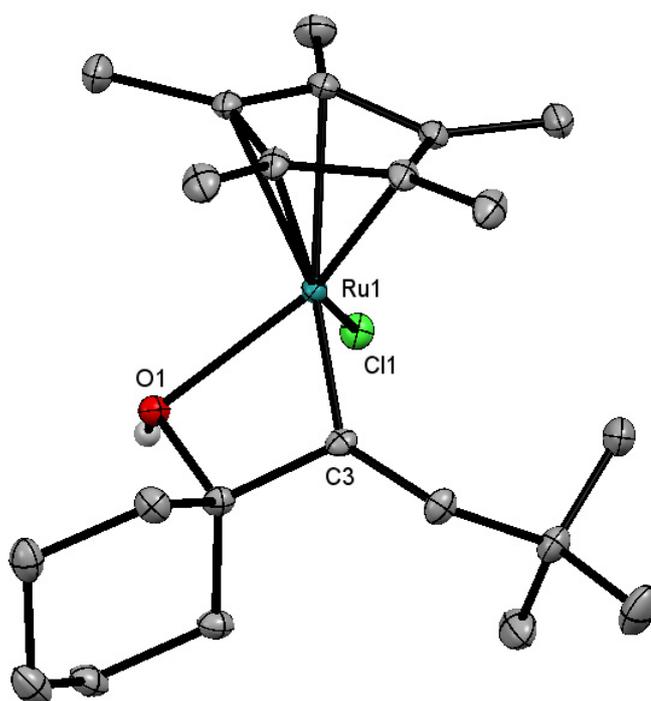
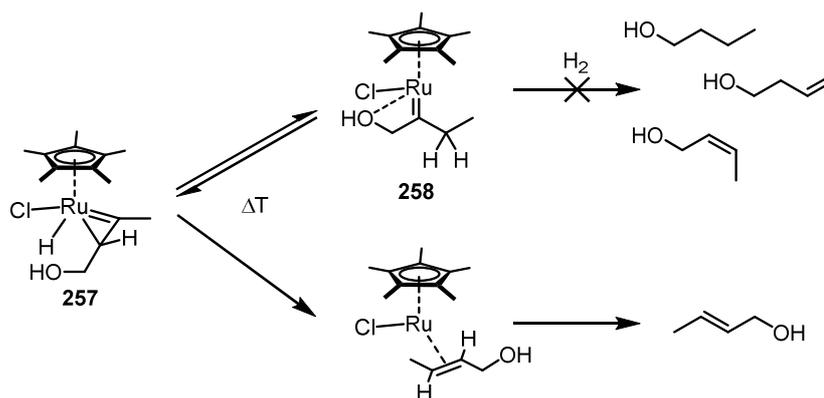


Abbildung 34. Kristallstruktur des Ruthenium-Carbens **255**. H-Atome wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

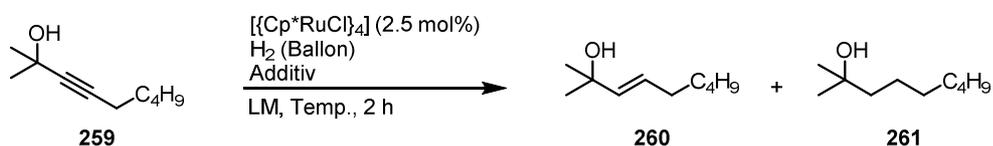
Da ein propargylierender Alkohol auch in einer katalytischen Reaktion in der Lage sein sollte, das Ruthenium-Zentrum des Carbens vor einer zweiten Wasserstoffaktivierung zu schützen, wurde geplant, durch höhere Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen η^2 -Vinylspezies **257** und Carben **258** herzustellen (Schema 57). Des Weiteren wurde getestet, ob der Einsatz potentiell reversibel bindender externer Additive oder Liganden das Carben gegenüber einer zweiten Wasserstoffkoordination zusätzlich zu schützen vermag, und so auch bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht möglich ist.



Schema 57. Versuch die zweite Wasserstoff-Aktivierung durch Koordination eines Alkohols zu unterdrücken und ein Gleichgewicht zwischen η^2 -Vinylspezies **257** und Carben **258** herzustellen.

Tatsächlich schien sich mit dem tertiären propargylischem Alkohol **259** durch Erhöhung der Temperatur das erwünschte Gleichgewicht einzustellen, wodurch die Produktselektivität für das (*E*)-Olefin **260** im Vergleich zu einer Reaktion bei Raumtemperatur von 53% auf 98% gesteigert werden konnte (Tabelle 28, vgl. Eintrag 1, 2). Zudem hatten auch alle eingesetzten Additive und polaren Lösungsmittel bei Raumtemperatur eine selektivere Reaktion zur Folge (Eintrag 3-9).

Tabelle 28. Einfluss der Temperatur und polarer Additive auf die *trans*-Hydrierung von Alkinolen.^[a]



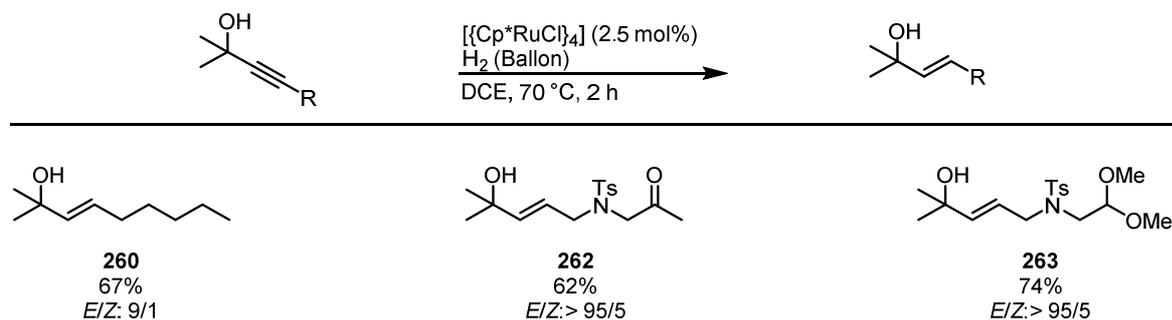
Eintrag	Temp	LM	Additiv	Umsatz ^[b]	260/261 ^[b]
1	RT	CH ₂ Cl ₂	-	100%	53/47
2	70 °C	DCE	-	100%	98/2
3	RT	CH ₂ Cl ₂	Dihydropyran (10 Äquiv)	100%	78/22
4	RT	CH ₂ Cl ₂	(<i>E</i>)-Methylcrotonat (10 Äquiv)	100%	98/2
5	RT	CH ₂ Cl ₂	(<i>E</i>)-Methylcrotonat (5 Äquiv)	100%	90/10
6	RT	CH ₂ Cl ₂	(<i>E</i>)-Methylcrotonat (2 Äquiv)	100%	87/13
7	RT	THF	-	100%	84/16

Eintrag	Temp	LM	Additiv	Umsatz ^[b]	260/261 ^[b]
8	RT	CH ₂ Cl ₂	AsPh ₃ (50 mol%)	4%	-
9	RT	CH ₂ Cl ₂	AsPh ₃ (10 mol%)	87%	90/10

[a] Eine Lösung des Substrats und $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ (2.5 mol%) im angegeben Lösungsmittel unter Argon Atmosphäre wurde unter Wasserstoffdruck gesetzt. Nach 2 h wurde die Reaktion aufgearbeitet. [b] Bestimmt mittels Gaschromatographie des Rohprodukts.

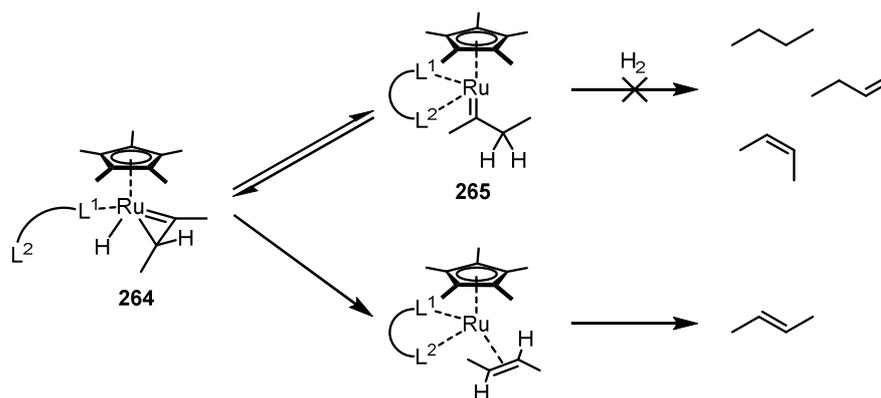
Bei 70 °C konnten zwei weitere tertiäre propargylische Alkohole, die potentiell reduzierbare Funktionalitäten tragen, mit guter Produktselektivität zu den *trans*-Olefinen **262** und **263** umgesetzt werden (Tabelle 29). Sekundäre, propargylische Alkohole bildeten unter diesen Reaktionsbedingungen jedoch signifikante Mengen des gesättigten Ketons. Unklar ist, ob das Keton durch Isomerisierung über das Carben oder Redoxisomerisierung des entstandenen allylischen Alkohols entsteht.^[126]

Tabelle 29. *trans*-Hydrierung tertiärer propargylischer Alkohole.^[a]



[a] Eine Lösung des Substrats und $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ (2.5 mol%) in DCE unter Argon Atmosphäre wurde auf 70 °C erhitzt und unter Wasserstoffdruck gesetzt. Nach 2 h wurde die Reaktion aufgearbeitet; isolierte Ausbeuten; *E/Z* bestimmt mittels ¹H-NMR des Produkts.

Jedoch sprachen Reaktionen mit Alkin **252** nicht auf die in Tabelle 28 getesteten Additive an. Um die intramolekulare Stabilisierung des Carbens **255** zu imitieren, wurde eine Reihe hemilabiler Liganden getestet (Schema 58). Die Liganden wurden so gewählt, dass sie einerseits durch eine stark koordinierende Gruppe während der gesamten Reaktion ans Ruthenium-Zentrum koordinieren, oder andererseits mit einer reversibel koordinierenden Gruppe das Carben absättigen können. Allerdings konnte auch auf diese Weise keine signifikante Verbesserung erzielt werden.



Schema 58. Versuch die zweite Wasserstoff-Aktivierung durch Koordination eines hemilabilen Liganden zu unterdrücken und ein Gleichgewicht zwischen η^2 -Vinylspezies **264** und Carben **265** herzustellen.

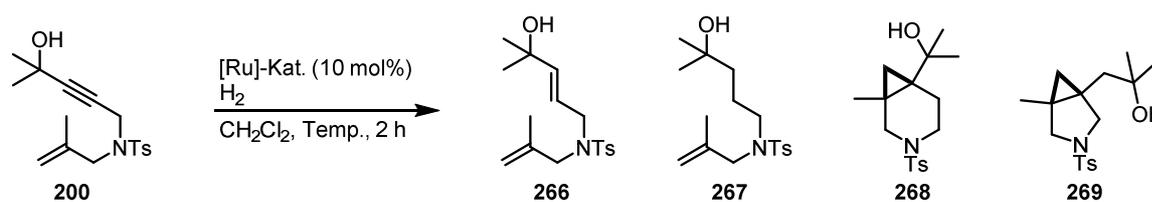
6.3. Synthetische Anwendung der *gem*-Hydrierung von Alkinen

Die zum Teil ernüchternden Ergebnisse der Katalysator-Testreihe (Tabelle 26) legten nahe, dass die *trans*-Hydrierung aber in Richtung geminaler Hydrierung optimiert und das Carben synthetisch nutzbar gemacht werden könnte. Das Alkin könnte dadurch als synthetisches Äquivalent des 1,2-Dicarbon-Synthons angesehen werden: Eines dieser Carbene reagiert mit H_2 ab, während das andere für weitere organische Transformationen genutzt werden kann. Gleichzeitig wäre die Bildung eines Metall-Carbens *via* Hydrierung eines Alkins eine wertvolle Alternative zu den gängigen Methoden, die zumeist von Diazoverbindungen ausgehen.

Um eine solche Transformation zu realisieren, muss die Reaktion zum Abfangen des Carbens schneller sein als die zweite Aktivierung von H_2 . Erste Versuche konzentrierten sich daher auf intramolekulare Zyklopropanierung, die mit ähnlichen Katalysatorsystemen bereits untersucht wurde.^[127] Wie zuvor in Kapitel 4.5. gezeigt, treten in einer Lösung aus En-In **200** und **31** (Abbildung 25) keine unerwünschten Nebenreaktionen auf, weshalb diese Kombination den Einstiegspunkt für diese Studien bildete (Tabelle 30). Bei 10 bar Wasserstoffdruck und Raumtemperatur konnten neben dem *trans*-Hydrierungsprodukt **266** und dem entsprechenden Alkan **267** zwei bicyklische Zyklopropane **268** und **269** identifiziert werden (Eintrag 1). Demnach konnte die zweite Wasserstoffaktivierung des Carbens zum Alkan unter diesen Bedingungen nicht komplett unterdrückt werden. Reduktion des Wasserstoffdrucks verhinderte die Überreduktion und erhöhte im selben Maß den Anteil der Zyklopropane

(Eintrag 1-3). Der Anteil des *trans*-Olefins, das laut DFT-Rechnungen nicht vom Carben abstammt, blieb von diesen Veränderungen der Reaktionsbedingungen in der Tat unberührt. Daher wurde auf Katalysatoren zurückgegriffen, die bei der Hydrierung von Alkin **252** hauptsächlich das Alkan und isomerisierte Olefine lieferten (Eintrag 4-7).^[41] Wie zu erwarten, reduzierte der Wechsel zu $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}\}_4]$ (**270**) als Prä-Katalysator den (*E*)-Olefin Anteil signifikant, wobei jedoch hauptsächlich das Alkan gebildet wurde (Eintrag 4-5). Durch entropische Begünstigung der intramolekularen Zykluspropanierung gegenüber der intermolekularen zweiten H₂-Aktivierung, konnte bei 70 °C die Produktselektivität erhöht und Zykluspropan **268** in 59% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 6). Auch der elektronenreichere Prä-Katalysator **37** konnte die *trans*-Reduktion fast vollständig unterdrücken, bildete aber erstaunlicherweise hauptsächlich das andere Regioisomer **269** (Eintrag 7). Dieses Verhalten könnte auf den erhöhten sterischen Anspruch des Cp^{*}-Liganden zurückzuführen sein.

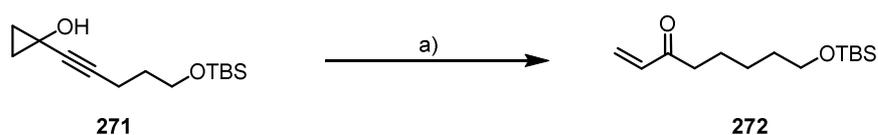
Tabelle 30. Optimierung der reduktiven Zykluspropanierung von En-In **200**.^[a]



Eintrag	Kat.	Temp.	Druck	266 ^[b]	267 ^[b]	268 ^[b]	269 ^[b]
1	31	RT	10 bar	31%	16%	44%	9%
2	31	RT	5 bar	31%	9%	50%	9%
3	31	RT	1 bar	30%	3%	58%	9%
4	270	RT	1 bar	14%	72%	11%	3%
5	270	RT	Ballon	13%	61%	24%	3%
6 ^[c]	270	70 °C	Ballon	10%	8%	73% ^[d]	8%
7 ^[e]	37	RT	1 bar	16%	6%	0%	78%

[a] Eine Lösung des Substrats und Kat. (10 mol%) in CH₂Cl₂ unter Argon Atmosphäre wurde unter Wasserstoffdruck gesetzt. Nach 2 h wurde die Reaktion aufgearbeitet. [b] Bestimmt mittels ¹H-NMR des Rohprodukts. [c] Reaktion wurde in DCE durchgeführt. [d] 59% isolierte Ausbeute. [e] Umsatz lag bei 70%.

Des Weiteren ließ sich Zyклоpropan **271** mit derselben Strategie in Verbindung **272** überführen (Schema 59). Der Mechanismus dieser Reaktion verläuft wahrscheinlich über die Carben-Bildung am Kohlenstoffatom in α -Position zur Hydroxy-Gruppe, Ringöffnung zum Ruthenazyklopenten und anschließende β -Hydrid- und reduktive Eliminierungen. Da keine weitere definierte Spezies im Rohprodukt nachgewiesen werden konnte, wurde die geringe Ausbeute auf Polymerisierung oder Zersetzung zurückgeführt.



Schema 59. Ringöffnung eines Zyклоpropanes über *gem*-Hydrierung eines Alkins. a) $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}]_4$ (2.5 mol%), H_2 (Ballon), CH_2Cl_2 , RT, 14 h, 34%.

Dieser neuartige Einstieg zu $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Carben})]$ -Komplexen konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht auf weitere bekannte intra-^[128] oder intermolekulare^[129] Reaktionen übertragen werden.

6.4. Fazit

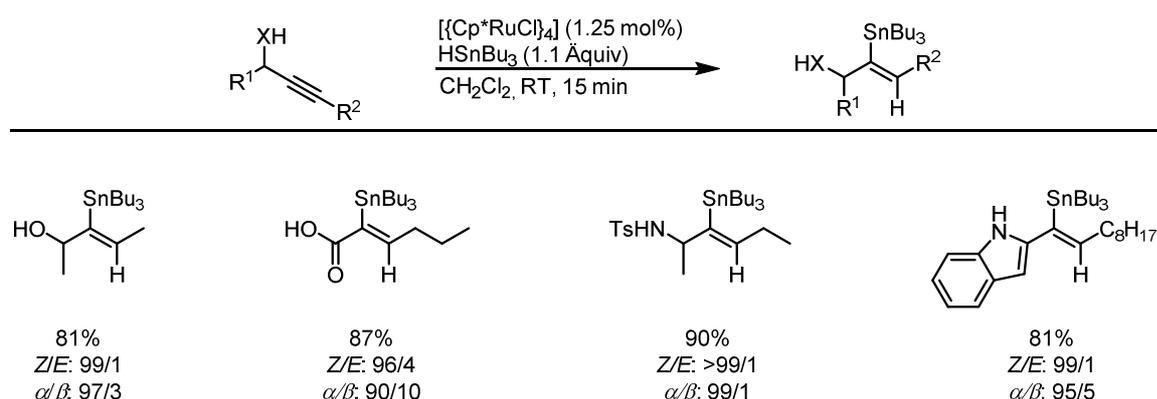
Anhand neuer Einsichten in den Mechanismus der Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrierung wurde versucht, diese Reaktion zu optimieren. Allerdings konnte bisher nur mit tertiären propargylischen Alkoholen gute Produktselektivität erreicht werden. Durch die Steuerung dieser Reaktion in Richtung geminaler Hydrierung von Alkinen wurde ein neuer Zugang zu Ruthenium-Carbenen eröffnet. Davon ausgehend, wurde eine intramolekulare Zyκλοpropanierung entwickelt, die die erste katalytische Anwendung dieser neuen Methodik darstellt. Das Verhalten dieser Reaktion deckt sich vollständig mit dem über DFT-Rechnungen aufgestellten Mechanismus. Aufgrund der unkomplizierten Darstellung von Metall-Carbenen über die geminale Hydrierung von Alkinen könnte diese Methode einen nützlichen alternativen Einstieg in die reichhaltige Chemie dieser Intermediate darstellen.

7. Zusammenfassung

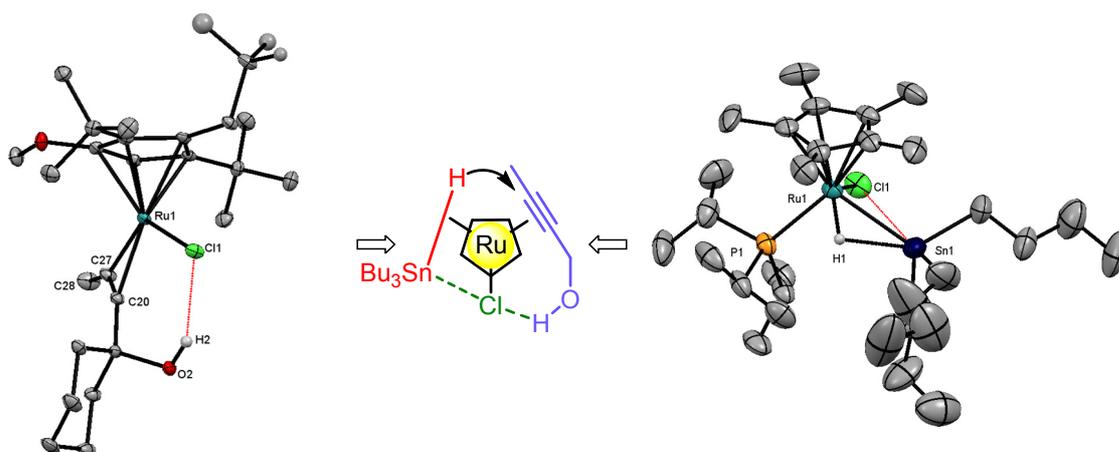
Übergangsmetall-katalysierte Additionen an Alkine ergeben normalerweise selektiv die *syn*-Additionsprodukte. Aufgrund der Symmetrie der Grenzorbitale, beinhalten die Mechanismen dieser Reaktionen einen suprafacialen Angriff der reaktiven Spezies an das π -System, der die Stereochemie der Produkte bestimmt. Diese Reaktivität ist sehr generell, weshalb die *trans*-Additionsprodukte lange Zeit nur durch Reaktionen mit anderen Mechanismen, wie zum Beispiel radikalische Additionen, zugänglich waren. In Form einer Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrosilylierung, wurde im Jahr 2001 eine breit anwendbare Übergangsmetall-katalysierte *trans*-Addition an interne Alkine gefunden und dadurch die „*syn*-Additions Regel“ zum ersten Mal gebrochen.^[17, 21] Erst kürzlich konnte diese einzigartige Reaktivität in der Gruppe um Fürstner um eine *trans*-Hydrierung und -Hydroborierung interner Alkine erweitert werden, wodurch dieses Forschungsgebiet wieder an Momentum gewann.^[40, 47] Diese Dissertation befasst sich mit der Entwicklung selektiver Ruthenium-katalysierter Funktionalisierungen von Alkinen, mit dem Hauptaugenmerk auf *trans*-selektive Additionen.

7.1. Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrometallierung von Alkinen

Die Übergangsmetall-katalysierte Hydrostannierung von Alkinen verläuft normalerweise über einen suprafacialen Angriff an das π -System selektiv zu den *syn*-Additionsprodukten. Auf dem Verständnis des Mechanismus anderer Ruthenium-katalysierter *trans*-Additionen aufbauend, wurde eine *trans*-Hydrostannierung interner Alkine entwickelt. Neben der für die Übergangsmetallkatalyse unüblichen *trans*-Addition und einer exzellenten Stereoselektivität, zeichnet sich die Reaktion durch eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus. Allerdings wurde bei der Umsetzung unsymmetrischer Alkine mit dem gängigen kationischen Prä-Katalysator $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ zunächst keine zufriedenstellende Regioselektivität erreicht. Für diese Limitierung konnte durch den Einsatz des neutralen Prä-Katalysators $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ Abhilfe geschaffen werden: Besonders in Kombination mit Substraten, die eine nahe protische Funktionalität tragen, verläuft die Reaktion hoch regioselektiv (Tabelle 31). Die Verlässlichkeit dieser regioselektiven *trans*-Hydrostannierung wurde mit der Darstellung zahlreicher funktionalisierter (*Z*)-Alkenylstannane unter Beweis gestellt.

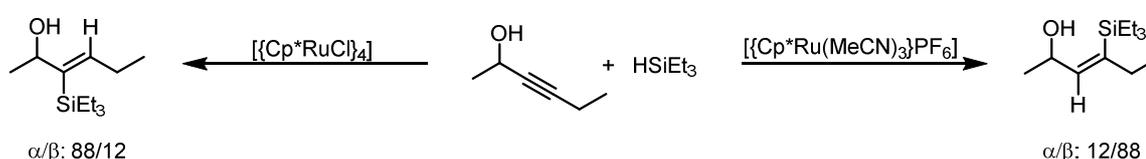
Tabelle 31. Beispiele der regioselektiven Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrostannierung.

Laut des vorgeschlagenen Mechanismus ist der [Cp*RuCl]-Katalysator im regiobestimmenden Schritt koordinativ abges\u00e4tigt. Da die dirigierende Wirkung der polaren Gruppe der Substrate in Tabelle 31 somit nicht durch eine Koordination an das Ruthenium-Zentrum erkl\u00e4rt werden kann, war die mit dem Pr\u00e4-Katalysator [Cp*RuCl]₄ erhaltene Regioselektivit\u00e4t zun\u00e4chst kontraintuitiv. Um die Regioselektivit\u00e4ts-induzierenden Wechselwirkungen zu verstehen, wurden die Bindungsmodi eines propargylischen Alkohols und des Stannans an [Cp*RuCl]-Komplexe *via* Kristallstrukturanalyse untersucht. In diesen Komplexen bildet sowohl das azide Proton des Substrats \u00fcber eine Wasserstoffbr\u00fccke als auch das Zinn eine attraktive Wechselwirkung zum Chlorid-Liganden am Ruthenium aus. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein Model zur Erkl\u00e4rung der Regioselektivit\u00e4t vorgeschlagen, in dem diese Interligand-Interaktionen die Reaktionspartner optimal f\u00fcr die Reaktion ausrichten (Abbildung 35).

**Abbildung 35.** Model zur Erkl\u00e4rung der Regioselektivit\u00e4t der *trans*-Hydrostannierung interner Alkine. Zur \u00dcbersichtlichkeit ist Cp* als Zyklopentan dargestellt.

Zur Überprüfung dieses Model wurden Experimente durchgeführt, die zum Ziel hatten, die Wasserstoffbrücke zu stärken oder zu schwächen. Alle so erhaltenen Ergebnisse unterstützten die Hypothese, dass die vorgeschlagenen Interligand Interaktionen maßgeblich für die Regioselektion verantwortlich sind.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass dieses Model auch für andere *trans*-Hydrometallierungen valide ist, wodurch die zur *trans*-Hydrosilylierung mit dem gängigen Prä-Katalysator $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})\}\text{PF}_6]$ komplementären Regioisomere zugänglich wurden. Somit ist durch Ionenaustausch am Katalysator eine regiodivergente *trans*-Hydrosilylierung von propargylischen Alkohol möglich (Schema 60).



Schema 60. Regiodivergente *trans*-Hydrosilylierung.

Zudem legen die gesammelten Daten und weitere Beispiele aus der Literatur nahe, dass die Steuerung einer Reaktion mithilfe einer Wasserstoffbrücke vom Substrat zu einem Übergangsmetallhalogenid ein generelles Prinzip in der Übergangsmetall-Katalyse sein könnte.

7.2. Anwendung der *trans*-Hydrostannierung in der Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B

Aufgrund der hohen Selektivität und milden Reaktionsbedingungen eignet sich die *trans*-Hydrostannierung für den Aufbau komplexer Zielstrukturen. Die Darstellung des (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv mithilfe der *trans*-Hydrostannierung erschien dabei besonders attraktiv, da es in zahlreichen Naturstoffen enthalten ist. Dafür war eine milde Überführung der (*Z*)-Alkenylstannane zu den entsprechenden trisubstituierten Olefinen von Nöten. Zu diesem Zweck wurde ein bereits breit anwendbares Stille-Reaktionsprotokoll^[86] für die Kupplung mit Methyljodid optimiert (Abbildung 36).

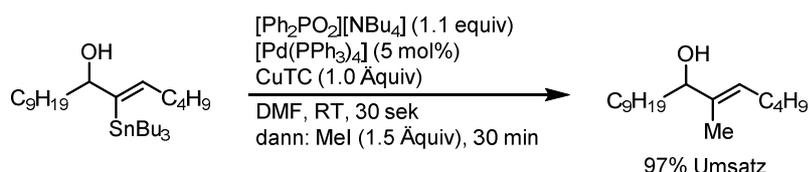
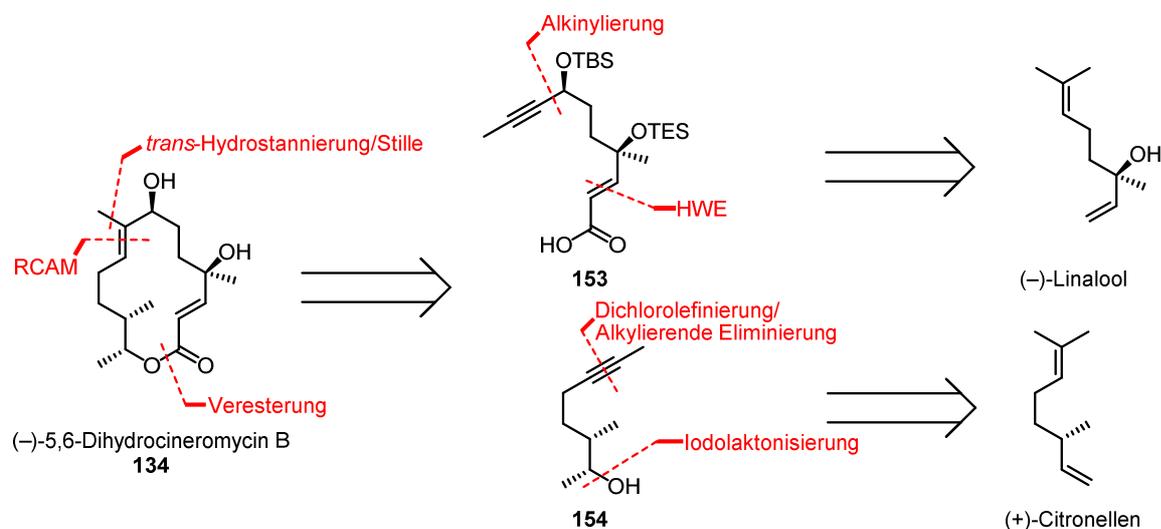


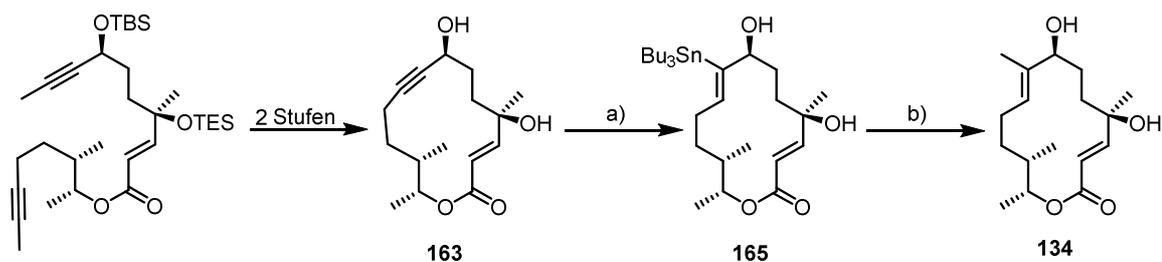
Abbildung 36. Optimierte Reaktionsbedingung zur Darstellung des (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotivs

In Verbindung mit einer ringschließenden Alkinmetathese^[35-36] können die *trans*-Hydrostannierung und anschließende Stille-Kupplung mit Methyljodid einen selektiven Zugang zu hoch funktionalisierten Makrozyklen, die ein (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv enthalten, eröffnen. Um die Anwendbarkeit dieser Sequenz in einem komplexeren Kontext zu testen, wurde (-)-5,6-Dihydrocineromycin B (**134**) als Zielmolekül ausgewählt. In der retrosynthetischen Analyse dieses Naturstoffs wurden durch Schnitte an der trisubstituierten Doppelbindung und dem Ester die ähnlich großen Fragmente **154** und **153** erhalten, die auf (-)-Linalool und (+)-Citronellen zurückzuführen waren (Schema 61).



Schema 61. Retrosynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B.

Die *trans*-Hydrostannierung des *via* Alkinmetathese dargestellten Makrozyklus **163** lieferte Alkenylstannan **165** als einziges Isomer. Schließlich wurde 5,6-Dihydrocineromycin B (**134**), nach einer Stille-Kupplung unter den vorherig optimierten Bedingungen, in 92% Ausbeute erhalten (Schema 62).

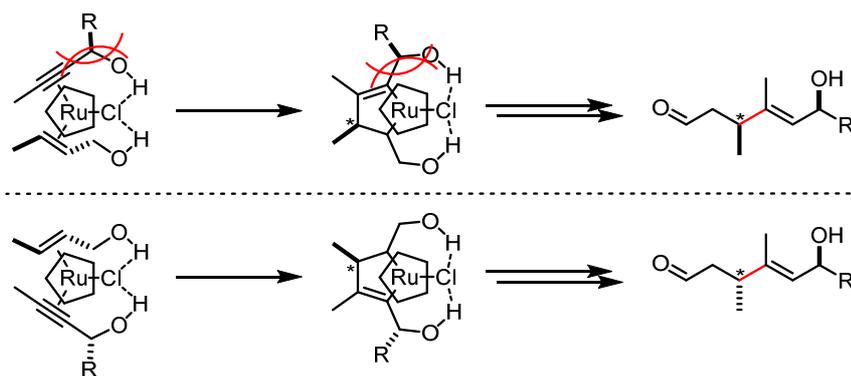


Schema 62. Darstellung von 5,6-Dihydrocineromycin B. a) Bu_3SnH , $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_n]$ (5 mol%), CH_2Cl_2 , RT, 83%, $Z/E > 20/1$; $\alpha/\beta > 20/1$; b) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (5 mol%), $[\text{Ph}_2\text{PO}_2][\text{NBu}_4]$; CuTC , MeI , DMF , RT, 92%.

Durch die weitere Funktionalisierung des (*Z*)-Alkenylstannans **165** waren ohne großen synthetischen Mehraufwand einige Derivate des Naturstoffs zugänglich. Dadurch zeigt sich, dass die gezeigte Strategie nicht nur einen generellen Weg zur Darstellung makrozyklischer Naturstoffe mit dem (*E*)-2-Methylbut-2-en-1-ol Strukturmotiv darstellt, sondern gleichzeitig die Möglichkeit zur divergenten Totalsynthese eröffnet.

7.3. Ruthenium-katalysierte diastereoselektive Alken-Alkin Kupplung

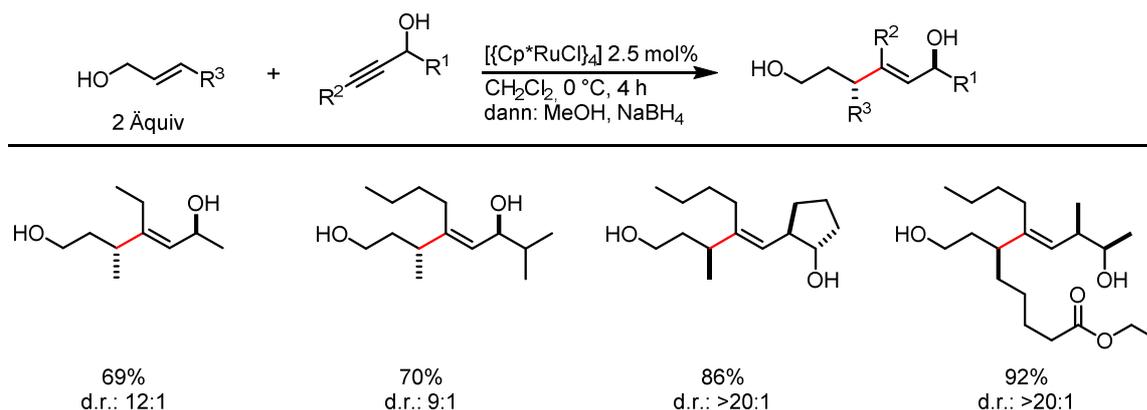
Die intermolekulare Carbometallierung interner, nichtkonjugierter Olefine, die sowohl regio- als auch stereoselektiv verläuft, stellt eine große Herausforderung für die organische Chemie dar. Während der Studien zur *trans*-Hydrostannierung wurde gefunden, dass eine Wasserstoffbrücke zwischen einem aziden Proton in der Nähe des Alkins und dem Chlorid-Liganden im Prä-Katalysator $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ in der Lage ist, ein π -System für Reaktionen auszurichten und zu aktivieren. Angewendet auf die Ruthenium-katalysierte, intermolekulare Alken-Alkin Kupplung,^[111a, 111b] sollte diese Interligand Interaktion sowohl die Reaktivität eines internen Olefins erhöhen, als auch die Regio- und Diastereoselektivität der Reaktion kontrollieren können (Schema 63).



Schema 63. Regio- und diastereoselektive Alken-Alkin-Kupplung. Zur Übersichtlichkeit ist der Cp*-Ligand als Zyklopentan dargestellt.

Auf diese Weise konnten (homo-)propargylische Alkohole mit Crotylalkohol in guten Ausbeuten und Diastereomerenverhältnissen zum erwarteten Regioisomer verbunden werden (Tabelle 32).

Tabelle 32. Beispiele der regio- und diastereoselektiven Ruthenium-katalysierten Alken-Alkin Kupplung.

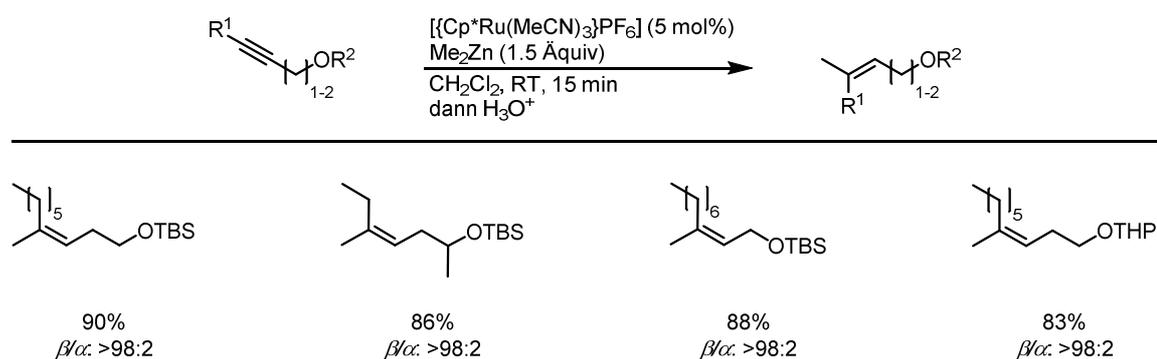


Zahlreiche experimentelle Daten, die Kristallstruktur eines $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{En-In})\text{Cl}]$ -Komplex, sowie DFT-Berechnungen stützen das Modell in Schema 63. Der Schlüssel zur Selektivität dieser Transformation liegt demnach in der optimalen Anordnung beider Reaktionspartner und der gleichzeitigen Fixierung der Konformation des sekundären, propargylischen Alkohols durch zwei Wasserstoffbrücken zum Chlorid-Liganden des Katalysators.

7.4. Ruthenium-katalysierte Dimethylzink-Addition an Alkine

Aufgrund der einzigartigen *trans*-Additionsselektivität und starken Aktivierung von Alkinen mit [Cp*Ru]-Katalysatoren wurden Studien zur Erweiterung des Reaktionsspektrums durchgeführt. Daraus ging eine Ruthenium-katalysierte Carbometallierung nichtkonjugierter, interner Alkine mit Dimethylzink hervor. Im Kontrast zu den Hydrometallierungsreaktionen mit demselben Katalysatorsystem wurden ausschließlich die *syn*-Additionsprodukte gebildet. Sehr gute Ergebnisse wurden vor allem mit geschützten (homo-)propargylischen Alkoholen erhalten, die selektiv distal zur polaren Funktionalität methyliert wurden (Tabelle 33). Diese Regioselektion wurde auf den σ -induktiven Effekt der dirigierenden Gruppe zurückgeführt. Die im Vergleich zu anderen Carbometallierungen milden Reaktionsbedingungen konstituieren das Alleinstellungsmerkmal dieser Reaktion.

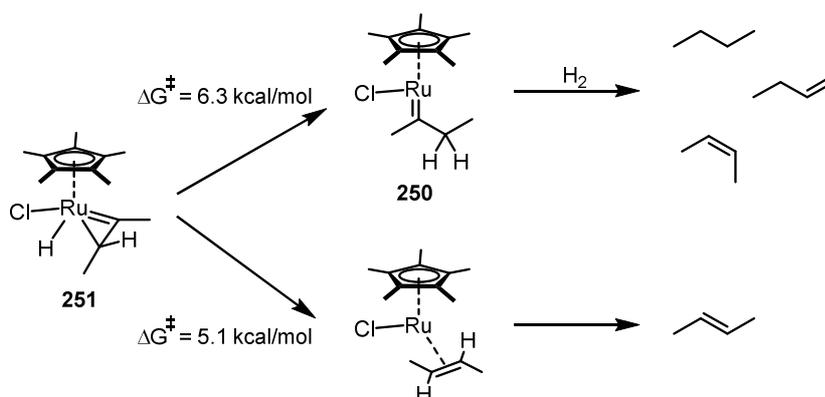
Tabelle 33. Beispiele der regio- und stereoselektiven Ruthenium-katalysierten Addition von Dimethylzink an Alkine.



7.5. Ruthenium katalysierte *trans*- und *gem*-Hydrierung von Alkinen

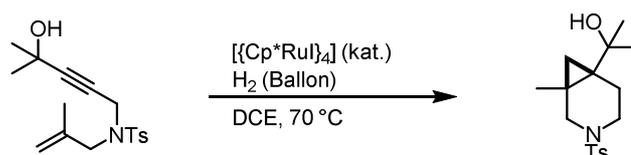
Die in der Fürstner-Gruppe entwickelte *trans*-Hydrierung^[40] ist eine sehr attraktive Methode zur Darstellung disubstituierter *trans*-Olefine aus Alkinen. Allerdings werden oft das überreduzierte Alkan oder isomere Olefine als Nebenprodukte gebildet, weshalb die Anwendbarkeit dieser Reaktion bisher limitiert ist. DFT-Rechnungen und NMR-Studien mit *para*-Wasserstoff legten nahe, dass durch eine neuartige geminale Hydrierung unter den Reaktionsbedingungen ein Carben **250** entsteht.^[42] Dieses ist,

nach einer zweiten H_2 -Aktivierung für die Nebenreaktionen verantwortlich (Schema 64).



Schema 64. Von Carben **250** ausgehende Nebenreaktionen der *trans*-Hydrierung.

Auf Basis der mechanistischen Erkenntnisse aus den DFT-Rechnungen wurde versucht, die Produktselektivität der Ruthenium-katalysierten *trans*-Hydrierung zu verbessern. Dies gelang bisher jedoch nur für tertiäre propargylische Alkohole. Stattdessen konnte die Reaktion in Richtung des Carbens optimiert werden. Ein auf diese Weise entstandenes Carben ließ sich in einer intramolekularen Zykluspropanierung erstmals katalytisch und synthetisch nutzen (Schema 65). Die katalytische Carbenbildung durch geminale Hydrierung eines Alkyls könnte sich daher als wertvoller alternativer Einstieg in Transformationen dieser Intermediate herausstellen.



Schema 65. Reduktive Zykluspropanierung durch geminale Hydrierung eines Alkyls.

7.6. Fazit

Aufgrund der Symmetrie der Grenzorbitale ergeben Übergangsmetall-katalysierte Additionen an Alkine normalerweise selektiv die *syn*-Additionsprodukte. Die in dieser Dissertation entwickelte Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrostannierung interner Alkine bildet eine der seltenen Ausnahmen zu dieser Regel. Neben dieser ungewöhnlichen Reaktivität zeichnet sich die Reaktion sowohl durch eine hohe Stereo-

und Regioselektivität als auch Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus. Die Anwendbarkeit dieser neu entwickelten Methode zur Darstellung von (Z)-Alkenylstannanen wurde in der Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B unter Beweis gestellt. Die exzellente Regioselektivität der *trans*-Hydrostannierung von Alkinen mit einer nahen protischen Funktionalität konnte auf eine Wasserstoffbrücke vom Substrat zum Chlorid-Liganden des Katalysators zurückgeführt werden. Diese Interligand Interaktion konnte nicht nur die Regioselektivität der *trans*-Hydrometallierungen kontrollieren, sondern ebnete auch den Weg zur Entwicklung einer diastereoselektiven Ruthenium-katalysierten Alken-Alkin Kupplung, die das erste Beispiel einer katalytischen, stereo- und regioselektiven Metallazyklusbildung mit internen Olefinen darstellt. All diese Ergebnisse legen nahe, dass die Kontrolle einer Reaktion mithilfe einer Wasserstoffbrücke vom Substrat zu einem Halogenid-Liganden ein generelles Prinzip in der Übergangsmetall-Katalyse und nützlich für die Entwicklung neuer, selektiver Reaktionen sein könnte. Des Weiteren konnte durch eine regio- und *syn*-selektive Addition von Dimethylzink an Alkine gezeigt werden, dass [Cp*Ru]-Komplexe auch in Carbometallierungs-Reaktionen katalytische Aktivität aufweisen. Aufgrund der vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen, könnte sich diese Reaktion in Zukunft als Alternative zu gängigen Methoden herausstellen. Zuletzt konnte ein Ruthenium-Carben, das über eine geminale Hydrierung von Alkinen entsteht, durch eine Zyклоpropanierung erstmals synthetisch genutzt werden. Diese Reaktion eröffnet möglicherweise einen neuartigen Einstieg in die vielseitigen Transformationen von Übergangsmetallcarbenen.

8. Referenzen

- [1] B. M. Trost, *Science* **1983**, *219*, 245-250.
- [2] J. Mahatthananchai, A. M. Dumas, J. W. Bode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10954-10990.
- [3] A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307-1370.
- [4] a) B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923-8930; b) J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302-1315.
- [5] E. P. Jackson, H. A. Malik, G. J. Sormunen, R. D. Baxter, P. Liu, H. Wang, A.-R. Shareef, J. Montgomery, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1736-1745.
- [6] a) B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances, Vol. 1*, Springer, **2009**; b) J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, **2010**; c) B. M. Trost, Z. T. Ball, *Synthesis* **2005**, 853-887.
- [7] a) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16-21; b) J. F. Harrod, A. J. Chalk, in *Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Vol. 2* (Eds.: I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, **1977**.
- [8] L. N. Lewis, K. G. Sy, G. L. Bryant, P. E. Donahue, *Organometallics* **1991**, *10*, 3750-3759.
- [9] C. A. Tsipis, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 427-446.
- [10] P. J. Murphy, J. L. Spencer, G. Procter, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1051-1054.
- [11] a) R. S. Tanke, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7984-7989; b) R. S. Tanke, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1990**, 1056-1057.
- [12] a) I. Ojima, M. Kumagai, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, C14-C16; b) I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1990**, *9*, 3127-3133.
- [13] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 345-358.
- [14] D. S. Frohnapfel, J. L. Templeton, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 199-235.
- [15] a) J. L. Davidson, W. F. Wilson, L. Manojlović-Muir, K. W. Muir, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, C6-C10; b) S. R. Allen, R. G. Beevor, M. Green, N. C. Norman, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 435-450; c) A. S. Gamble, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 693-702.
- [16] M. Green, N. C. Norman, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1267-1269.

- [17] B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12726-12727.
- [18] B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 30-31.
- [19] R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 771-772.
- [20] L. W. Chung, Y.-D. Wu, B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11578-11582.
- [21] B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17644-17655.
- [22] a) B. M. Trost, Z. T. Ball, T. Jöge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3415-3418; b) B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13942-13944; c) B. M. Trost, Z. T. Ball, K. M. Laemmerhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10028-10038.
- [23] a) G.-J. Cheng, X. Zhang, L. W. Chung, L. Xu, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1706-1725; b) X. Zhang, L. W. Chung, Y.-D. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1302-1310.
- [24] B. M. Trost, M. R. Machacek, Z. T. Ball, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1895-1898.
- [25] a) A. Fürstner, K. Radkowski, *Chem. Comm.* **2002**, 2182-2183; b) B. M. Trost, Z. T. Ball, T. Jöge, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7922-7923; c) F. Lacombe, K. Radkowski, G. Seidel, A. Fürstner, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7315-7324.
- [26] a) H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446-450; b) H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synth.* **1966**, *46*, 89-91.
- [27] T. K. Jones, S. E. Denmark, *Org. Synth.* **1986**, *64*, 182.
- [28] L. Brandsma, W. F. Nieuwenhuizen, J. W. Zwikker, U. Mäeorg, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999*, 775-779.
- [29] a) C. E. Castro, R. D. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4358-4363; b) A. B. Smith III, P. A. Levenberg, J. Z. Suits, *Synthesis* **1986**, *1986*, 184-189.
- [30] a) D. E. Frantz, R. Fässler, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1806-1807; b) D. E. Frantz, R. Fässler, C. S. Tomooka, E. M. Carreira, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 373-381.
- [31] a) F. Kleinbeck, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 578-581; b) F. Kleinbeck, G. J. Fettes, L. D. Fader, E. M. Carreira, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3598-3610.
- [32] J. Prunet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2826-2830.
- [33] M. B. Herbert, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5018-5024.

- [34] a) A. M. Johns, T. S. Ahmed, B. W. Jackson, R. H. Grubbs, R. L. Pederson, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 772-775; b) T. T. Nguyen, M. J. Koh, X. Shen, F. Romiti, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Science* **2016**, *352*, 569-575.
- [35] a) J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045-11057; b) J. Heppekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10281-10299.
- [36] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2794-2819.
- [37] A. Fürstner, *Science* **2013**, *341*.
- [38] a) K. Micoine, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14064-14066; b) K. Lehr, R. Mariz, L. Leseurre, B. Gabor, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11373-11377; c) K. Micoine, P. Persich, J. Llaveria, M.-H. Lam, A. Maderna, F. Loganzo, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7370-7383; d) K. Lehr, S. Schulthoff, Y. Ueda, R. Mariz, L. Leseurre, B. Gabor, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 219-227; e) A. Fürstner, M. Bonnekessel, J. T. Blank, K. Radkowski, G. Seidel, F. Lacombe, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8762-8783.
- [39] A. L. Mandel, V. Bellosta, D. P. Curran, J. Cossy, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3282-3285.
- [40] K. Radkowski, B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 355-360.
- [41] M. Fuchs, A. Fürstner, Unpublizierte Arbeit.
- [42] M. Leutzsch, L. M. Wolf, P. Gupta, M. Fuchs, W. Thiel, C. Farès, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12431-12436.
- [43] a) P. J. Fagan, W. S. Mahoney, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1843-1852; b) A. Schmid, H. Piotrowski, T. Lindel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2255-2263.
- [44] M. Fuchs, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3978-3982.
- [45] R. Barbeyron, E. Benedetti, J. Cossy, J.-J. Vasseur, S. Arseniyadis, M. Smietana, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8431-8452.
- [46] a) T. Ohmura, Y. Yamamoto, N. Miyaoura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4990-4991; b) J. Cid, J. J. Carbó, E. Fernández, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1512-1521; c) C. Gunanathan, M. Hölscher, F. Pan, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14349-14352.
- [47] B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14050-14054.

- [48] T. Matsuda, S. Kadowaki, Y. Yamaguchi, M. Murakami, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1056-1058.
- [49] a) H. X. Zhang, F. Guibe, G. Balavoine, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1857-1867; b) N. D. Smith, J. Mancuso, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3257-3282.
- [50] a) A. J. Leusink, H. A. Budding, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *11*, 533-539; b) C. Nativi, M. Taddei, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 820-826; c) P. Dimopoulos, J. George, D. A. Tocher, S. Manaviazar, K. J. Hale, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5377-5380; d) M. S. Oderinde, R. D. J. Froese, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11334-11338; e) D. P. Curran, T. R. McFadden, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7741-7752.
- [51] a) N. Asao, J.-X. Liu, T. Sudoh, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4568-4571; b) M. S. Oderinde, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9834-9837.
- [52] U. Schubert, E. Kunz, B. Harkers, J. Willnecker, J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2572-2574.
- [53] Die Referenzen zu allen verwendeten Ruthenium-Komplexen werden im experimentellen Teil angegeben.
- [54] P. G. Gassman, J. W. Mickelson, J. R. Sowa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6942-6944.
- [55] B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630-6666.
- [56] Folgende Alkenylstannane wurden von anderen Gruppenmitgliedern hergestellt: **72**, **95**, **102** (K. Radkwoski); **67**, **68**, **70**, **96**, **104** (K. Masuda); **99** (Dr. D. Mailhol); **101**, **108** (Dr. J. Flasz); **103**, **107** (Dr. M.-A. Müller); **109** (Dr. H. Sommer).
- [57] B. K. Champion, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 278-280.
- [58] a) B. M. Trost, R. C. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9586-9587; b) B. M. Trost, R. C. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11970-11978.
- [59] J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3288-3290.
- [60] B. Dutta, B. F. E. Curchod, P. Campomanes, E. Solari, R. Scopelliti, U. Rothlisberger, K. Severin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8400-8409.
- [61] a) G. Aullon, D. Bellamy, A. Guy Orpen, L. Brammer, A. B. Eric, *Chem. Comm.* **1998**, 653-654; b) A. Kovacs, Z. Varga, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 710-727.
- [62] R. P. Robinson, L. Buckbinder, A. I. Haugeto, P. A. McNiff, M. L. Millham, M. R. Reese, J. F. Schaefer, Y. A. Abramov, J. Bordner, Y. A. Chantigny, E. F. Kleinman, E. R. Laird, B. P. Morgan, J. C. Murray, E. D. Salter, M. D. Wessel, S. A. Yocum, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 1731-1743.

- [63] a) A. L. Osipov, S. F. Vyboishchikov, K. Y. Dorogov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, D. A. Lemenovskii, G. I. Nikonov, *Chem. Comm.* **2005**, 3349-3351; b) D. V. Gutsulyak, A. V. Churakov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2009**, *28*, 2655-2657.
- [64] Synthese, Charakterisierung und Interpretation von [Cp*RuCl(L)(HSnR₃)]-Komplexen wurden von Dragoş-Adrian Roşca durchgeführt.
- [65] a) M. Mascal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1999-2001; b) T. Steiner, *Acta Cryst. B* **1998**, *54*, 456-463.
- [66] L. Brammer, E. A. Bruton, P. Sherwood, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 965-968.
- [67] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456-463.
- [68] J. Chatt, R. G. Guy, L. A. Duncanson, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5170-5183.
- [69] a) S. Das, C. D. Incarvito, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Science* **2006**, *312*, 1941-1943; b) J. Meeuwissen, J. N. H. Reek, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 615-621; c) P. Dydio, J. N. H. Reek, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2135-2145.
- [70] a) J. Le Paih, S. Dérien, C. Bruneau, B. Demerseman, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2912-2915; b) J. Le Paih, S. Dérien, B. Demerseman, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, L. Toupet, G. Dazinger, K. Kirchner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1312-1324.
- [71] G. C. Tsui, K. Villeneuve, E. Carlson, W. Tam, *Organometallics* **2014**, *33*, 3847-3856.
- [72] P. Liu, W. Tam, J. D. Goddard, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 7659-7666.
- [73] A. H. Hoveyda, P. J. Lombardi, R. V. O'Brien, A. R. Zhugralin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8378-8379.
- [74] B. Schmidt, L. Staude, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9237-9240.
- [75] H. Singer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 849-853.
- [76] a) G. C. Conole, M. Green, M. McPartlin, C. Reeve, C. M. Woolhouse, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 1310-1313; b) C. P. Casey, J. T. Brady, T. M. Boller, F. Weinhold, R. K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12500-12511.
- [77] S. Ding, L.-J. Song, L. W. Chung, X. Zhang, J. Sun, Y.-D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13835-13842.
- [78] a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638; b) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4992-4998; c) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Org.*

- Chem.* **1979**, *44*, 1613-1618; d) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508-524.
- [79] a) L. S. Liebeskind, R. W. Fengl, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5359-5364; b) G. D. Allred, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2748-2749.
- [80] R. M. Wilson, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8329-8351.
- [81] S. Ziegler, V. Pries, C. Hedberg, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2744-2792.
- [82] a) S. C. Alley, N. M. Okeley, P. D. Senter, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 529-537; b) E. L. Sievers, P. D. Senter, *Annu. Rev. Med.* **2013**, *64*, 15-29.
- [83] M. Bénèche, T. Skrydstrup, F. Khuong-Huu, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7535-7538.
- [84] a) P. Dimopoulos, A. Athlan, S. Manaviazar, K. J. Hale, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5373-5376; b) S. Manaviazar, K. J. Hale, A. LeFranc, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2080-2084; c) N. A. Morra, B. L. Pagenkopf, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 572-575; d) K. J. Hale, M. Grabski, S. Manaviazar, M. Maczka, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1164-1167; e) K. J. Hale, M. Maczka, A. Kaur, S. Manaviazar, M. Ostovar, M. Grabski, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1168-1171.
- [85] T. Hosoya, K. Sumi, H. Doi, M. Wakao, M. Suzuki, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 410-415.
- [86] A. Fürstner, J.-A. Funel, M. Tremblay, L. C. Bouchez, C. Nevado, M. Waser, J. Ackerstaff, C. C. Stimson, *Chem. Comm.* **2008**, 2873-2875.
- [87] V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wang, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5905-5911.
- [88] J. Srogl, G. D. Allred, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12376-12377.
- [89] S. P. H. Mee, V. Lee, J. E. Baldwin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1132-1136.
- [90] H.-J. Schiewe, A. Zeeck, *J. Antibiot.* **1999**, *52*, 635-642.
- [91] a) A. Schneider, J. Späth, S. Breiding-Mack, A. Zeeck, S. Grabley, R. Thiericke, *J. Antibiot.* **1996**, *49*, 438-446; b) K. Burkhardt, H.-P. Fiedler, S. Grabley, R. Thiericke, A. Zeeck, *J. Antibiot.* **1996**, *49*, 432-437; c) N. Miyairi, M. Takashima, K. Shimizu, H. Sakai, *J. Antibiot. Ser. A* **1966**, *19*, 56-62; d) R. C. Thomas, C. G. Chidester, *J. Antibiot.* **1982**, *35*, 1658-1664; e) A. Furusaki, T. Matsumoto, K. Harada, M. Suzuki, K. Kinoshita, M. Hayashi, K. Nakatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3042-3046; f) A. Taddei, A. Zeeck, *J. Antibiot.* **1997**, *50*, 526-528; g) K. Harada,

- F. Nishida, H. Tagaki, M. Suzuki, T. Iwashita, *J. Antibiot.* **1984**, *37*, 1187-1196; h) L. Slechta, J. Cialdella, H. Hoeksema, *J. Antibiot.* **1978**, *31*, 319-323; i) T. Furumai, N. Nagahama, T. Okuda, *J. Antibiot.* **1968**, *21*, 85-90; j) N. Nagahama, M. Suzuki, S. Awataguchi, T. Okuda, *J. Antibiot. Ser. A* **1967**, *20*, 261-266.
- [92] N. Koyama, M. Yotsumoto, H. Onaka, H. Tomoda, *J. Antibiot.* **2013**, *66*, 303-304.
- [93] D. Tanner, P. Somfai, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4395-4406.
- [94] T. Takahashi, H. Watanabe, T. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9219-9222.
- [95] a) L. F. Tietze, L. Völkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 901-902; b) G. Li, X. Yang, H. Zhai, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1356-1359; c) G. V. Reddy, R. S. C. Kumar, B. Siva, K. S. Babu, J. M. Rao, *Synlett* **2012**, *23*, 2677-2681.
- [96] a) J. Ramírez-Fernández, I. G. Collado, R. Hernández-Galán, *Synlett* **2008**, 339-342; b) B. M. Trost, G. Dong, J. A. Vance, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6265-6277.
- [97] G. Rosini, E. Marotta, A. Raimondi, P. Righi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 123-138.
- [98] J. Wu, J. S. Panek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6165-6168.
- [99] D. J. Schauer, P. Helquist, *Synthesis* **2006**, *2006*, 3654-3660.
- [100] J. Preindl, Dissertation, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung/TU-Dortmund **2016**.
- [101] a) P. A. Bartlett, D. P. Richardson, J. Myerson, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2317-2327; b) A. G. M. Barrett, R. A. E. Carr, S. V. Attwood, G. Richardson, N. D. A. Walshe, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4840-4856.
- [102] H. Sommer, Dissertation, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung/TU-Dortmund **2016**.
- [103] A. C. Regan, in *Comprehensive Functional Group Transformations, Vol. 1* (Eds.: A. R. Rees, O. Katritzky, C. W. Meth-Cohn), Elsevier Science, Oxford, **1995**, pp. 501-551.
- [104] a) T. Takeda, F. Kanamori, H. Matsusita, T. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6563-6566; b) D. Madec, J.-P. Férézou, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 92-104.
- [105] H. Sommer, A. Fürstner, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3210-3213.
- [106] a) A. H. Hoveyda, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5079-5080; b) A. H. Hoveyda, Z. Xu, J. P. Morken, A. F. Houry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8950-8952; c) M. T. Didiuk, C. W. Johannes, J. P. Morken, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7097-7104; d) I. Marek, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 535-544; e) E.-i.

- Negishi, S. Huo, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 151-157; f) E.-i. Negishi, Z. Tan, B. Liang, T. Novak, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5782-5787.
- [107] a) E. W. Werner, T.-S. Mei, A. J. Burckle, M. S. Sigman, *Science* **2012**, *338*, 1455-1458; b) T.-S. Mei, E. W. Werner, A. J. Burckle, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6830-6833; c) C. C. Oliveira, R. A. Angnes, C. R. D. Correia, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4373-4385; d) T.-S. Mei, H. H. Patel, M. S. Sigman, *Nature* **2014**, *508*, 340-344; e) H. H. Patel, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3462-3465.
- [108] a) J. Montgomery, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3890-3908; b) S. E. Gibson, N. Mainolfi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3022-3037; c) M. Jeganmohan, C.-H. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10876-10886; d) H. A. Reichard, G. C. Micalizio, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 573-589.
- [109] B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 714-715.
- [110] H. A. Reichard, G. C. Micalizio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1440-1443.
- [111] a) B. M. Trost, J. A. Martinez, R. J. Kulawiec, A. F. Indolese, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10402-10403; b) B. M. Trost, A. F. Indolese, T. J. J. Mueller, B. Treptow, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 615-623; c) S. Dérien, D. Jan, P. H. Dixneuf, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5511-5524; d) S. Dérien, L. Ropartz, J. Le Paih, P. H. Dixneuf, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3524-3531; e) B. M. Trost, D. F. Toste, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7739-7743; f) B. M. Trost, M. Machacek, M. J. Schnaderbeck, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1761-1764; g) B. M. Trost, J.-P. Surivet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1468-1471; h) B. M. Trost, J.-P. Surivet, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2897-2898; i) B. M. Trost, H. C. Shen, A. B. Pinkerton, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2341-2349; j) B. M. Trost, J. J. Cregg, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 620-623.
- [112] a) S. Murugesan, F. Jiang, M. Achard, C. Bruneau, S. Derien, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 6589-6591; b) I. Labed, A. Labed, Y. Sun, F. Jiang, M. Achard, S. Derien, Z. Kabouche, C. Bruneau, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1650-1657.
- [113] K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8738-8739.
- [114] M. Ojika, J. Qi, Y. Kito, Y. Sakagami, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 1763-1765.
- [115] B. M. Trost, J.-P. Surivet, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15592-15602.
- [116] A. B. Flynn, W. W. Ogilvie, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4698-4745.

- [117] a) D. C. Brown, S. A. Nichols, A. B. Gilpin, D. W. Thompson, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3457-3461; b) M. Takimoto, S. Usami, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18266-18268.
- [118] a) K. Okada, K. Oshima, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6076-6077; b) D. Zhang, J. M. Ready, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15050-15051.
- [119] M. Hojo, Y. Murakami, H. Aihara, R. Sakuragi, Y. Baba, A. Hosomi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 621-623.
- [120] R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 789-805.
- [121] M. Y. Darensbourg, W. F. Liaw, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8051-8052.
- [122] A. Albinati, F. Lianza, M. Pasquali, M. Sommovigo, P. Leoni, P. S. Pregosin, H. Ruediger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4690-4692.
- [123] a) B. C. Fullmer, H. Fan, M. Pink, J. C. Huffman, N. P. Tsvetkov, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2571-2582; b) P. Gualco, A. Amgoune, K. Miqueu, S. Ladeira, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4257-4259.
- [124] S. Dérien, H. Klein, C. Bruneau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12112-12115.
- [125] S. M. Rummelt, J. Preindl, H. Sommer, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6241-6245.
- [126] B. M. Trost, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2027-2036.
- [127] a) B. M. Trost, A. Breder, B. M. O'Keefe, M. Rao, A. W. Franz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4766-4769; b) B. M. Trost, M. C. Ryan, M. Rao, T. Z. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17422-17425.
- [128] a) F. Cambeiro, S. López, J. A. Varela, C. Saá, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 723-727; b) F. Cambeiro, S. López, J. A. Varela, C. Saá, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5959-5963.
- [129] a) M. Austeri, D. Rix, W. Zeghida, J. Lacour, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1394-1397; b) C. Tortoreto, T. Achard, W. Zeghida, M. Austeri, L. Guénée, J. Lacour, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5847-5851; c) L. Xia, Y. R. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2361-2374; d) C. Tortoreto, T. Achard, L. Egger, L. Guénée, J. Lacour, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 240-243.

9. Experimentalteil

9.1. Allgemeine Hinweise

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasapparaturen unter Argon Atmosphäre mit Hilfe von Standard *Schlenk*-Techniken durchgeführt.

9.1.1. Chromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Fertigfolien der Firma Machery-Nagel (40x80 mm, Polygram® SIL >G/UV₂₅₄ oder 40x80 mm, Polygram® ALOX N/UV₂₅₄) verwendet.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Merck (Typ 9385, 230-400 mesh, 40–63 µm Korngröße) als stationäre Phase verwendet. Als mobile Phase wurden die angegebenen Lösungsmittelmischungen verwendet.

9.1.2. Analytische Messmethoden

9.1.2.1. NMR-Spektroskopie

Die Messung und Auswertung der NMR-Spektren wurden zum Teil von der Abteilung „Magnetische Resonanzspektroskopie“ des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung unter Leitung von Dr. Christophe Farès durchgeführt.

NMR-Spektren wurden in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln und, falls nicht anders beschrieben, bei Raumtemperatur aufgenommen. Dazu standen folgende NMR-Geräte der Firma Bruker zur Verfügung: DPX 300, AMX 300, AV 400, AV 500, AVIII 600.

Die chemischen Verschiebungen (δ) der ¹³C- und ¹H-Spektren sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan und die Kopplungskonstanten (J) Hz angegeben. Als Referenz dienten folgende Signale des eingesetzten deuterierten Lösungsmittels: CDCl₃: $\delta_C = 77.16$ ppm; verbleibendes CHCl₃ in CDCl₃: $\delta_H = 7.26$ ppm; CD₂Cl₂: $\delta_C = 54.0$ ppm; verbleibendes CHDCl₂ in CD₂Cl₂: $\delta_H = 5.32$ ppm; THF-d₈: $\delta_C = 67.57$ ppm, 25.37 ppm; verbleibendes THF-d₇ in THF-d₈: $\delta_H = 3.58$ ppm, 1.73 ppm.

Die chemischen Verschiebungen (δ) der ^{119}Sn -Spektren sind in ppm relativ zu Me_4Sn als externem Standard angegeben. Zur Übersichtlichkeit wurden die Sn–H Kopplungskonstanten für die Analyse der Signalmultiplizität der alkenylischen Protonen nicht beachtet, dafür in der Klammer hinter dem jeweiligen Proton gemittelt über $^{117/119}\text{Sn}$ angegeben.

Die Signalmultiplizitäten wurden durch folgende Abkürzungen beschrieben: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, pent: Quintett, sept: Septett, m: Multipllett, bs: breites Singulett.

Zuordnungen von Protonen und Kohlenstoffen und, wenn nötig, die Doppelbindungsgeometrien wurden durch NOESY-, HSQC-, und HMBC-Experimente bestimmt. Die Doppelbindungsgeometrie der Alkenylstannane wurde anhand der Sn–H Kopplungskonstanten der alkenylischen Protonen ermittelt.^[1]

9.1.2.2. Infrarot-Spektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem „Alpha Platinum ATR“-Gerät der Firma Bruker aufgenommen.

9.1.2.3. Massenspektrometrie

Die Messung und Auswertung der Massen-Spektren wurden von der Abteilung „Massenspektroskopie“ des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung unter Leitung von Prof. Dr. Wolfgang Schrader durchgeführt.

Dazu wurden folgende Geräte verwendet: MS (EI): MAT 8200 (Finnigan), ESI-MS: ESQ 3000 (Bruker). Für hochaufgelöste Massenspektren wurden folgende Geräte verwendet: EI: MAT 95 (Finnigan), ESI: APEX III FT-MS (Bruker).

9.1.2.4. Polarimetrie

Die Drehwerte wurden mit einem „343 Plus“-Polarimeter der Firma Perkin Elmer aufgenommen und wurden als spezifische Drehwerte bei angegebener Konzentration (c in 10mg/mL) und Temperatur (in °C) im angegebenen Lösungsmittel dokumentiert.

9.1.2.5. Kristallstrukturanalyse

Die Messung und Auswertung der Kristallstrukturen wurden von der Abteilung „Chemische Kristallographie und Elektronen Mikroskopie“ des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung unter Leitung von Prof. Dr. Christian W. Lehmann durchgeführt.

Dazu wurden folgende Geräte verwendet: Nonius KappaCCD Diffraktometer, Bruker-AXS Smart APEX-II Diffraktometer

9.1.3. Reagenzien und Lösungsmittel

Die folgenden organischen Lösungsmittel und Basen wurden nach Trocknung über den angegebenen Reagenzien destilliert und unter Argon gelagert: THF, Et₂O (Mg-Anthracen); DBU, TMEDA (CaH₂); Pentan, Toluol, (Na/K). DMF, DMSO, Pyridin, 1,4-Dioxan, Acetonitril und Triethylamin wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. CH₂Cl₂ und DCE wurden entweder über CaH₂ destilliert oder über Molekularsieb (3 Å) getrocknet und durch drei Einfrieren/Evakuieren/Auftauen-Zyklen entgast (*Bemerkung*: Einige Chargen kommerziellen Dichlormethans bildeten mit $[\{Cp^*RuCl\}_4]$ eine dunkelgrüne Lösung und konnten mit diesem Prä-Katalysator nicht verwendet werden).

Kommerziell erhältliche Reagenzien wurden, falls nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Kommerziell erhältliches Bu₃SnH ist durch 0.05% 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol stabilisiert, das für keine der hier beschriebenen Reaktionen entfernt wurde. Molekularsieb wurde unter Hochvakuum bei 120 °C für 24 h getrocknet und unter Argon Atmosphäre gelagert. Crotylalkohol wurde von Sigma Aldrich gekauft und wies ein *E/Z*-Verhältnis von ca. 20/1 auf. $[\{CpRu(CH_3CN)_3\}PF_6]$ (**27**) wurde von

Fisher Scientific GMBH und [Cp*Ru(cod)Cl] (**14**) von Strem gekauft und unter Argon Atmosphäre gelagert.

Von Gruppenmitgliedern hergestellte Verbindungen:

N-(Hex-3-in-2-yl)-4-methylbenzolsulfonamid, 2-(Dec-1-in-1-yl)-1*H*-indole, *N*-(Pent-3-in-1-yl)acetamid, (2*E*,4*E*)-Hexa-2,4-dien-1-yl 6-hydroxydodec-7-inoat (K. Radkowski); 4-(Trimethylsilyl)but-3-in-1-yl 4-methoxybenzoat (Dr. R. Lhermet); 1-(Prop-1-in-1-yl)-4-(Trifluoromethyl)benzol (Dr. J. Heppekausen); 7-Hydroxyoxazyklododec-8-in-2-one (Dr. H. Sommer); Hex-4-in-carbonsäure (Dr. O. Larionov); (*E*)-Non-4-en-2-in-1-ol (K. Masuda); Hexadeca-2,14-diin-4-ol (Dr. E. K. Heilmann); 1-(5-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)pent-1-in-1-yl)zyklopropan-1-ol (D. J. Tindal)^[2]; Alle symmetrischen Alkine wurden entweder von Gruppenmitgliedern (Dr. S. Schaubach, Dr. R. Lhermet, Dr. J. Heppekausen, Dr. E. K. Heilmann) oder nach Literaturvorschrift^[3] hergestellt.

Nach Literaturvorschrift hergestellte Verbindungen:

2-Methylnon-4-in-3-ol^[4], Undec-6-in-5-ol^[5], 5-Methylhex-3-in-2-ol^[6], 2-(Hex-1-in-1-yl)zyklopentan-1-ol^[7], 3-Methylnon-4-in-2-ol^[8], *N*-Allyl-*N*-(4-hydroxypent-2-in-1-yl)-4-methylbenzolsulfonamid^[9], 4-Methyl-*N*-(2-methylallyl)-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid^[10], (*E*)-*N*-(But-2-en-1-yl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid^[11], 2-(Dec-3-in-1-yloxy)tetrahydro-2*H*-pyran^[12], *tert*-Butyl(dec-3-in-1-yloxy)dimethylsilan^[12], 1-(3,3-Dimethylbut-1-in-1-yl)zyklohexan-1-ol^[13], *N*-(2,2-Dimethoxyethyl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid^[14].

Nach Literaturvorschrift hergestellte Ruthenium-Komplexe:

[{Cp*Ru(CH₃CN)₃}PF₆] (**6**),^[15] [{Cp*RuCl₂}_n] (**30**),^[16] [{Cp*RuCl₄}] (**31**),^[17] [{Cp*Ru}]₄ (**270**),^[18] [{Cp*Ru(OMe)}₂] (**33**),^[19] [{Cp*Ru(OH)}₄] (**32**),^[20] [{Cp[^]RuCl]₂] (**37**),^[21] [{C₅Me₄tBu}Ru(CH₃CN)₃}PF₆] (**34**),^[22] [{C₅Me₄tBu}RuCl]_n] (**35**),^[22] [{C₅Me₄CF₃}RuCl]_n]

(36)^[23] [Cp*Ru(CN)(cod)],^[24] [Cp*Ru(CO)(MeCN)₂]PF₆^[25] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt und unter Argon Atmosphäre gelagert.

9.2. Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrometallierungen von Alkinen

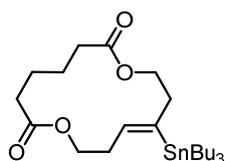
Allgemeine Arbeitsvorschrift A: Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrostannierung interner Alkine

Tributylzinnhydrid (1.1 Äquiv) wurde tropfenweise über 5 min zu einer gerührten Lösung eines [Cp*Ru]-Komplexes (5 mol%) und eines Alkins (1.0 Äquiv) in CH₂Cl₂ (0.2 M) bei Raumtemperatur unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15 minütigem Rühren der resultierenden Mischung wurden alle flüchtigen Komponenten unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc-Mischung) gereinigt, um das jeweilige Alkenylstannan zu erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift B: Ruthenium-katalysierte Hydrostannierung terminaler Alkine

Eine Lösung von Tributylzinnhydrid (1.1 Äquiv) und eines Alkins (1.0 Äquiv) in CH₂Cl₂ (0.4 M) wurde tropfenweise über 10 min zu einer gerührten Lösung aus [{Cp*Ru(CH₃CN)₃}PF₆] (5 mol%) in CH₂Cl₂ (0.4 M bezogen auf das Alkin) bei Raumtemperatur unter Argon Atmosphäre gegeben. Nach 15-minütigem Rühren der resultierenden Mischung wurden alle flüchtigen Komponenten unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc-Mischung) gereinigt, um das jeweilige Alkenylstannan zu erhalten.

Alkenylstannan 15 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit

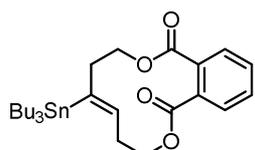


[{Cp*Ru(CH₃CN)₃}PF₆] (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 10/1) als farbloses Öl erhalten (50.1 mg, 0.10 mmol, 97%, *Z/E*: 86/14). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.01 (tt, *J* = 6.6, 1.3, *J*_{Sn-H} = 124.5 Hz, 1H), 4.20 – 4.04 (m, 4H), 2.61 – 2.44 (m, 2H), 2.43 – 2.36 (m, 2H), 2.36 – 2.27 (m, 4H), 1.71 – 1.56 (m, 4H), 1.56 – 1.38 (m, 6H), 1.39 – 1.24 (m, 6H), 1.07 – 0.78 (m, 6H), 0.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H); ¹³C NMR (101 MHz,

CDCl₃): δ = 6.01 (tt, *J* = 6.6, 1.3, *J*_{Sn-H} = 124.5 Hz, 1H), 4.20 – 4.04 (m, 4H), 2.61 – 2.44 (m, 2H), 2.43 – 2.36 (m, 2H), 2.36 – 2.27 (m, 4H), 1.71 – 1.56 (m, 4H), 1.56 – 1.38 (m, 6H), 1.39 – 1.24 (m, 6H), 1.07 – 0.78 (m, 6H), 0.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H); ¹³C NMR (101 MHz,

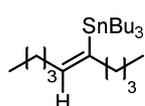
CDCl₃): δ = 173.4, 173.2, 142.5, 140.0, 63.9, 63.4, 39.8, 35.2, 33.8, 29.3, 27.6, 24.9, 24.5, 13.8, 10.3; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -53.1; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2954, 2923, 2871, 2853, 1731, 1458, 1378, 1338, 1266, 1144, 1068, 1047; **ESI-MS** berechnet für C₂₄H₄₄O₄SnNa (M+Na⁺) 539.21531; gefunden 539.21566.

Alkenylstannan 38 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit



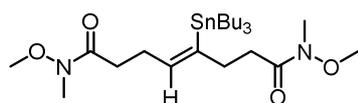
[[Cp*Ru(CH₃CN)₃]PF₆] (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 10/1) als farbloses Öl erhalten (52.1 mg, 0.10 mmol, 97%, Z/E: 95/5). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 – 7.73 (m, 1H), 7.60 – 7.51 (m, 1H), 7.55 – 7.44 (m, 2H), 6.16 (t, J = 7.3, J_{Sn-H} = 127.1 Hz, 1H), 4.47 (t, J = 5.8 Hz, 2H), 4.34 (t, J = 5.9 Hz, 2H), 2.74 – 2.52 (m, 2H), 2.43 (dt, J = 7.1, 5.6 Hz, 2H), 1.52 – 1.32 (m, 6H), 1.26 – 1.16 (m, 6H), 0.99 – 0.81 (m, 6H), 0.80 (t, J = 7.3 Hz, 9H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 168.4, 167.5, 141.4, 139.8, 133.8, 131.9, 131.1, 130.5, 129.5, 128.3, 64.2, 64.1, 38.5, 34.6, 29.2, 27.5, 13.7, 10.4; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -52.6; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2954, 2922, 2870, 2851, 1730, 1462, 1376, 1282, 1128, 1072, 1039, 1017; **ESI-MS** berechnet für C₂₆H₄₀O₄SnNa (M+Na⁺) 559.184012; gefunden 559.184180.

Alkenylstannan 39 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit



[[Cp*Ru(CH₃CN)₃]PF₆] (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan) als farbloses Öl erhalten (1.42 g, 3.3 mmol, 94%, Z/E: >99/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.98 (tt, J = 7.1, 1.2, J_{Sn-H} = 137.4 Hz, 1H), 2.25 – 2.05 (m, 2H), 2.03 – 1.91 (m, 2H), 1.59 – 1.39 (m, 6H), 1.39 – 1.22 (m, 14H), 1.00 – 0.80 (m, 21H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 143.4, 140.8, 40.6, 34.9, 33.1, 32.8, 29.4, 27.6, 22.7, 22.4, 14.3, 14.2, 13.8, 10.4; **¹¹⁹Sn NMR** (186 MHz, CDCl₃) δ = -53.3; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2922, 2872, 2854, 1463, 1377, 1071; **EI-MS** berechnet für C₁₈H₃₇Sn (M-(C₄H₉)⁺) 373; gefunden 373.

Alkenylstannan 40 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit

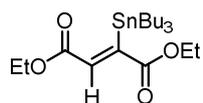


[[Cp**Ru*(CH₃CN)₃]PF₆] (5 mol%) als Katalysator dargestellt

und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 1/1) als

farbloses Öl erhalten (48.2 mg, 0.09 mmol, 88%, *Z/E*: 99/1). **¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.07 (t, *J* = 7.1, *J*_{Sn-H} = 128.4 Hz, 1H), 3.67 (s, 6H), 3.17 (s, 3H), 3.16 (s, 3H), 2.54 – 2.36 (m, 6H), 2.30 (dt, *J* = 9.4, 7.2 Hz, 2H), 1.57 – 1.39 (m, 6H), 1.37 – 1.25 (m, 6H), 1.01 – 0.86 (m, 6H), 0.87 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H); **¹³C NMR** (126 MHz, CDCl₃): δ = 174.2, 173.9, 143.5, 139.7, 61.3, 61.3, 33.1, 32.5, 32.3, 29.9, 29.4, 27.5, 13.8, 10.3; **¹¹⁹Sn NMR** (186 MHz, CDCl₃) δ = -51.0; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2924, 2871, 2853, 1665, 1462, 1413, 1380, 1176, 1115, 1073, 992; **ESI-MS** berechnet für C₂₄H₄₈N₂O₄SnNa (M+Na⁺) 571.25276; gefunden 571.25288.

Alkenylstannan 41 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit

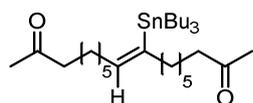


[[Cp**Ru*(CH₃CN)₃]PF₆] (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach

Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 1/0 → 30/1) als gelbliches Öl

erhalten (63.8 mg, 0.14 mmol, 69%, *Z/E*: >99/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.82 (s, *J*_{Sn-H} = 81.8 Hz, 1H), 4.22 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.20 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.58 – 1.37 (m, 6H), 1.37 – 1.24 (m, 12H), 1.14 – 0.94 (m, 6H), 0.88 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 172.5, 167.4, 161.7, 134.8, 61.19, 61.15, 29.1, 27.4, 14.43, 14.36, 13.8, 12.1; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -37.0; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2956, 2921, 2872, 2853, 1709, 1463, 1367, 1313, 1193, 1036; **ESI-MS** berechnet für C₂₀H₃₈O₄SnNa (M+Na⁺) 485.16836; gefunden 485.16858.

Alkenylstannan 42 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit

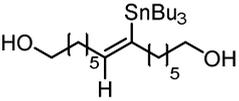


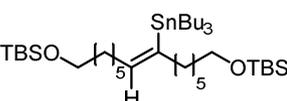
[[Cp**Ru*(CH₃CN)₃]PF₆] (5 mol%) als Katalysator dargestellt und

nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 5/1) als farbloses Öl

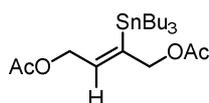
erhalten (53.3 mg, 0.09 mmol, 94%, *Z/E*: 99/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.94 (tt, *J* = 7.1, 1.3, *J*_{Sn-H} = 136.3 Hz, 1H), 2.40 (td, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 4H), 2.18 – 2.03 (m, 2H), 2.12 (s, 6H), 1.99 – 1.91 (m, 2H), 1.61 – 1.51 (m, 4H), 1.50 – 1.41 (m, 6H), 1.37 – 1.21 (m, 18H), 0.95 – 0.79 (m, 15H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 209.4, 209.3, 143.5, 140.7, 44.0, 43.9, 40.8, 35.1, 30.7, 30.3, 29.97, 29.95, 29.41, 29.39, 29.36, 29.25, 29.1, 27.6, 24.1, 24.0,

13.8, 10.4; ^{119}Sn NMR (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -53.9$; IR (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2953, 2923, 2870, 2852, 1717, 1458, 1417, 1357, 1161, 1071$; ESI-MS berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{59}\text{O}_2\text{Sn}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 571.35364; gefunden 571.35409.

Alkenylstannan 43 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1) als farbloses Öl erhalten (39.4 mg, 0.08 mmol, 76%, Z/E : >99/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.96$ (tt, $J = 7.0, 1.2, J_{\text{Sn-H}} = 136.3$ Hz, 1H), 3.63 (tdd, $J = 6.6, 4.6, 1.8$ Hz, 4H), 2.24 – 2.05 (m, 2H), 2.03 – 1.90 (m, 2H), 1.63 – 1.53 (m, 4H), 1.53 – 1.40 (m, 6H), 1.40 – 1.23 (m, 20H), 0.97 – 0.79 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.5, 140.8, 63.22, 63.16, 40.7, 35.1, 33.0, 32.9, 30.7, 30.5, 29.43, 29.39, 29.1, 27.6, 25.9, 25.8, 13.8, 10.4$; ^{119}Sn NMR (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -53.5$; IR (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3318, 2953, 2923, 2870, 2852, 1461, 1376, 1071, 1055$; ESI-MS berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OSn}$ ($\text{M}-\text{H}^-$) 517.30724; gefunden 517.30758.

Alkenylstannan 44 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 30/1) als farbloses Öl erhalten (66.3 mg, 0.09 mmol, 89%, Z/E : 99/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.97$ (tt, $J = 7.1, 1.2, J_{\text{Sn-H}} = 137.0$ Hz, 1H), 3.60 (td, $J = 6.6, 1.3$ Hz, 4H), 2.26 – 2.03 (m, 2H), 1.96 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.61 – 1.40 (m, 10H), 1.40 – 1.21 (m, 18H), 1.03 – 0.77 (m, 33H), 0.05 (s, 12H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.5, 140.7, 63.5, 63.4, 40.9, 35.2, 33.11, 33.06, 30.9, 30.6, 29.5, 29.4, 29.2, 27.6, 26.2, 26.0, 25.9, 18.5, 13.9, 10.4, -5.1$; ^{119}Sn NMR (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -53.4$; IR (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2954, 2926, 2855, 1462, 1387, 1361, 1253, 1099, 1005$; ESI-MS berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{82}\text{O}_2\text{Si}_2\text{SnNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 769.47669; gefunden 769.47757.

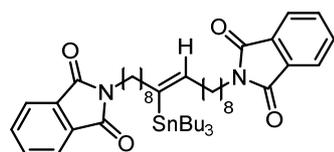
Alkenylstannan 45 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit



[[Cp*Ru(CH₃CN)₃]PF₆] (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als farbloses Öl erhalten

(73.8 mg, 0.16 mmol, 80%, *Z/E*: 99/1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.39 (tt, *J* = 6.9, 1.6, *J*_{Sn-H} = 106.9 Hz, 1H), 4.74 – 4.63 (m, 2H), 4.56 – 4.47 (m, 2H), 2.07 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.57 – 1.39 (m, 6H), 1.38 – 1.25 (m, 6H), 1.03 – 0.93 (m, 6H), 0.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 170.8, 170.6, 145.6, 135.6, 71.1, 65.7, 29.1, 27.4, 21.10, 21.08, 13.8, 10.6; ¹¹⁹Sn NMR (112 MHz, CDCl₃) δ = -48.5; IR (Film/cm⁻¹): ν̄ = 2956, 2925, 2872, 2853, 1740, 1459, 1376, 1217, 1077, 1021; ESI-MS berechnet für C₂₀H₃₈O₄SnNa (M+Na⁺) 485.16836; gefunden 485.16855.

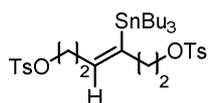
Alkenylstannan 46 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit



[[Cp*Ru(CH₃CN)₃]PF₆] (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 5/1) als farbloses Öl erhalten (81.2 mg, 0.10 mmol, 98%, *Z/E*: >99/1).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 – 7.78 (m, 4H), 7.75 – 7.65 (m, 4H), 5.95 (tt, *J* = 7.1, 1.2, *J*_{Sn-H} = 137.1 Hz, 1H), 3.67 (dd, *J* = 8.0, 6.7 Hz, 4H), 2.20 – 2.00 (m, 2H), 1.98 – 1.88 (m, 2H), 1.72 – 1.60 (m, 4H), 1.54 – 1.38 (m, 6H), 1.37 – 1.18 (m, 26H), 0.96 – 0.78 (m, 6H), 0.87 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 168.6, 143.5, 140.7, 133.9, 132.4, 123.3, 40.8, 38.3, 38.2, 35.2, 30.8, 30.5, 29.7, 29.59, 29.58, 29.42, 29.36, 29.3, 28.8, 27.6, 27.07, 27.05, 13.8, 10.4; ¹¹⁹Sn NMR (112 MHz, CDCl₃) δ = -53.5; IR (Film/cm⁻¹): ν̄ = 2922, 2852, 1773, 1709, 1465, 1436, 1394, 1367, 1188, 1060; ESI-MS berechnet für C₄₆H₆₈N₂O₄SnNa (M+Na⁺) 855.40926; gefunden 855.40912.

Alkenylstannan 47 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit

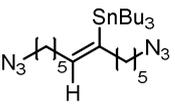


[[Cp*Ru(CH₃CN)₃]PF₆] (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 5/1) als farbloses Öl erhalten

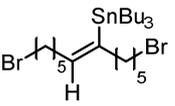
(69.6 mg, 0.10 mmol, 98%, *Z/E*: 99/1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.77 (dq, *J* = 8.5, 2.1 Hz, 4H), 7.39 – 7.31 (m, 4H), 5.85 (tt, *J* = 7.1, 1.3, *J*_{Sn-H} = 118.0 Hz, 1H), 3.95 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 3.88 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.52 – 2.38 (m, 8H), 2.32 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.45 – 1.31 (m, 6H), 1.32 – 1.19 (m, 6H), 0.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H), 0.84 – 0.79 (m, 6H); ¹³C NMR (101

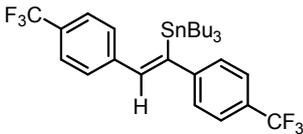
MHz, CDCl₃): δ = 145.0, 144.9, 142.2, 137.8, 133.3, 133.2, 130.01, 129.99, 128.1, 128.0, 69.9, 69.6, 39.3, 34.5, 29.2, 27.4, 21.8, 13.8, 10.3; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -49.5; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2924, 2871, 2853, 1598, 1463, 1360, 1188, 1174, 1097; **ESI-MS** berechnet für C₃₂H₅₀O₆S₂SnNa (M+Na⁺) 737.19623; gefunden 737.19663.

Alkenylstannan 48 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit

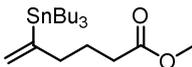
 **[{Cp**Ru*(CH₃CN)₃}PF₆]** (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 50/1) als gelbliches Öl erhalten (30.2 mg, 0.06 mmol, 56%, *Z/E*: 98/2). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.97 (tt, *J* = 7.1, 1.3, *J*_{Sn-H} = 134.3 Hz, 1H), 3.31 – 3.22 (m, 4H), 2.27 – 2.05 (m, 2H), 2.05 – 1.91 (m, 2H), 1.67 – 1.54 (m, 4H), 1.53 – 1.42 (m, 6H), 1.42 – 1.36 (m, 4H), 1.36 – 1.25 (m, 10H), 0.99 – 0.80 (m, 15H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃) δ = 143.6, 140.6, 51.64, 51.57, 40.6, 34.9, 30.2, 30.0, 29.4, 29.0, 28.9, 27.6, 26.7, 26.4, 13.8, 10.4; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -53.1; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2954, 2925, 2870, 2854, 2090, 1457, 1347, 1256, 1072; **EI-MS** berechnet für C₂₀H₃₉N₆Sn (M-(C₄H₉)⁺) 483; gefunden 483.

Alkenylstannan 49 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit

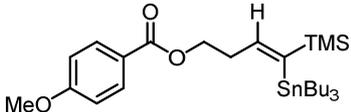
 **[{Cp**Ru*(CH₃CN)₃}PF₆]** (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan) als farbloses Öl erhalten (49.1 mg, 0.08 mmol, 80%, *Z/E*: 97/3). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.97 (tt, *J* = 7.2, 1.2, *J*_{Sn-H} = 134.3 Hz, 1H), 3.40 (td, *J* = 6.8, 3.3 Hz, 4H), 2.26 – 2.06 (m, 2H), 2.04 – 1.93 (m, 2H), 1.93 – 1.78 (m, 4H), 1.57 – 1.37 (m, 12H), 1.37 – 1.25 (m, 8H), 0.99 – 0.80 (m, 15H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 143.6, 140.6, 40.6, 34.9, 34.1, 33.9, 33.0, 32.9, 29.9, 29.6, 29.4, 28.2, 27.9, 27.6, 13.7, 10.5; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -53.2; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2924, 2870, 2853, 1459, 1264, 1071; **EI-MS** berechnet für C₂₀H₃₉Br₂Sn (M-(C₄H₉)⁺) 557; gefunden 557.

Alkenylstannan 53 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 10/1) als gelbliches Öl erhalten (120.0 mg, 0.20 mmol, 99%, *Z/E*: 98/2).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.65 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.48 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.43 (s, 1H), 7.29 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 1.40 – 1.22 (m, 6H), 1.21 – 1.10 (m, 6H), 0.78 (t, J = 7.3 Hz, 9H), 0.82 – 0.63 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 152.9, 152.4, 145.0, 143.5, 128.8, 127.6, 125.83, 125.79, 125.76, 125.72, 125.69, 125.65, 29.4, 27.8, 13.8, 12.3; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) δ = -43.5; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2957, 2925, 2873, 2854, 1612, 1319, 1163, 1123, 1105, 1065, 1016; **EI-MS** berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{Sn}$ ($\text{M}-(\text{C}_4\text{H}_9)^+$) 549; gefunden 549.

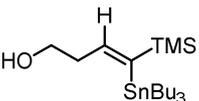
Alkenylstannan 58 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B mit  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als farbloses Öl erhalten (60.5 mg, 0.15 mmol, 97%, *C2/C1*: 97/3).

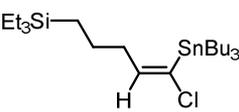
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 5.67 (dt, J = 2.8, 1.5, $J_{\text{Sn-H}}$ = 137.6 Hz, 1H), 5.14 (dt, J = 2.3, 1.0, $J_{\text{Sn-H}}$ = 62.9 Hz, 1H), 3.66 (s, 3H), 2.37 – 2.20 (m, 4H), 1.77 – 1.66 (m, 2H), 1.58 – 1.38 (m, 6H), 1.36 – 1.25 (m, 6H), 1.00 – 0.78 (m, 15H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 174.1, 154.4, 125.9, 51.6, 40.6, 33.6, 29.3, 27.5, 24.7, 13.8, 9.7; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) δ = -45.2; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2925, 2872, 2852, 1742, 1457, 1436, 1376, 1245, 1222, 1193, 1170, 1072; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{O}_2\text{Sn}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 419.19713; gefunden 419.19730.

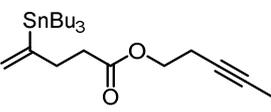
Alkenylstannan 54 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 10/1) als farbloses Öl erhalten (111.7 mg, 0.20 mmol, 98%, *Z/E*: >99/1, *C1/C2*: 98/2).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.05 – 7.95 (m, 2H), 6.95 – 6.88 (m, 2H), 6.78 (t, J = 6.4, $J_{\text{Sn-H}}$ = 169.6 Hz, 1H), 4.37 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.65 – 2.52 (m, 2H), 1.57 – 1.38 (m, 6H), 1.38 – 1.25 (m, 6H), 1.06 – 0.92 (m, 6H), 0.88 (t, J = 7.3 Hz, 9H), 0.06 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ = 166.4, 163.5, 150.3, 147.4, 131.7, 123.0,

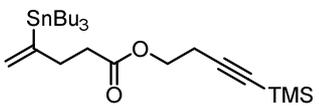
113.7, 63.9, 55.6, 38.5, 29.4, 27.5, 13.8, 11.4, -0.1; ^{119}Sn NMR (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -53.1$; IR (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2954, 2926, 2871, 2853, 1715, 1607, 1511, 1459, 1273, 1254, 1166, 1099, 1033$; ESI-MS berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{O}_3\text{SiSn}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 569.24723; gefunden 569.24702.

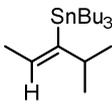
Alkenylstannan 55 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 10/1) als farbloses Öl erhalten (35.5 mg, 0.08 mmol, 82%, Z/E: 99/1, C1/C2: 96/4). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.72$ (t, $J = 6.6$, $J_{\text{Sn-H}} = 170.6$ Hz, 1H), 3.73 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.42 (q, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.59 – 1.38 (m, 6H), 1.38 – 1.25 (m, 7H), 1.04 – 0.92 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H), 0.05 (s, 9H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.8, 148.0, 62.3, 42.5, 29.4, 27.6, 13.8, 11.5, -0.1$; ^{119}Sn NMR (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -53.7$; IR (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3310, 2954, 2923, 2871, 2854, 1571, 1463, 1376, 1245, 1046$; ESI-MS berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{OSiSn}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 435.21045; gefunden 435.21003.

Alkenylstannan 56 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan) als farbloses Öl erhalten (47.6 mg, 0.09 mmol, 94%, Z/E: >99/1, C1/C2: >99/1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 6.65$ (t, $J = 6.6$, $J_{\text{Sn-H}} = 174.8$ Hz, 1H), 3.55 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.36 – 2.23 (m, 2H), 1.96 – 1.85 (m, 2H), 1.57 – 1.39 (m, 6H), 1.39 – 1.25 (m, 6H), 1.02 – 0.79 (m, 24H), 0.56 (q, $J = 7.9$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 155.3, 141.6, 44.7, 36.9, 32.8, 29.4, 27.6, 13.8, 11.6, 7.7, 3.9$; ^{119}Sn NMR (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -53.7$; IR (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2953, 2927, 2872, 2854, 1570, 1458, 1376, 1235, 1071, 1003$; EI-MS berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{ClSiSn}$ ($\text{M}-(\text{C}_4\text{H}_9)^+$) 451; gefunden 451.

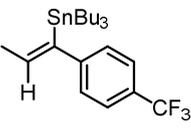
Alkenylstannan 59 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B mit  $[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}\text{PF}_6]$ (5 mol%) als Katalysator und HSnBu_3 (1.0 Äquiv) dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 50/1) als farbloses Öl erhalten (80.6 mg, 0.18 mmol, 89%,

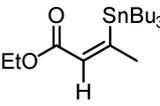
terminal/intern: 76/24). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.70 (dq, *J* = 3.5, 1.7, *J*_{Sn-H} = 135.0 Hz, 1H), 5.15 (dq, *J* = 2.0, 1.0, *J*_{Sn-H} = 62.6 Hz, 1H), 4.13 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.65 – 2.50 (m, 2H), 2.50 – 2.34 (m, 4H), 1.77 (t, *J* = 2.5 Hz, 3H), 1.63 – 1.38 (m, 6H), 1.37 – 1.23 (m, 6H), 1.01 – 0.82 (m, 6H), 0.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 173.1, 153.2, 125.5, 77.4, 74.9, 62.9, 35.8, 34.0, 29.2, 27.5, 19.4, 13.8, 9.7, 3.6; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -44.0; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2922, 2871, 2852, 1739, 1457, 1419, 1377, 1340, 1245, 1165, 1072, 1002; **ESI-MS** berechnet für C₂₂H₄₀O₂SnNa (M+Na⁺) 479.19418; gefunden 479.19459.

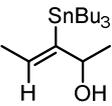
Alkenylstannan 60 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B mit  **[{Cp**Ru*(CH₃CN)₃}PF₆]** (5 mol%) als Katalysator und HSnBu₃ (1.0 Äquiv) dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 10/1) als farbloses Öl erhalten (98.2 mg, 0.19 mmol, 96%, terminal/TMS-verkappt: 93/7). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.70 (dt, *J* = 2.3, 1.6, *J*_{Sn-H} = 133.2 Hz, 1H), 5.15 (dt, *J* = 2.3, 1.2, *J*_{Sn-H} = 62.4 Hz, 1H), 4.16 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.64 – 2.46 (m, 4H), 2.46 – 2.34 (m, 2H), 1.59 – 1.40 (m, 6H), 1.38 – 1.25 (m, 6H), 1.00 – 0.82 (m, 15H), 0.15 (s, 9H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 173.0, 153.1, 125.6, 102.4, 86.6, 62.3, 35.8, 34.1, 29.2, 27.5, 20.5, 13.8, 9.7, 0.2; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -44.0; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2956, 2925, 2872, 2853, 2181, 1741, 1457, 1419, 1377, 1337, 1248, 1162, 1071, 1026; **ESI-MS** berechnet für C₂₄H₄₆O₂SiSnNa (M+Na⁺) 537.21806; gefunden 537.21852.

Alkenylstannan SI-1 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit  **[{Cp**Ru*(CH₃CN)₃}PF₆]** (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan) als farbloses Öl erhalten (67.1 mg, 0.18 mmol, 90%, *Z/E*: >99/1, α/β : 79/21). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.10 (qd, *J* = 6.6, 1.2, *J*_{Sn-H} = 139.8 Hz, 1H), 2.51 – 2.29 (m, 1H), 1.74 – 1.66 (m, 3H), 1.60 – 1.38 (m, 6H), 1.39 – 1.24 (m, 6H), 0.97 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 0.90 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H), 1.00 – 0.86 (m, 6H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 152.3, 130.5, 38.0, 29.4, 27.6, 23.4, 19.8, 13.8, 10.9; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -53.6; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2923, 2871, 2855, 1462, 1376,

1359, 1339, 1288, 1181, 1071, 1002; **EI-MS** berechnet für $C_{14}H_{29}Sn$ ($M-(C_4H_9)^+$) 317; gefunden 317.

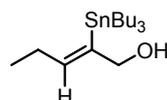
Alkenylstannan SI-2 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit  $[{Cp^*Ru(CH_3CN)_3}PF_6]$ (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan) als farbloses Öl erhalten (88.4 mg, 0.19 mmol, 93%, *Z/E*: >99/1, α/β : 66/34). **1H NMR** (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.53 – 7.48 (m, 2H), 7.12 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.32 (q, J = 6.7 Hz, 1H), 1.91 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 1.51 – 1.40 (m, 6H), 1.32 – 1.24 (m, 6H), 1.05 – 0.89 (m, 6H), 0.86 (t, J = 7.3 Hz, 9H); **^{13}C NMR** (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 152.7, 146.2, 140.3, 127.7, 127.3, 125.4, 125.4, 125.4, 125.3, 29.6, 27.9, 20.8, 14.0, 11.4; **^{119}Sn NMR** (186 MHz, CD_2Cl_2) δ = -48.1; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2957, 2925, 2872, 2853, 1614, 1463, 1377, 1322, 1162, 1123, 1105, 1067, 1016; **EI-MS** berechnet für $C_{18}H_{26}F_3Sn$ ($M-(C_4H_9)^+$) 419; gefunden 419.

Alkenylstannan SI-3 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit  (1.25 mol%) als Katalysator und einer Zutropfzeit des H_2SnBu_3 von 1.5 h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 50/1) als farbloses Öl erhalten (57.1 mg, 0.14 mmol, 71%, *Z/E*: 95/5, α/β : 6/94). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.41 (q, J = 1.7, J_{Sn-H} = 106.1 Hz, 1H), 4.17 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.13 (d, J = 1.7 Hz, 3H), 1.54 – 1.37 (m, 6H), 1.36 – 1.23 (m, 9H), 1.07 – 0.91 (m, 6H), 0.88 (t, J = 7.3 Hz, 9H); **^{13}C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 171.7, 167.9, 129.4, 60.2, 29.4, 27.6, 27.5, 14.5, 13.9, 11.1; **^{119}Sn NMR** (112 MHz, $CDCl_3$) δ = -50.6; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2920, 2871, 2852, 1701, 1600, 1463, 1368, 1315, 1191, 1099, 1043; **ESI-MS** berechnet für $C_{18}H_{36}O_2SnNa$ ($M+Na^+$) 427.16288; gefunden 427.16337.

Alkenylstannan 61 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit  (5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 50/1 \rightarrow 30/1) als gelbliches Öl erhalten (329 mg, 0.88 mmol, 88%, *Z/E*: >99/1, α/β : 97/3). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.27 (qd, J = 6.7, 1.2, J_{Sn-H} = 125.5 Hz, 1H), 4.35 (qd, J = 6.3, 3.1 Hz, 1H), 1.76 – 1.69 (m, 3H), 1.60 – 1.40 (m, 6H), 1.39 – 1.28 (m, 7H), 1.21 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 1.07 – 0.92 (m, 6H), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 9H); **^{13}C**

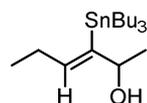
NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 150.5, 133.6, 75.8, 29.4, 27.5, 24.4, 19.3, 13.8, 11.0; **¹¹⁹Sn NMR** (186 MHz, CDCl₃) δ = -54.61; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3345, 2955, 2922, 2871, 2853, 1621, 1456, 1375, 1289, 1248, 1069; **ESI-MS** berechnet für C₁₇H₃₅OSn (M-H⁻) 375.17147; gefunden 375.17160.

Alkenylstannan 62 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit [{Cp*RuCl}₄]



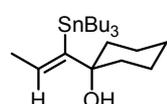
(1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als farbloses Öl erhalten (670 mg, 1.8 mmol, 83%, *Z/E*: >99/1, α/β : 95/5). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.21 (tt, *J* = 7.1, 1.4, *J*_{Sn-H} = 122.9 Hz, 1H), 4.25 – 4.08 (m, 2H), 2.10 – 1.98 (m, 2H), 1.59 – 1.39 (m, 6H), 1.38 – 1.25 (m, 6H), 1.20 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H), 1.06 – 0.92 (m, 9H), 0.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 143.6, 142.6, 70.6, 29.4, 27.9, 27.5, 14.6, 13.8, 10.4; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -52.3; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3316, 2956, 2923, 2871, 2851, 1622, 1459, 1418, 1376, 1291, 1148, 1080, 1000; **ESI-MS** berechnet für C₁₇H₃₅OSn (M-H⁻) 375.17147; gefunden 375.17155.

Alkenylstannan 63 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit [{Cp*RuCl}₄]



(1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als farbloses Öl erhalten (65.5 mg, 0.17 mmol, 84%, *Z/E*: >99/1, α/β : 98/2). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.15 (td, *J* = 7.2, 1.1, *J*_{Sn-H} = 125.7 Hz, 1H), 4.34 (qdd, *J* = 6.4, 3.4, 1.0 Hz, 1H), 2.09 – 1.94 (m, 2H), 1.59 – 1.39 (m, 6H), 1.38 – 1.26 (m, 7H), 1.22 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H), 1.09 – 0.92 (m, 9H), 0.89 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 148.4, 141.2, 75.7, 29.4, 27.6, 27.5, 24.4, 14.6, 13.8, 11.2; **¹¹⁹Sn NMR** (112 MHz, CDCl₃) δ = -53.8; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3354, 2957, 2923, 2871, 2853, 1619, 1458, 1376, 1287, 1247, 1149, 1115, 1070, 1005; **ESI-MS** berechnet für C₁₈H₃₇OSn (M-H⁻) 389.18712; gefunden 389.18728.

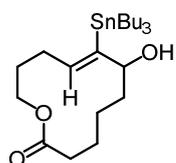
Alkenylstannan 64 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit [{Cp*RuCl}₄]



(1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 30/1) als farbloses Öl erhalten (82.9 mg, 0.19 mmol, 97%, *Z/E*: >99/1, α/β : >99/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.24 (q, *J* = 6.7, *J*_{Sn-H} = 137.8 Hz,

1H), 1.74 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.69 – 1.53 (m, 6H), 1.53 – 1.38 (m, 9H), 1.38 – 1.27 (m, 6H), 1.26 (s, 1H), 1.22 – 1.07 (m, 1H), 1.06 – 0.86 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.3, 130.3, 75.7, 38.2, 29.4, 27.6, 25.7, 22.4, 19.3, 13.9, 12.4$; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -55.7$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3449, 2953, 2923, 2870, 2852, 1448, 1375, 1340, 1293, 1253, 1149, 1071$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{OSnNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 453.21492; gefunden 453.21520.

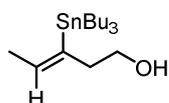
Alkenylstannan 71 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_n]$



(5 mol%) als Katalysator und HSnBu_3 (1.15 Äquiv) dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/ EtOAc : 10/1 \rightarrow 5/1) als farbloses Öl erhalten (44.8 mg, 0.09 mmol, 86%, Z/E : 96/4, α/β : 95/5). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.29$ (ddd, $J = 10.3, 3.6, 0.9$ Hz, 1H), 4.54 – 4.27 (m, 1H), 4.26 – 3.98 (m, 2H), 2.51 – 2.38 (m, 2H), 2.21 – 2.05 (m, 2H), 1.99 – 1.87 (m, 1H), 1.87 – 1.76 (m, 2H), 1.70 (tdd, $J = 12.7, 5.0, 2.7$ Hz, 1H), 1.56 – 1.39 (m, 8H), 1.37 – 1.26 (m, 8H), 1.15 – 1.03 (m, 1H), 1.02 – 0.86 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.2, 144.9, 143.3, 80.1, 66.0, 35.5, 34.4, 33.3, 29.4, 28.3, 27.6, 24.8, 22.1, 13.8, 11.3$;

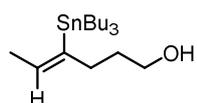
$^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -59.8$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3486, 2953, 2921, 2870, 2852, 1733, 1455, 1376, 1293, 1248, 1156, 1072, 1016$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_3\text{SnNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 511.22039; gefunden 511.22072.

Alkenylstannan 65 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$



(1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/ EtOAc : 20/1) als farbloses Öl erhalten (61.0 mg, 0.16 mmol, 81%, Z/E : 95/5, α/β : 81/19). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.20$ (qt, $J = 6.6, 1.3, J_{\text{Sn-H}} = 129.6$ Hz, 1H), 3.53 (q, $J = 6.1$ Hz, 2H), 2.53 – 2.34 (m, 2H), 1.74 (dt, $J = 6.6, 0.9$ Hz, 3H), 1.60 – 1.37 (m, 7H), 1.37 – 1.25 (m, 6H), 1.03 – 0.84 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.7, 138.6, 61.8, 43.6, 29.3, 27.5, 20.2, 13.8, 10.3$; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -52.6$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3319, 2955, 2922, 2871, 2852, 1620, 1462, 1418, 1376, 1291, 1181, 1040$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{OSn}$ ($\text{M}-\text{H}^-$) 375.17147; gefunden 375.17149.

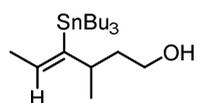
Alkenylstannan 66 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$



(1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 10/1) als farbloses Öl erhalten

(66.7 mg, 0.17 mmol, 86%, *Z/E*: >99/1, α/β : 83/17). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.12 (qt, J = 6.6, 1.3, $J_{\text{Sn-H}}$ = 132.7 Hz, 1H), 3.68 – 3.58 (m, 2H), 2.24 (ddt, J = 8.7, 6.3, 1.2 Hz, 2H), 1.70 (dt, J = 6.6, 1.0 Hz, 3H), 1.66 – 1.38 (m, 8H), 1.38 – 1.23 (m, 7H), 1.02 – 0.83 (m, 6H), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 144.3, 135.0, 62.8, 37.1, 33.6, 29.4, 27.6, 20.0, 13.8, 10.3; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) δ = -53.0; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3318, 2955, 2923, 2871, 2852, 1456, 1376, 1291, 1180, 1071, 1052, 1002; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OSn}$ (M-H^-) 389.18712; gefunden 389.18720.

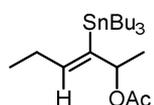
Alkenylstannan 69 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_n]$



(5 mol%) als Katalysator und HSnBu_3 (1.15 Äquiv) dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als farbloses Öl erhalten

(66.6 mg, 0.17 mmol, 83%, *Z/E*: 99/1, α/β : 96/4). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.13 (qd, J = 6.6, 0.9, $J_{\text{Sn-H}}$ = 134.1 Hz, 1H), 3.60 (tdd, J = 6.6, 5.4, 1.5 Hz, 2H), 2.54 – 2.26 (m, 1H), 1.70 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 1.63 – 1.38 (m, 8H), 1.39 – 1.26 (m, 7H), 1.03 – 0.84 (m, 6H), 0.98 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 151.2, 133.1, 62.0, 41.8, 39.9, 29.4, 27.6, 22.1, 19.7, 13.8, 11.1; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) δ = -55.1; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3314, 2955, 2923, 2871, 2853, 1456, 1376, 1290, 1150, 1068, 1051, 1011; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{OSn}$ (M-H^-) 403.20277; gefunden 403.20295.

Alkenylstannan 78 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$



(1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als farbloses Öl erhalten (73.8 mg, 0.17 mmol, 86%,

Z/E: 94/6, α/β : 75/25). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.18 (td, J = 7.2, 1.0, $J_{\text{Sn-H}}$ = 122.3 Hz, 1H), 5.49 – 5.28 (m, 1H), 2.08 – 1.94 (m, 2H), 2.00 (s, 3H), 1.59 – 1.38 (m, 6H), 1.38 – 1.27 (m, 6H), 1.25 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 1.05 – 0.85 (m, 18H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 170.2, 151.1, 143.5, 78.6, 29.3, 27.54, 27.50, 22.1, 21.7, 14.4, 13.8, 11.1; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) δ = -52.4; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2957, 2926, 2871, 2854, 1737, 1457,

1368, 1235, 1126, 1070, 1041, 1012; **ESI-MS** berechnet für $C_{20}H_{40}O_2SnNa$ ($M+Na^+$) 455.19418; gefunden 455.19459.

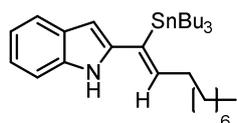
Alkenylstannan 83 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[Cp^*RuCl]_4$ (1.25 mol%) als Katalysator und $HsBu_3$ (1.0 Äquiv) dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1 \rightarrow 10/1) als gelbliches Öl erhalten (389 mg, 0.97 mmol, 87%, *Z/E*: 96/4, α/β : 90/10). **1H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.50 (t, J = 7.3, J_{Sn-H} = 103 Hz, 1H), 2.17 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 1.56 – 1.41 (m, 8H), 1.37 – 1.27 (m, 6H), 1.09 – 0.85 (m, 18H); **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 177.5, 160.2, 135.8, 36.3, 29.2, 27.4, 22.5, 14.0, 13.8, 11.5; **^{119}Sn NMR** (186 MHz, $CDCl_3$) δ = -45.7; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3042, 2956, 2922, 2871, 2853, 2621, 1662, 1600, 1462, 1404, 1377, 1272, 1073; **ESI-MS** berechnet für $C_{18}H_{35}O_2Sn$ ($M-H^-$) 403.16638; gefunden 403.16671.

Alkenylstannan 84 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[Cp^*RuCl]_4$ (1.25 mol%) als Katalysator und $HsBu_3$ (1.0 Äquiv) dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1 \rightarrow 10/1 \rightarrow 5/1) als farbloses Öl erhalten (211 mg, 0.52 mmol, 87%, *Z/E*: 99/1, α/β : 93/7). **1H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.14 (qt, J = 6.6, 1.4, J_{Sn-H} = 129.8 Hz, 1H), 2.56 – 2.40 (m, 2H), 2.40 – 2.28 (m, 2H), 1.69 (dt, J = 6.5, 1.0 Hz, 3H), 1.57 – 1.40 (m, 6H), 1.38 – 1.26 (m, 6H), 1.01 – 0.86 (m, 6H), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 9H); **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 179.3, 142.3, 135.8, 35.3, 35.2, 29.4, 27.5, 20.1, 13.8, 10.2; **^{119}Sn NMR** (186 MHz, $CDCl_3$) δ = -51.5; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3025, 2956, 2921, 2872, 2853, 1708, 1455, 1416, 1376, 1291, 1210, 1071, 1021; **ESI-MS** berechnet für $C_{18}H_{35}O_2Sn$ ($M-H^-$) 403.16639; gefunden 403.16678.

Alkenylstannan 85 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[Cp^*RuCl]_4$ (1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 10/1) als farbloses Öl erhalten (48.7 mg, 0.09 mmol, 90%, *Z/E*: >99/1, α/β : 99/1). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.74 – 7.66 (m, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 2H), 5.93 (td, J = 7.2, 1.0, J_{Sn-H} = 120.7 Hz, 1H), 4.30 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 4.04 – 3.81 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.94 – 1.79 (m, 2H), 1.53 – 1.32 (m, 6H), 1.37 – 1.22 (m, 6H), 1.14 (d, J =

6.7 Hz, 3H), 0.95 – 0.72 (m, 18H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.4, 143.2, 142.6, 138.2, 129.6, 127.5, 58.5, 29.3, 27.7, 27.5, 23.9, 21.6, 14.3, 13.8, 11.0$; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -52.9$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3268, 2956, 2924, 2871, 2853, 1456, 1417, 1374, 1325, 1160, 1094, 1071$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{SSnNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 566.20845; gefunden 566.20883.

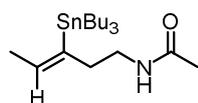
Alkenylstannan 86 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$



(1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Hexan/ Et_2O : 200/1) als oranges Öl erhalten (88.3 mg, 0.16 mmol, 81%, *Z/E*: 99/1, α/β : 95/5). $^1\text{H NMR}$

(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.98 - 7.88$ (bs, 1H), 7.53 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.29 (dq, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1H), 7.11 (ddd, $J = 8.1, 7.1, 1.3$ Hz, 1H), 7.05 (ddd, $J = 8.2, 7.1, 1.2$ Hz, 1H), 6.57 (t, $J = 7.3, J_{\text{Sn-H}} = 117.4$ Hz, 1H), 6.20 (dd, $J = 2.2, 0.9$ Hz, 1H), 2.21 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.62 – 1.41 (m, 8H), 1.41 – 1.23 (m, 16H), 1.15 – 0.95 (m, 6H), 0.94 – 0.85 (m, 12H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.1, 143.4, 136.0, 134.3, 129.4, 121.5, 120.1, 119.7, 110.4, 100.7, 35.2, 32.0, 30.3, 29.8, 29.7, 29.5, 29.2, 27.5, 22.8, 14.3, 13.8, 11.6$; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -47.8$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3417, 2955, 2922, 2870, 2852, 1454, 1376, 1342, 1290, 1072, 1014$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{NSn}$ ($\text{M}-\text{H}^-$) 544.29700; gefunden 544.29749.

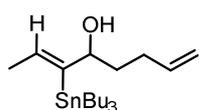
Alkenylstannan 94 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_2\}_n]$



(5 mol%) als Katalysator und HSnBu_3 (1.15 Äquiv) dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/ EtOAc : 1/1) als farbloses Öl erhalten

(81.8 mg, 0.20 mmol, 98%, *Z/E*: 94/6, α/β : 87/13). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.16$ (dt, $J = 6.5, 1.3, J_{\text{Sn-H}} = 126.9$ Hz, 1H), 5.42 – 5.28 (bs, 1H), 3.21 (td, $J = 6.8, 5.4$ Hz, 2H), 2.44 – 2.25 (m, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.73 (dt, $J = 6.5, 1.0$ Hz, 3H), 1.56 – 1.39 (m, 6H), 1.37 – 1.24 (m, 6H), 1.02 – 0.84 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.9, 141.7, 137.4, 40.1, 39.2, 29.4, 27.5, 23.5, 20.1, 13.8, 10.2$; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -52.5$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3281, 3084, 2955, 2922, 2871, 2852, 1649, 1556, 1456, 1375, 1293, 1206, 1071$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{NOSnNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 440.19451; gefunden 440.19479.

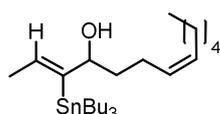
Alkenylstannan 97 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$



(1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als farbloses Öl erhalten

(31.9 mg, 0.08 mmol, 77%, *Z/E*: >99/1, α/β : 97/3). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.25 (qd, J = 6.7, 1.1, $J_{\text{Sn-H}}$ = 125.0 Hz, 1H), 5.83 (ddt, J = 16.9, 10.2, 6.6 Hz, 1H), 5.02 (dq, J = 17.1, 1.7 Hz, 1H), 4.96 (ddt, J = 10.2, 2.3, 1.3 Hz, 1H), 4.24 – 4.02 (m, 1H), 2.19 – 1.96 (m, 2H), 1.74 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 1.66 – 1.42 (m, 8H), 1.41 (d, J = 3.1 Hz, 1H), 1.39 – 1.22 (m, 6H), 1.09 – 0.69 (m, 6H), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 149.3, 138.7, 135.0, 114.8, 79.9, 36.9, 30.4, 29.4, 27.6, 19.4, 13.8, 11.1; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3429, 2956, 2922, 2871, 2853, 1641, 1620, 1456, 1376, 1260, 1071, 1046, 1016; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{OSnNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 439.19926; gefunden 439.19957.

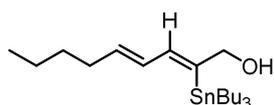
Alkenylstannan 98 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$



(1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als farbloses Öl erhalten

(69.5 mg, 0.14 mmol, 72%, *Z/E*: >99/1, α/β : 98/2). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.25 (qd, J = 6.6, 1.1, $J_{\text{Sn-H}}$ = 125.5 Hz, 1H), 5.44 – 5.30 (m, 2H), 4.13 (td, J = 6.7, 3.1 Hz, 1H), 2.16 – 1.95 (m, 4H), 1.74 (d, J = 6.5 Hz, 3H), 1.60 – 1.42 (m, 8H), 1.41 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 1.39 – 1.23 (m, 12H), 1.08 – 0.93 (m, 6H), 0.92 – 0.84 (m, 12H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 149.3, 134.9, 130.7, 129.2, 80.0, 37.8, 31.7, 29.6, 29.4, 27.6, 27.4, 24.0, 22.8, 19.4, 14.2, 13.8, 11.1; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) δ = -55.6; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3466, 3004, 2955, 2922, 2871, 2854, 1620, 1457, 1376, 1290, 1070, 1003; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{OSn}$ ($\text{M}-\text{H}^-$) 485.28102; gefunden 485.28128.

Alkenylstannan 100 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$

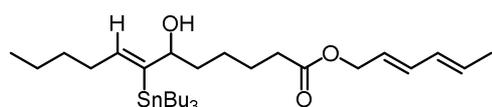


(1.25 mol%) als Katalysator und einer Zutropfzeit des HSnBu_3 als Lösung in CH_2Cl_2 (0.4 M) von 2 h dargestellt und nach

Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Hexan/EtOAc: 30/1) als gelbliches Öl erhalten (54.4 mg, 0.09 mmol, 60%, *Z/E*: >99/1, α/β : 99/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.78 (dq, J = 10.4, 1.2, $J_{\text{Sn-H}}$ = 116.6 Hz, 1H), 6.00 (ddt, J = 15.0, 10.5, 1.5 Hz, 1H), 5.73 (dt, J = 14.5, 6.9 Hz, 1H), 4.34 – 4.18 (m, 2H), 2.15 – 2.07 (m, 2H), 1.60 – 1.41 (m, 6H), 1.41 – 1.20 (m,

11H), 1.09 – 0.91 (m, 6H), 0.90 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.2, 140.3, 136.9, 131.1, 70.5, 32.5, 31.3, 29.3, 27.5, 22.3, 14.1, 13.8, 10.5$; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -50.2$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3323, 2955, 2922, 2871, 2853, 1463, 1376, 1291, 1071, 1001, 958$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{OSn}$ (M-H^-) 429.21842; gefunden 429.21862.

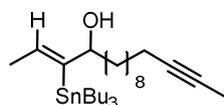
Alkenylstannan 105 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$



(1.25 mol%) als Katalysator und einer Zutropfzeit des HSnBu_3 als Lösung in CH_2Cl_2 (0.4 M) von 2 h

dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als gelbliches Öl erhalten (43.5 mg, 0.08 mmol, 37%, Z/E : >99/1, α/β : 96/4). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.24$ (dd, $J = 15.2, 10.4$ Hz, 1H), 6.13 (td, $J = 7.2, 1.0, J_{\text{Sn-H}} = 128.7$ Hz, 1H), 6.05 (ddd, $J = 15.0, 10.4, 1.7$ Hz, 1H), 5.81 – 5.68 (m, 1H), 5.61 (dt, $J = 14.5, 6.6$ Hz, 1H), 4.56 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 4.19 – 3.98 (m, 1H), 2.38 – 2.26 (m, 2H), 2.08 – 1.95 (m, 2H), 1.79 – 1.73 (m, 3H), 1.68 – 1.59 (m, 2H), 1.56 – 1.41 (m, 6H), 1.42 – 1.22 (m, 15H), 1.04 – 0.80 (m, 9H), 0.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.6, 147.7, 141.2, 134.9, 131.4, 130.6, 123.9, 80.2, 63.0, 37.4, 34.5, 34.1, 32.4, 29.4, 27.6, 25.7, 25.0, 22.7, 18.3, 14.2, 13.9, 11.2$; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -55.2$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3502, 2954, 2923, 2871, 2854, 1736, 1458, 1377, 1230, 1157, 1071, 987$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{O}_3\text{SnNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 607.31429; gefunden 607.31469.

Alkenylstannan 106 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$

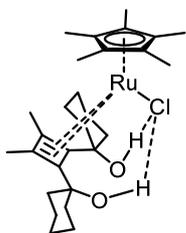


(1.25 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 100/1 \rightarrow 20/1) als farbloses

Öl erhalten (57.7 mg, 0.11 mmol, 55%, Z/E : >99/1, α/β : 98/2). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.23$ (qd, $J = 6.6, 1.0, J_{\text{Sn-H}} = 126.0$ Hz, 1H), 4.20 – 3.98 (m, 1H), 2.11 (tq, $J = 7.3, 2.5$ Hz, 2H), 1.78 (t, $J = 2.5$ Hz, 3H), 1.73 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 1.57 – 1.40 (m, 9H), 1.40 – 1.18 (m, 20H), 1.06 – 0.87 (m, 6H), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.6, 134.8, 80.5, 79.6, 75.4, 37.9, 29.8, 29.7, 29.4, 29.34, 29.27, 29.1, 27.6, 26.1, 19.4, 18.9, 13.8, 11.1, 3.6$; $^{119}\text{Sn NMR}$ (112 MHz, CDCl_3) $\delta = -55.2$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3468,$

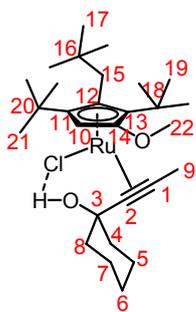
2954, 2922, 2853, 1462, 1375, 1290, 1148, 1070, 1046, 1004; **ESI-MS** berechnet für $C_{28}H_{54}OSnNa$ ($M+Na^+$) 549.30881; gefunden 549.30917.

[Cp*Ru(Zyklobutadien)Cl] (75): Langsames Eindampfen einer tief-violetten Lösung



von $[Cp^*RuCl]_4$ (53 mg, 0.049 mmol, 1.0 Äquiv) und 1-(1-Propinyl)cyclohexanol (81 mg, 0.585 mmol, 12.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 (0.25 mL) und Pentan (0.25 mL) über ca. 2 Tage lieferte rot-braune Einkristalle, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

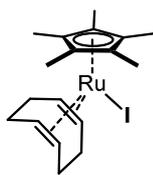
[Cp^Ru(Alkin)Cl] (76): Eine tief-violette Lösung von $[Cp^RuCl]_2$ (30 mg, 0.073 mmol,



1.0 Äquiv) und 1-(1-Propinyl)cyclohexanol (30 mg, 0.217 mmol, 6.0 Äquiv) in Et_2O (2 mL) wurde über 20 h von RT auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die überstehende Lösung wurde unter Argon Atmosphäre dekantiert und der Rückstand in THF (ca. 0.2 mL) gelöst. Diese Lösung wurde über 20 h von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 4 Tage bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten um Einkristalle, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren, zu

erhalten. Die NMR-Analyse wurde mit einer Lösung aus $[Cp^RuCl]_2$ (20.8 mg, 0.025 mmol, 1.0 Äquiv) und 1-(1-Propinyl)cyclohexanol (7.0 mg, 0.51 mmol, 2.0 Äquiv) in CD_2Cl_2 (0.7 mL) durchgeführt. **1H NMR** (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.26 (s, 1H, O-H), 4.27 (s, 1H, C10-H), 3.73 (s, 3H, C22-H), 2.94 (s, 3H, C9-H), 2.83 (d, J = 16.1 Hz, 1H, C15-H), 2.53 (d, J = 16.1 Hz, 1H, C15-H), 1.83 – 1.37 (m, 10H, C(4-8)-H), 1.35 (s, 9H, C19-H), 1.25 (s, 9H, C21-H), 1.15 (s, 9H, C17-H); **^{13}C NMR** (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 150.3 (C2), 129.1 (C14), 123.0 (C1), 102.3 (C12), 93.7 (C11), 86.8 (C13), 74.5 (C3), 64.7 (C10), 60.3 (C22), 39.92 (C4/C8), 39.86 (C4/C8), 36.5 (C15), 33.6 (C18), 32.61 (C20), 32.55 (C17), 32.12 (C16), 32.08 (C21), 31.3 (C19), 23.9 (C6), 23.32 (C5/C7), 23.28 (C5/C7), 17.5 (C9).

[Cp*Ru(cod)I] (29): 1,5-Zyklooktadien (0.19 mL, 1.6 mmol, 5.4 Äquiv), wurde zu einer



Lösung von $[\{\text{Cp}^*\text{RuI}\}_4]$ (428 mg, 0.29 mmol, 1.0 Äquiv) in THF (6.5 mL) gegeben und die resultierende Mischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon Atmosphäre filtriert und alle flüchtigen Komponenten unter Hochvakuum

entfernt. Der resultierende Feststoff wurde mit Pentan (1x5 mL, 2x 3mL) gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet um $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{I}]$ als orangen Feststoff zu erhalten (486 mg, 1.03 mmol, 87%). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.02 - 3.88$ (m, 2H), $3.82 - 3.71$ (m, 2H), $2.76 - 2.63$ (m, 2H), $2.24 - 2.07$ (m, 4H), $2.00 - 1.89$ (m, 2H), 1.75 (s, 15H); **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 95.2, 81.7, 78.4, 32.0, 30.1, 11.3$.

Um Einkristalle, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren, zu erhalten, wurde eine Lösung von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{I}]$ (40 mg) in Et_2O (2 mL) von 10 auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ über 38 h langsam abgekühlt.

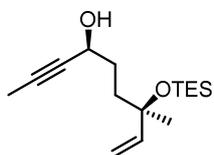
9.3. Anwendung der *trans*-Hydrostannierung in der Totalsynthese von 5,6-Dihydrocineromycin B

Silylether SI-4: TESCl (33.5 mmol, 5.6 mL, 1.5 Äquiv) wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von (-)-Linalool (22.3 mmol, 4.0 mL, 1.0 Äquiv), Imidazol (44.6 mmol, 3.0 g, 2.0 Äquiv) und DMAP (1.1 mmol, 0.14 g, 0.1 Äquiv) in CH₂Cl₂ (40 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 15 stündigem Rühren der Reaktionsmischung wurde eine gesättigte, wässrige NaHCO₃-Lösung zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan) gereinigt, um **SI-4** als farbloses Öl zu erhalten (5.9 g, 22.0 mmol, 99%). $[\alpha]_D^{20}$: -5.2 (c = 1, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.85 (dd, J = 17.3, 10.6 Hz, 1H), 5.14 (dd, J = 17.3, 1.7 Hz, 1H), 5.09 (ddt, J = 8.7, 5.9, 1.5 Hz, 1H), 4.99 (dd, J = 10.7, 1.7 Hz, 1H), 2.09 – 1.89 (m, 2H), 1.67 (d, J = 1.4 Hz, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.54 – 1.41 (m, 2H), 1.29 (s, 3H), 0.95 (t, J = 7.9 Hz, 9H), 0.58 (q, J = 7.8 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 145.6, 131.3, 124.9, 111.8, 75.5, 43.9, 27.5, 25.9, 23.0, 17.7, 7.3, 6.9; IR (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2913, 2876, 1457, 1413, 1370, 1238, 1175, 1118, 1047, 1003; **ESI-MS** berechnet für C₁₆H₃₂OSiNa (M+Na⁺) 291.21146; gefunden 291.21139.

Aldehyd 155: Ozon wurde bei -78 °C durch eine gerührte Lösung von Silylether **SI-4** (21.6 mmol, 5.8 g, 1.0 Äquiv) und Pyridin (25.9 mmol, 2.1 mL, 1.2 Äquiv) in CH₂Cl₂ (100 mL) geleitet bis das Startmaterial laut DC verbraucht war (ca. 2 h). Die kalte Reaktionsmischung wurde durch Celite® in eine Mischung aus Dimethylsulfid (3.5 mL) und Eiswasser (170 mL) filtriert. Die resultierende Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 h gerührt, bevor die Phasen getrennt wurden. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 30/1) gereinigt, um **155** als farbloses Öl zu erhalten (4.0 g, 16.7 mmol, 77%). $[\alpha]_D^{20}$: + 2.5

($c = 1$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.75$ (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 5.79 (dd, $J = 17.3$, 10.7 Hz, 1H), 5.16 (dd, $J = 17.3$, 1.5 Hz, 1H), 5.04 (dd, $J = 10.6$, 1.5 Hz, 1H), 2.57 – 2.36 (m, 2H), 1.90 – 1.73 (m, 2H), 1.34 (s, 3H), 0.94 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.58 (q, $J = 7.6$ Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 203.2$, 144.7, 112.9, 74.7, 39.3, 36.0, 27.7, 7.2, 6.8; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2955$, 2912, 2876, 2716, 1726, 1458, 1413, 1372, 1237, 1178, 1125, 1042, 1005; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{SiNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 265.15943; gefunden 265.15935.

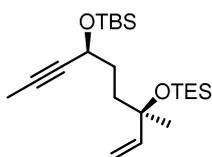
Alkinol 156: NEt_3 (33.6 mmol, 4.7 mL, 2.1 Äquiv) wurde zu einer gerührten Suspension von $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (32.0 mmol, 11.64 g, 2.0 Äquiv) and (-)-*N*-



Methylephedrin (33.6 mmol, 6.03 g, 2.1 Äquiv) in Toluol (110 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde ein

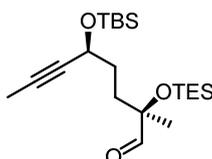
Überschuss einkondensiertes Propin (ca. 10 mL bei -78 °C) direkt in die Reaktionsmischung kanüliert und die resultierende Mischung für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Aldehyd **155** (16.0 mmol, 3.88 g, 1.0 Äquiv) als 1 M Lösung in Toluol über 5 h zugetropft und die Reaktionsmischung für weitere 12 h gerührt. Eine gesättigte, wässrige NH_3Cl -Lösung wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/ EtOAc : 10/1) gereinigt, um **156** als farbloses Öl zu erhalten (4.26 g, 15.1 mmol, 94%). $[\alpha]_D^{20}$: -3.2 ($c = 1$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.85$ (dd, $J = 17.3$, 10.7 Hz, 1H), 5.15 (dd, $J = 17.3$, 1.5 Hz, 1H), 5.01 (dd, $J = 10.6$, 1.5 Hz, 1H), 4.38 – 4.29 (m, 1H), 2.17 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.83 (d, $J = 2.1$ Hz, 3H), 1.80 – 1.68 (m, 2H), 1.68 – 1.61 (m, 2H), 1.33 (s, 3H), 0.95 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.60 (q, $J = 7.7$ Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.2$, 112.3, 81.0, 80.6, 75.4, 63.0, 39.3, 33.0, 27.5, 7.2, 6.8, 3.7; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3382$, 2954, 2914, 2876, 1458, 1413, 1370, 1304, 1237, 1179, 1115, 1048, 1004; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{SiNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 305.19073; gefunden 305.19055.

Silylether SI-5: TBSCl (16.6 mmol, 2.50 g, 1.1 Äquiv) wurde zu einer gerührten Lösung von Alkinol **156** (15.1 mmol, 4.26 g, 1.0 Äquiv) und Imidazol (18.1 mmol, 1.23 g, 1.2 Äquiv) in CH₂Cl₂ (30 mL) bei Raumtemperatur gegeben und die resultierende Mischung wurde für 20 h gerührt. Eine



gesättigte, wässrige NaHCO₃-Lösung wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 50/1) gereinigt, um **SI-5** als farbloses Öl zu erhalten (5.98 g, 15.1 mmol, quant.). $[\alpha]_D^{20}$: -28.1 (*c* = 1, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.82 (dd, *J* = 17.2, 10.6 Hz, 1H), 5.14 (dd, *J* = 17.3, 1.7 Hz, 1H), 4.98 (dd, *J* = 10.6, 1.7 Hz, 1H), 4.34 – 4.26 (m, 1H), 1.81 (d, *J* = 2.1 Hz, 3H), 1.74 – 1.52 (m, 4H), 1.30 (s, 3H), 0.94 (t, *J* = 7.9 Hz, 9H), 0.89 (s, 9H), 0.58 (q, *J* = 7.9 Hz, 6H), 0.11 (s, 3H), 0.08 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 145.5, 111.9, 81.1, 80.0, 75.3, 63.6, 39.1, 33.8, 27.9, 26.0, 18.5, 7.3, 6.9, 3.7, -4.4, -4.9; IR (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2930, 2877, 2857, 1461, 1413, 1362, 1250, 1180, 1083, 1058, 1004; ESI-MS berechnet für C₂₂H₄₄O₂Si₂Na (M+Na⁺) 419.27721; gefunden 419.27696.

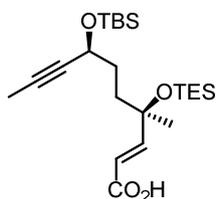
Aldehyd 157: Ozon wurde bei -78 °C durch eine gerührte Lösung von Silylether **SI-5** (14.2 mmol, 5.63 g, 1.0 Äquiv) in CH₂Cl₂ (140 mL) geleitet bis das Startmaterial laut DC verbraucht war (ca. 1 h). Dimethylsulfid (67.6 mmol, 5 mL, 4.8 Äquiv) wurde zur Reaktionsmischung zugeben, die



daraufhin für 1 h bei -78 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2 h gerührt wurde. Wasser wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 50/1) gereinigt, um **157** als farbloses Öl zu erhalten (3.80 g, 9.5 mmol, 67%). $[\alpha]_D^{20}$: -9.1 (*c* = 1, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.55 (s, 1H), 4.36 – 4.25 (m, 1H), 1.81 (d, *J* = 2.1 Hz, 3H), 1.77 – 1.63 (m, 3H), 1.63 – 1.52 (m, 1H), 1.27 (s, 3H), 0.96 (t, *J* = 7.9 Hz, 9H), 0.89 (s, 9H), 0.61 (q, *J* = 7.9 Hz, 6H), 0.10 (s, 3H), 0.08 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 205.0, 80.6, 80.4, 80.1, 63.1, 34.7, 32.7, 26.0, 23.0, 18.4, 7.1, 6.7, 3.7, -4.4, -4.9; IR (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2931, 2878, 2858, 1738, 1461, 1414, 1362, 1250, 1193, 1084,

1058, 1006; **ESI-MS** berechnet für $C_{21}H_{42}O_3Si_2Na$ ($M+Na^+$) 421.25647; gefunden 421.25651.

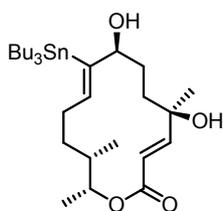
Carbonsäure 153: Aldehyd **157** (8.35 mmol, 3.31 g, 1.0 Äquiv) wurde zu einer



gerührten Suspension von $Zn(OTf)_2$ (18.4 mmol, 6.68 g, 2.2 Äquiv), Diethylcarboxymethylphosphonat (9.2 mmol, 1.48 mL, 1.1 Äquiv), TMEDA (10.0 mmol, 1.50 mL, 1.2 Äquiv) und DBU (33.4 mmol, 5.00 mL, 4.0 Äquiv) in THF (25 mL) bei 0 °C gegeben. Das Eisbad wurde

entfernt und die Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NCl -Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 5/1 \rightarrow 2/1 \rightarrow 1/1) gereinigt, um **153** als farbloses Öl zu erhalten (2.95 g, 6.68 mmol, 80%). $[\alpha]_D^{20}$: -19.4 ($c = 1$, $CHCl_3$); **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 11.88 - 10.48$ (bs, 1H), 6.97 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 5.98 (d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 4.37 - 4.24 (m, 1H), 1.81 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 1.79 - 1.60 (m, 3H), 1.58 - 1.48 (m, 1H), 1.38 (s, 3H), 0.96 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.89 (s, 9H), 0.62 (q, $J = 7.8$ Hz, 6H), 0.10 (s, 3H), 0.08 (s, 3H); **^{13}C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 171.7, 157.7, 118.2, 80.8, 80.3, 75.2, 63.2, 38.5, 33.5, 28.3, 26.0, 18.4, 7.2, 6.8, 3.7, -4.4, -4.9$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2955, 2930, 2877, 2857, 2688, 1697, 1654, 1461, 1415, 1303, 1249, 1162, 1083, 1056, 1004$; **ESI-MS** berechnet für $C_{23}H_{43}O_4Si_2$ ($M+Na^+$) 439.27054; gefunden 439.27079.

Alkenylstannan 165 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A mit $\{[Cp^*RuCl_2]_n\}$



(5 mol%) als Katalysator dargestellt und nach Säulenchromatographie

(Hexan/EtOAc: 3/1) als farbloses Öl erhalten (586.9 mg, 1.0 mmol,

83%). $[\alpha]_D^{20}$: -41.2 ($c = 1$, $CHCl_3$); **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.91$

(d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 6.36 (dd, $J = 9.2, 5.2, J_{Sn-H} = 121.7$ Hz, 1H), 5.99 (d, J

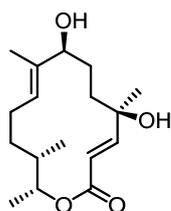
$= 15.6$ Hz, 1H), 4.58 (dq, $J = 10.2, 6.3$ Hz, 1H), 4.28 - 4.04 (m, 1H), 2.09 - 1.93 (m, 2H),

1.89 - 1.80 (m, 1H), 1.80 - 1.66 (m, 3H), 1.56 - 1.39 (m, 8H), 1.36 (s, 3H), 1.36 - 1.16 (m,

12H), 1.02 - 0.82 (m, 18H); **^{13}C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 166.0, 153.5, 146.4, 143.0,$

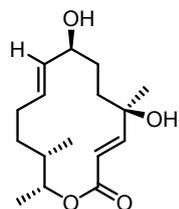
119.7, 83.2, 76.4, 73.9, 39.8, 38.4, 34.4, 32.6, 31.5, 29.4, 28.1, 27.5, 19.0, 17.7, 13.9, 11.2; ^{119}Sn NMR (186 MHz, CDCl_3) $\delta = -54.9$; IR (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3450, 2954, 2924, 2871, 2853, 1698, 1640, 1455, 1377, 1281, 1267, 1153, 1133, 1104, 1044$; ESI-MS berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{SnNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 595.27791; gefunden 595.27750.

(-)-5,6-Didehydrocineromycin 134: Alkenylstannan **165** (285.7 mg, 0.50 mmol, 1.0



Äquiv) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (29 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) wurde zu einer gerührten Stammlösung von unter Hochvakuum aufgeschmolzenem $[\text{Ph}_2\text{PO}_2][\text{NBu}_4]$ in DMF (0.22 M, 2.5 mL, 1.1 Äquiv) bei Raumtemperatur gegeben. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (29 mg, 0.025 mmol, 5 mol%) wurde zur

Reaktionsmischung gegeben. Nach fünfminütigem Rühren wurde CuTC (100.1 mg, 0.53 mmol, 1.05 Äquiv) und nach 30 sek MeI (0.75 mmol, 47 μL , 1.5 Äquiv) zugegeben. Die resultierende Mischung wurde für 30 min gerührt und daraufhin mit Et_2O verdünnt. Wasser wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/ EtOAc : 1/1) gereinigt, um **134** als weißen Feststoff zu erhalten (136.7 mg, 0.46 mmol, 92%). $[\alpha]_D^{20}$: -86.9 ($c = 1, \text{CHCl}_3$); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.84$ (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 5.95 (d, $J = 15.6$ Hz, 1H), 5.50 (ddd, $J = 10.4, 3.7, 1.7$ Hz, 1H), 4.56 (dq, $J = 10.1, 6.2$ Hz, 1H), 3.98 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H), 2.11 (ddt, $J = 15.0, 10.0, 5.0$ Hz, 1H), 1.89 – 1.76 (m, 3H), 1.77 – 1.74 (bs, 1H), 1.73 – 1.67 (m, 2H), 1.63 – 1.55 (m, 1H), 1.53 (t, $J = 1.3$ Hz, 3H), 1.52 – 1.47 (bs, 1H), 1.47 – 1.38 (m, 1H), 1.35 (s, 3H), 1.29 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H), 0.94 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.2, 153.9, 135.3, 129.1, 119.1, 79.9, 75.7, 73.3, 39.2, 38.3, 33.4, 29.5, 28.5, 24.0, 19.2, 17.4, 11.2$; IR (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3401, 2971, 2935, 2876, 1696, 1639, 1450, 1377, 1268, 1154, 1104, 1041, 985, 755$; ESI-MS berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 319.18798; gefunden 319.18795.



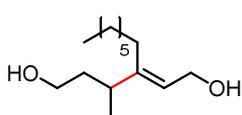
Olefin 166: CuTC (6.0 mg, 0.032 mmol, 1.5 equiv) wurde zu einer gerührten Lösung von Alkenylstannan **165** (15.0 mg, 0.026 mmol, 1.0 Äquiv) und unter Hochvakuum aufgeschmolzenem $[\text{Ph}_2\text{PO}_2][\text{NBu}_4]$ (13.3 mg, 0.029 mmol, 1.1 equiv) in DMF (0.15 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Die resultierende Mischung wurde für 1 h gerührt und daraufhin mit Et_2O verdünnt. Wasser wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/ EtOAc : 1/1) gereinigt, um **166** als farbloses Öl zu erhalten (5.8 mg, 0.021 mmol, 78%). $[\alpha]_D^{20}$: -93.5 ($c = 1$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.79$ (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 5.95 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 5.68 (dddd, $J = 15.4, 9.1, 4.4, 0.8$ Hz, 1H), 5.29 (dddd, $J = 15.4, 8.1, 1.7, 1.0$ Hz, 1H), 4.60 (dq, $J = 10.1, 6.2$ Hz, 1H), 4.01 (td, $J = 8.4, 3.4$ Hz, 1H), 2.11 – 1.98 (m, 1H), 1.95 – 1.83 (m, 2H), 1.81 – 1.63 (m, 3H), 1.60 – 1.56 (bs, 1H), 1.52 – 1.41 (m, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.30 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H), 1.27 – 1.23 (bs, 1H), 0.93 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.1, 154.1, 133.1, 133.1, 119.2, 74.9, 73.7, 73.3, 38.6, 36.8, 32.6, 30.8, 28.3, 27.9, 19.4, 16.8$; IR (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3398, 2962, 2931, 2874, 1697, 1642, 1453, 1377, 1261, 1161, 1101, 1043, 967$; ESI-MS berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 305.17233; gefunden 305.17241.

9.4. Ruthenium-katalysierte Diastereoselektive Alken-Alkin Kupplung

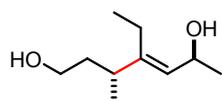
Allgemeine Arbeitsvorschrift C: Ruthenium-katalysierte Alken-Alkin Kupplung von (homo-)propargylischen und allylischen Alkoholen

Ein frisch *via* Säulenchromatographie gereinigtes Alkin (1.0 Äquiv) und ein Olefin (2.0 Äquiv) wurden zu einer orange/braunen, gerührten Lösung von $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ (2.5 mol%) in CH_2Cl_2 (0.2 M bezogen auf das Alkin) bei 0 °C unter Argon Atmosphäre gegeben und die resultierende tief-violette Mischung wurde für die angegebene Zeit, während der sich die Farbe zu orange/braun änderte, gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und mit MeOH auf eine Konzentration von 0.1 M verdünnt. NaBH_4 (2.0 Äquiv) wurde zugegeben und die Mischung wurde nach einstündigem Rühren durch SiO_2 filtriert ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 5/1). Alle flüchtigen Komponenten wurden unter Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/EtOAc-Mischung) gereinigt, um das jeweilige Diol zu erhalten.

Diol 183 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit einer Reaktionszeit von 1 h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 1/1 \rightarrow 0/1) als farbloses Öl erhalten (77.4 mg, 0.34 mmol, 68%). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.40 (t, J = 6.9 Hz, 1H), 4.17 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 3.62 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.27 (h, J = 7.0 Hz, 1H), 2.09 – 1.93 (m, 2H), 1.77 – 1.63 (m, 1H), 1.62 – 1.51 (m, 1H), 1.50 – 1.38 (bs, 2H), 1.37 – 1.17 (m, 10H), 1.04 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 0.93 – 0.82 (m, 3H); **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ = 148.5, 123.0, 61.4, 59.4, 38.6, 37.2, 32.0, 30.3, 30.2, 29.9, 29.3, 22.8, 20.5, 14.3; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3318, 2955, 2924, 2855, 1457, 1377, 1041, 1000; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 251.19815; gefunden 251.19799.



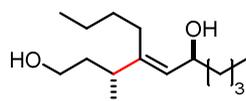
Diol SI-6 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit einer Reaktionszeit von 4



h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1 → 0/1) als farbloses Öl erhalten (118.0 mg, 0.69 mmol, 69%, d.r. 12/1).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.19 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 4.60 (dq, *J* = 8.9, 6.2 Hz, 1H), 3.60 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.31 – 2.21 (m, 1H), 2.19 – 2.06 (m, 1H), 2.05 – 1.93 (m, 1H), 1.81 – 1.62 (m, 3H), 1.61 – 1.50 (m, 1H), 1.24 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 1.03 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.00 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 147.7, 128.2, 64.5, 61.3, 38.4, 37.2, 24.1, 22.4, 20.6, 15.2; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3308, 2963, 2930, 2873, 1457, 1374, 1144, 1048; **ESI-MS** berechnet für C₁₀H₂₀O₂Na (M+Na⁺) 195.13555; gefunden 195.13557.

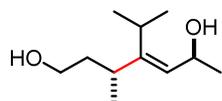
Diol SI-7 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit einer Reaktionszeit von



1.5 h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1 → 1/1) als farbloses Öl erhalten (163.1 mg, 0.67 mmol, 67%, d.r. 12/1).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.16 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 4.36 (dt, *J* = 9.1, 6.4 Hz, 1H), 3.62 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.24 (h, *J* = 7.0 Hz, 1H), 2.13 – 1.96 (m, 2H), 1.77 – 1.65 (m, 1H), 1.65 – 1.51 (m, 2H), 1.50 – 1.17 (m, 11H), 1.04 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 147.8, 127.2, 68.4, 61.5, 38.8, 37.6, 36.9, 32.5, 30.0, 27.9, 23.3, 22.8, 20.7, 14.3, 14.1; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3314, 2956, 2929, 2860, 1458, 1377, 1049, 1021, 996; **ESI-MS** berechnet für C₁₅H₃₀O₂Na (M+Na⁺) 265.21380; gefunden 265.21364.

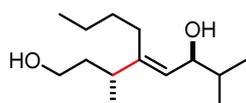
Diol SI-8 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit einer Reaktionszeit von 3



h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1) als farbloses Öl erhalten (151.5 mg, 0.81 mmol, 81%, α/β : 5/1).

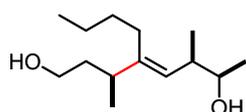
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.73 (dq, *J* = 8.6, 6.2 Hz, 1H), 3.60 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.83 (hept, *J* = 7.0 Hz, 1H), 2.27 (h, *J* = 7.0 Hz, 1H), 1.76 – 1.64 (m, 1H), 1.64 – 1.53 (m, 1H), 1.50 – 1.31 (bs, 2H), 1.22 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 1.03 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.03 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.00 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 152.1, 127.2, 64.1, 61.6, 40.7, 30.5, 29.8, 24.3, 23.1, 21.7, 21.6; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3324, 2960, 2929, 2870, 1456, 1367, 1047, 1007; **ESI-MS** berechnet für C₁₁H₂₂O₂Na (M+Na⁺) 209.15120; gefunden 209.15115.

Diol 194 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}_3\}_4]$ (3.75 mol%)



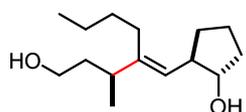
und einer Reaktionszeit von 3 h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 3/1 \rightarrow 0/1) als farbloses Öl erhalten (80.0 mg, 0.35 mmol, 70%, d.r. 9/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.20 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 4.05 (dd, J = 9.3, 6.9 Hz, 1H), 3.63 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.26 (h, J = 7.0 Hz, 1H), 2.12 – 1.98 (m, 2H), 1.79 – 1.62 (m, 2H), 1.62 – 1.51 (m, 1H), 1.48 – 1.22 (m, 6H), 1.04 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 0.96 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 0.85 (d, J = 6.8 Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 148.8, 125.2, 73.3, 61.5, 39.0, 36.8, 34.6, 32.4, 30.2, 23.4, 20.8, 18.64, 18.62, 14.2; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3328, 2955, 2930, 2871, 1466, 1379, 1051, 1005; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 251.19815; gefunden 251.19796.

Diol SI-9 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit einer Reaktionszeit von



1.5 h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1 \rightarrow 1/1) als farbloses Öl erhalten (104.6 mg, 0.46 mmol, 92%, d.r. >20/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.99 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.59 (dt, J = 11.3, 6.3 Hz, 3H), 2.47 (dp, J = 10.2, 6.7 Hz, 1H), 2.30 – 2.18 (m, 1H), 2.16 – 2.04 (m, 1H), 1.95 – 1.84 (m, 1H), 1.73 – 1.51 (m, 4H), 1.40 – 1.25 (m, 4H), 1.12 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 1.02 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 0.97 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.93 – 0.87 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 145.4, 126.0, 72.4, 61.8, 39.3, 38.8, 38.7, 32.5, 29.3, 23.5, 21.0, 20.3, 17.5, 14.2; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3329, 2957, 2929, 2870, 1455, 1370, 1081, 1050, 1000; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 251.19815; gefunden 251.19822.

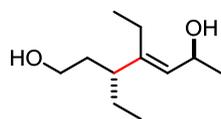
Diol SI-10 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit einer Reaktionszeit von



1 h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 3/1) als farbloses Öl erhalten (103.9 mg, 0.43 mmol, 86%, d.r. >20/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.01 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 3.77 (q, J = 7.1 Hz, 1H), 3.71 – 3.54 (m, 2H), 2.54 (tt, J = 9.8, 7.4 Hz, 1H), 2.24 (dp, J = 8.6, 6.7 Hz, 1H), 2.18 – 2.06 (m, 1H), 2.02 – 1.80 (m, 3H), 1.80 – 1.49 (m, 6H), 1.40 – 1.22 (m, 6H), 1.02 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 0.95 – 0.86 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 146.2, 126.9, 79.9, 62.0, 47.2, 39.1, 38.7, 33.4, 33.0, 30.6, 29.1, 23.5, 21.3, 20.8, 14.2; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3322, 1954,

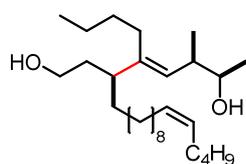
1931, 2870, 1455, 1372, 1341, 1083, 1049; **ESI-MS** berechnet für $C_{15}H_{28}O_2Na$ ($M+Na^+$) 263.19815; gefunden 263.19820.

Diol SI-11 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit einer Reaktionszeit von



4 h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1 → 0/1) als farbloses Öl erhalten (125.0 mg, 0.67 mmol, 67%, d.r. 13/1). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.18 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 4.61 (dq, J = 9.0, 6.2 Hz, 1H), 3.68 – 3.48 (m, 2H), 2.14 – 1.85 (m, 5H), 1.70 – 1.53 (m, 2H), 1.38 (p, J = 7.2 Hz, 2H), 1.25 (d, J = 6.2 Hz, 3H), 1.00 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 0.82 (t, J = 7.4 Hz, 3H); **^{13}C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 145.0, 130.4, 64.5, 61.3, 45.8, 36.5, 27.2, 24.1, 21.9, 15.2, 12.2; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3313, 2963, 2928, 2873, 1462, 1374, 1289, 1143, 1052; **ESI-MS** berechnet für $C_{11}H_{22}O_2Na$ ($M+Na^+$) 209.15120; gefunden 209.15151.

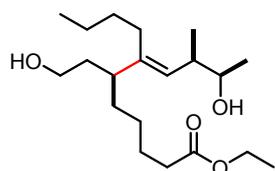
Diol SI-12 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit einer Reaktionszeit von



1.5 h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1) als farbloses Öl erhalten (71.6 mg, 0.17 mmol, 85%, d.r. >20/1).

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.42 – 5.27 (m, 2H), 4.98 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 3.65 – 3.52 (m, 3H), 2.48 (dp, J = 10.2, 6.7 Hz, 1H), 2.10 – 1.92 (m, 6H), 1.90 – 1.79 (m, 1H), 1.67 – 1.56 (m, 4H), 1.39 – 1.27 (m, 12H), 1.27 – 1.15 (m, 12H), 1.13 (d, J = 6.3 Hz, 3H), 0.98 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.95 – 0.84 (m, 6H); **^{13}C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 143.27, 130.02, 129.98, 127.8, 72.4, 61.9, 45.2, 39.5, 37.1, 34.7, 32.4, 32.1, 29.91, 29.88, 29.8, 29.7, 29.5, 29.2, 27.7, 27.3, 27.1, 23.6, 22.5, 20.4, 17.6, 14.19, 14.17; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3341, 2956, 2923, 2854, 1458, 1376, 1081, 1040; **ESI-MS** berechnet für $C_{28}H_{54}O_2Na$ ($M+Na^+$) 445.40160; gefunden 445.40220.

Diol SI-13 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit einer Reaktionszeit von

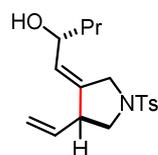


1.5 h dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1) als farbloses Öl erhalten (62.8 mg, 0.18 mmol, 92%, d.r. >20/1). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.99 (d, J = 10.3 Hz, 1H),

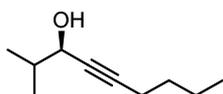
4.11 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 3.65 – 3.52 (m, 3H), 2.48 (dp, J = 10.3, 6.7 Hz, 1H), 2.27 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.13 – 1.98 (m, 2H), 1.90 – 1.78 (m, 1H), 1.73 – 1.65 (bs,

2H), 1.65 – 1.51 (m, 4H), 1.42 – 1.18 (m, 8H), 1.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.12 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 0.97 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.95 – 0.85 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.0, 142.9, 128.2, 72.3, 61.8, 60.4, 45.0, 39.4, 37.1, 34.4, 34.3, 32.5, 29.1, 27.2, 25.1, 23.6, 20.4, 17.5, 14.4, 14.2$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3354, 2956, 2930, 2864, 1735, 1718, 1458, 1371, 1181, 1086, 1036$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 365.26623; gefunden 365.26662.

Pyrrolidin 197: $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4]$ (5.4 mg, 2.5 mol%) wurde zu einer gerührten Lösung von En-In **196** (67.1 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 (0.2 M) bei 0 °C unter Argon Atmosphäre gegeben. Die resultierende gelbe Mischung wurde für 4 h gerührt und durch SiO_2 filtriert (*t*BuOMe). Alle flüchtigen Komponenten wurden unter Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 4/1 \rightarrow 0/1) gereinigt, um **197** als farbloses Öl zu erhalten (57.8 mg, 0.17 mmol, 86%, d.r. 11/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.75 - 7.67$ (m, 2H), 7.38 – 7.31 (m, 2H), 5.44 (ddd, $J = 16.7, 10.3, 8.4$ Hz, 1H), 5.23 – 5.06 (m, 3H), 4.14 – 4.04 (m, 1H), 3.99 (ddd, $J = 14.5, 2.6, 1.4$ Hz, 1H), 3.73 (dt, $J = 14.5, 2.3$ Hz, 1H), 3.65 (dd, $J = 9.3, 7.7$ Hz, 1H), 3.26 (q, $J = 8.7$ Hz, 1H), 2.69 (t, $J = 9.5$ Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.58 – 1.47 (m, 1H), 1.44 – 1.18 (m, 4H), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.0, 139.6, 135.3, 132.2, 129.9, 128.0, 126.7, 119.0, 70.0, 52.7, 49.5, 47.9, 39.7, 21.8, 18.7, 14.2$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3527, 2957, 2929, 2871, 1597, 1456, 1340, 1158, 1091, 1034, 1015$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{SNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 358.14474; gefunden 358.14520.

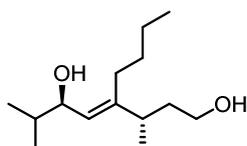


Propargylischer (R)-Alkohol 193: NEt_3 (0.84 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äquiv) wurde zu einer gerührten Suspension von $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (2.00 g, 5.5 mmol, 1.1 Äquiv) und (+)-*N*-Methylephedrin (1.08 g, 5.5 mmol, 1.1 Äquiv) in Toluol (15 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Nach zweistündigem Rühren wurde 1-Hexin (0.69 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äquiv) zugegeben und die resultierende Mischung für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Isobutyraldehyd (0.46 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äquiv) zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 16 h gerührt. Eine gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die

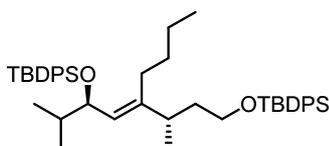


wässrige Phase wurde mit *t*BuOMe extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Pentan/Et₂O: 20/1) gereinigt, um **193** als farbloses Öl zu erhalten (694 mg, 4.5 mmol, 90%, 98% ee bestimmt mittels chiraler GC). $[\alpha]_D^{20} = -2.1$ (*c* = 1.0, CHCl₃); $[\alpha]_D^{20} = +9.7$ (*c* = 4.0, Hexan) (Lit.^[26] für (*S*)-Enantiomer: $[\alpha]_D^{23} = -9.9$ (*c* = 5.97, Hexan)); **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.20 – 4.10 (m, 1H), 2.22 (td, *J* = 7.0, 2.0 Hz, 2H), 1.83 (heptd, *J* = 6.8, 5.5 Hz, 1H), 1.74 – 1.62 (bs, 1H), 1.54 – 1.45 (m, 2H), 1.45 – 1.33 (m, 2H), 0.99 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.97 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.91 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 86.4, 79.9, 68.3, 34.8, 30.9, 22.1, 18.5, 18.3, 17.6, 13.7; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3360, 2958, 2923, 2872, 1467, 1381, 1366, 1251, 1149, 1021$; **ESI-MS** berechnet für C₁₀H₁₈ONa (M+Na⁺) 177.12498; gefunden 177.12497.

(3*S*,6*R*)-Diol 194 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift C mit [{Cp**Ru*Cl]₄] (3.75 mol%) und einer Reaktionszeit von 3 h dargestellt und nach vorsichtiger Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 4/1) als farbloses Öl erhalten (107.3 mg, 59%, 98% ee, d.r. >20/1). $[\alpha]_D^{20} = -5.8$ (*c* = 1.0, CHCl₃).

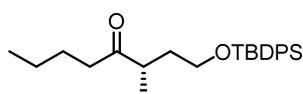


(5*R*,8*S*)-Bis-Silylether SI-14: Zu einer Lösung von (*3S,6R*)-Diol **194** (56.2 mg, 0.25 mmol, 1.0 equiv) und Imidazol (67 mg, 0.1 mmol, 4.0 Äquiv) in CH₂Cl₂ (0.5 mL, 0.5 M) bei Raumtemperatur wurde TBDPSCl (0.19 mL, 0.74 mmol, 3.0 Äquiv) gegeben und die resultierende Mischung wurde für 16 h gerührt. Eine gesättigte, wässrige NaHCO₃-Lösung wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 100/1) gereinigt, um **SI-14** als farbloses Öl zu erhalten (174 mg, 0.25 mmol, quant.). $[\alpha]_D^{20} = +19.2$ (*c* = 1.0, CHCl₃); **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 – 7.61 (m, 8H), 7.46 – 7.27 (m, 12H), 5.14 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 4.16 (dd, *J* = 9.2, 4.8 Hz, 1H), 3.59 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.10 (h, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.73 –



1.58 (m, 2H), 1.49 – 1.34 (m, 3H), 1.03 (s, 9H), 1.02 (s, 9H), 1.02 – 0.88 (m, 4H), 0.82 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.79 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.74 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.69 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.6, 136.3, 136.2, 135.7, 135.0, 134.7, 134.22, 134.21, 129.63, 129.61, 129.5, 129.3, 127.70, 127.69, 127.5, 127.2, 124.2, 74.6, 62.3, 39.2, 35.7, 34.7, 30.93, 30.85, 27.2, 27.0, 23.3, 20.1, 19.6, 19.3, 18.3, 14.0$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3071, 2956, 2930, 2893, 2857, 1471, 1427, 1389, 1362, 1217, 1107, 1047, 1006$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 727.43371; gefunden 727.43466.

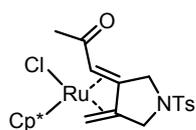
(S)-Keton 195: Ozon wurde bei -78 °C durch eine gerührte Lösung von (5*R*,8*S*)-Bis-



Silylether **SI-14** (73.6 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 (5 mL) geleitet bis eine tief-blaue Lösung entstanden war (ca. 30 min).

Dimethylsulfid (0.1 mL, 1.3 mmol, 13 Äquiv) wurde zur Reaktionsmischung zugeben, die daraufhin für 3 h bei -78 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 3 h gerührt wurde. Alle flüchtigen Komponenten wurden unter Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 50/1) gereinigt, um **195** als farbloses Öl zu erhalten (20.4 mg, 0.05 mmol, 49%). $[\alpha]_D^{20} = +6.0$ ($c = 0.34, \text{CHCl}_3$) (Lit.^[27]: $[\alpha]_D^{26} = +8.0$ ($c = 0.13, \text{CHCl}_3$)); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.64$ (dq, $J = 6.5, 1.4$ Hz, 4H), 7.46 – 7.34 (m, 6H), 3.65 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.80 (h, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.52 – 2.34 (m, 2H), 2.00 – 1.86 (m, 1H), 1.58 – 1.45 (m, 3H), 1.34 – 1.22 (m, 2H), 1.05 (s, 9H), 1.03 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.90 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 214.9, 135.7, 133.9, 133.8, 129.8, 127.8, 61.7, 42.7, 41.2, 35.6, 27.0, 26.0, 22.6, 19.3, 16.5, 14.1$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3071, 2958, 2930, 2857, 1711, 1461, 1378, 1258, 1106, 1086, 997$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{SiNa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 419.23768; gefunden 419.23812.

Komplex 199: $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4]$ (88.0 mg, 0.081 mmol, 0.27 Äquiv) wurde zu einer Lösung

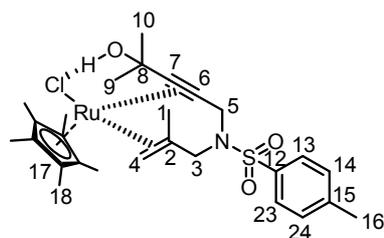


aus *N*-Allyl-*N*-(4-hydroxypent-2-in-1-yl)-4-methylbenzenesulfonamid^[9] (88.0 mg, 0.3 mmol, 1.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 (3 mL) gegeben und die entstandene Mischung für 2.5 h gerührt. Alle flüchtigen Komponenten

wurden unter Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 5/1) gereinigt, um **199** als orange/rotes Wachs

zu erhalten (58.3 mg, 0.1 mmol, 34%). Um Einkristalle, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren, zu erhalten, wurde der Feststoff in einer minimalen Menge THF gelöst, die erhaltene Lösung unter einem Argonstrom langsam etwas eingeengt und bei Raumtemperatur für 20 h gelagert.

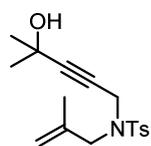
[Cp*Ru(En-In)Cl]-Komplex 202: [(Cp*RuCl)₄] (45.5 mg, 0.042 mmol, 1.0 Äquiv) und



En-In **200** (107.6 mg, 0.335 mmol, 8.0 Äquiv) wurden in THF (4 mL) gelöst und die entstandene orange/rote Lösung wurde unter einem Argonstrom langsam auf ca. 2 mL eingeengt. Durch Abkühlen dieser Lösung auf 0 °C wurden rote Einkristalle, die für die

Kristallstrukturanalyse geeignet waren, erhalten. ¹H NMR (400 MHz, 223 K, THF-*d*₈) δ = 7.68 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, 13, C23-*H*), 7.43 (m, 2H, 24, C14-*H*), 4.81 (d, *J* = 13.8 Hz, 1H, C5-*H'*), 4.68 (s, 1H, 11O-*H*), 4.48 (d, *J* = 12.6 Hz, 1H, C3-*H'*), 3.65 (s, 1H, C4-*H'*), 2.69 (d, *J* = 13.9 Hz, 1H, C5-*H''*), 2.58 (s, 1H, C4-*H''*), 2.40 (d, *J* = 3.5 Hz, 3H, C16-*H*), 1.73 (s, 3H, C9-*H*), 1.66 (d, *J* = 12.5 Hz, 1H, C3-*H''*), 1.40 (s, 3H, C10-*H*), 1.29 (s, 15H, C18-*H*), 1.04 (s, 3H, C1-*H*); ¹³C NMR (101 MHz, 223 K, THF) δ = 144.8 (C15), 133.0 (C12), 130.4 (C24, C14), 128.9 (C13, C23), 96.8 (C17), 82.5 (C2), 78.1 (C7), 75.6 (C6), 70.1 (C8), 64.4 (C4), 56.9 (C3), 36.0 (C10), 35.6 (C5), 34.4 (C9), 21.5 (C16), 19.3 (C1), 9.2 (C18).

En-In 200: *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.5 mL, 1.2 Äquiv) wurde langsam zu einer Lösung

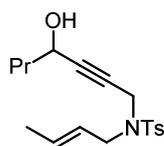


von 4-Methyl-*N*-(2-methylallyl)-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzenesulfonamid^[10] (527 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äquiv) in THF (4 mL, 0.5 M) bei -78 °C gegeben und die resultierende Mischung wurde für 30 min bei -78 °C gerührt. Aceton

(0.44 mL, 6.0 mmol, 3.0 Äquiv) wurde tropfenweise zugegeben. Nach einstündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Wasser und *t*BuOMe wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit *t*BuOMe extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1) gereinigt, um **200** als gelbliches Öl zu erhalten (521 mg, 1.6 mmol, 81%). ¹H NMR

(400 MHz, CDCl₃): δ = 7.78 – 7.72 (m, 2H), 7.35 – 7.30 (m, 2H), 5.01 – 4.91 (m, 2H), 4.05 (s, 2H), 3.73 (s, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.78 (dd, J = 1.5, 0.9 Hz, 3H), 1.42 (s, 1H), 1.24 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 143.6, 139.3, 136.5, 129.6, 128.1, 115.7, 90.6, 74.7, 64.9, 52.7, 35.8, 31.1, 21.6, 19.9; IR (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3515, 2981, 2925, 1442, 1347, 1329, 1161, 1098, 905; ESI-MS berechnet für C₁₇H₂₃NO₃SNa (M+Na⁺) 344.12909; gefunden 344.12893.

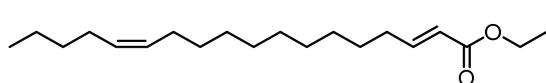
En-In 196: *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 1.4 mL, 1.1 Äquiv) wurde langsam zu einer Lösung



von *(E)*-*N*-(But-2-en-1-yl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzenesulfonamid^[11] (527 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äquiv) in THF (4 mL, 0.5 M) bei -78 °C gegeben und die resultierende Mischung wurde für 30 min

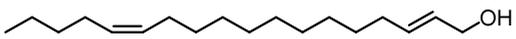
bei -78 °C gerührt. Butyraldehyd (0.54 mL, 6.1 mmol, 3.0 Äquiv) wurde tropfenweise zugegeben und nach 30-minütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 2.5 h gerührt. Wasser und *t*BuOMe wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit *t*BuOMe extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 5/1) gereinigt, um **196** als gelbliches Öl zu erhalten (479 mg, 1.4 mmol, 71%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 – 7.71 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 5.68 (dqt, J = 15.4, 6.5, 1.2 Hz, 1H), 5.37 (dtq, J = 15.2, 6.8, 1.6 Hz, 1H), 4.12 – 4.02 (m, 3H), 3.80 – 3.68 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.69 (dq, J = 6.6, 1.2 Hz, 3H), 1.51 – 1.30 (m, 3H), 1.25 (dtd, J = 8.6, 7.3, 6.1 Hz, 2H), 0.87 (t, J = 7.3 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 143.6, 136.4, 131.7, 129.5, 128.0, 124.7, 86.7, 77.7, 62.0, 48.5, 39.7, 35.8, 21.7, 18.4, 17.9, 13.8; IR (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3500, 2959, 2934, 2872, 1446, 1329, 1157, 1091, 1055, 1019; ESI-MS berechnet für C₁₈H₂₅NO₃SNa (M+Na⁺) 358.14474; gefunden 358.14445.

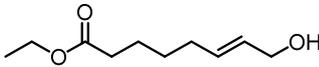
Dien SI-15: (*Z*)-11-Hexadecenal (1.00 g, 4,2 mmol, 1.0 Äquiv) wurde zu einer Lösung



von (Carbethoxymethylen)-triphenylphosphoran (1.75 g, 5.0 mmol, 1.2 Äquiv) in CH₂Cl₂ (4 mL) gegeben und die Reaktionsmischung wurde für 3 h unter

Rückfluss erhitzt und daraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt. Alle flüchtigen Komponenten wurden unter Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc: 30/1) gereinigt, um **SI-15** als farbloses Öl zu erhalten (1.22 g, 4.0 mmol, 95%, *E/Z*: >20/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.96 (dt, *J* = 15.6, 6.9 Hz, 1H), 5.80 (dt, *J* = 15.6, 1.6 Hz, 1H), 5.42 – 5.27 (m, 2H), 4.18 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.18 (qd, *J* = 7.1, 1.6 Hz, 2H), 2.07 – 1.92 (m, 4H), 1.50 – 1.38 (m, 2H), 1.38 – 1.18 (m, 19H), 0.95 – 0.83 (m, 3H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 167.0, 149.7, 130.0, 121.3, 60.3, 32.4, 32.1, 29.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.1, 27.3, 27.1, 22.5, 14.4, 14.2; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2924, 2854, 1721, 1654, 1464, 1367, 1308, 1264, 1178, 1043; **ESI-MS** berechnet für C₂₀H₃₆O₂Na (M+Na⁺) 331.26075; gefunden 331.26067.

Dien SI-16: DIBAL-H (1 M in CH₂Cl₂, 10.7 mL, 2.5 Äquiv) wurde langsam zu einer Lösung  aus Dien **SI-15** (1.32 g, 4.3 mmol, 1.0 Äquiv) in CH₂Cl₂ (8 mL) bei –78 °C zugegeben. Die resultierende Mischung wurde für 2 h bei –78 °C gerührt, bevor MeOH (5 mL) vorsichtig zugegeben und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Eine gesättigte, wässrige Rochellesalz-Lösung wurde zugegeben und die nach Rühren entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 10/1) gereinigt, um **SI-16** als farbloses Öl zu erhalten (1.09 g, 4.1 mmol, 97%). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.77 – 5.55 (m, 2H), 5.42 – 5.28 (m, 2H), 4.13 – 4.03 (m, 2H), 2.13 – 1.93 (m, 6H), 1.58 – 1.43 (bs, 1H), 1.43 – 1.19 (m, 18H), 0.99 – 0.83 (m, 3H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 133.8, 130.02, 130.00, 128.9, 64.0, 32.4, 32.1, 29.91, 29.72, 29.68, 29.63, 29.44, 29.34, 29.27, 27.3, 27.1, 22.5, 14.2; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3312, 2922, 2853, 1463, 1089, 1002, 968; **ESI-MS** berechnet für C₁₈H₃₄ONa (M+Na⁺) 289.25018; gefunden 289.24978.

Allylischer Alkohol SI-17: Grubbs Katalysator der zweiten Generation (59 mg, 0.07 mmol, 1 mol%) wurde zu einer Lösung von Ethyl 6-Heptenoat  (1.23 mL, 7 mmol, 1.0 Äquiv) and *trans*-Crotonaldehyd (2.9 mL, 35 mmol, 5.0 Äquiv) gegeben und die resultierende Lösung wurde für 5 h unter

Rückfluss erhitzt. Alle flüchtigen Komponenten wurden unter Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan/EtOAc: 5/1) gereinigt. Das resultierende Aldehyd wurde in MeOH (20 mL) aufgenommen und NaBH₄ (330 mg, 8.7 mmol, 1.2 Äquiv) wurde zu dieser Lösung zugegeben, die daraufhin für 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Eine gesättigte, wässrige NH₄Cl-Lösung wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten, wässrigen NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 5/1) gereinigt, um **SI-17** als farbloses Öl zu erhalten (0.97 g, 5.2 mmol, 74% über 2 Stufen). **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.74 – 5.56 (m, 2H), 4.19 – 4.04 (m, 4H), 2.29 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.13 – 2.01 (m, 2H), 1.70 – 1.57 (m, 2H), 1.52 – 1.47 (bs, 1H), 1.48 – 1.36 (m, 2H), 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 173.9, 132.8, 129.4, 63.9, 60.4, 34.3, 31.9, 28.7, 24.6, 14.4; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3408, 2981, 2933, 2859, 1732, 1373, 1181, 1150, 1094, 1008, 969; **ESI-MS** berechnet für C₁₀H₁₈O₃Na (M+Na⁺) 209.11481; gefunden 209.11477.

9.5. Ruthenium-katalysierte Dimethylzink-Addition an Alkine

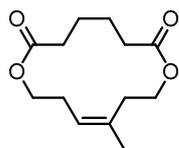
Allgemeine Arbeitsvorschrift D: Ruthenium-katalysierte Addition von Dimethylzink an interne Alkine

$[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (15 mol%) wurde zu einer gerührten Lösung eines Alkins (1.0 Äquiv) und reinem Dimethylzink (5.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 (0.5 M) bei Raumtemperatur unter Argon Atmosphäre gegeben und die resultierende Mischung wurde für 15 min gerührt. Eine gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung wurde vorsichtig zugegeben und entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/ EtOAc - oder Pentan/ Et_2O -Mischung) gereinigt, um das jeweilige trisubstituierte Olefin zu erhalten.

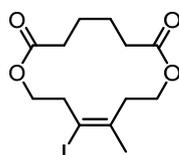
Allgemeine Arbeitsvorschrift E: Ruthenium-katalysierte Addition von Dimethylzink an methylverkappte Alkine

$[\{\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3\}\text{PF}_6]$ (15 mol%) wurde zu einer gerührten Lösung eines Alkins (1.0 Äquiv) und reinem Dimethylzink (5.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 (0.02 M) bei Raumtemperatur unter Argon Atmosphäre gegeben und die resultierende Mischung wurde für 15 min gerührt. Eine gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung wurde vorsichtig zugegeben und entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/ EtOAc - oder Pentan/ Et_2O -Mischung) gereinigt, um das jeweilige trisubstituierte Olefin zu erhalten.

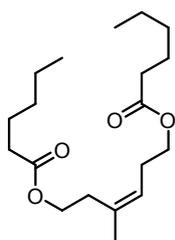
Olefin 213 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 10/1) als weißer Feststoff erhalten (42.2 mg, 0.18 mmol, 88%). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.23 (tq, *J* = 7.0, 1.4 Hz, 1H), 4.35 – 4.25 (m, 2H), 4.25 – 4.15 (m, 2H), 2.46 – 2.37 (m, 4H), 2.37 – 2.26 (m, 4H), 1.79 – 1.71 (m, 3H), 1.71 – 1.63 (m, 4H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 173.5, 173.4, 133.3, 125.5, 63.9, 61.2, 34.4, 34.3, 30.8, 27.9, 24.5, 24.4, 22.3; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2916, 2870, 1723, 1446, 1381, 1340, 1257, 1142, 1067; **ESI-MS** berechnet für C₁₃H₂₀O₄Na (M+Na⁺) 263.12537; gefunden 263.12533.



Alkenyliodid 214: [{Cp**Ru*(MeCN)₃}PF₆] (15.1 mg, 15 mol%) wurde zu einer gerührten Lösung von Makrolacton **15** (44.9 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv) und reinem Dimethylzink (103 μL, 1.0 mmol, 5.0 Äquiv) in CH₂Cl₂ (0.4 mL, 0.5 M) bei Raumtemperatur unter Argon Atmosphäre gegeben und die resultierende Mischung wurde für 15 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf –78 °C abgekühlt und eine Iod-Lösung in Et₂O (4 mL, 0.75 M, 15 Äquiv) wurde tropfenweise zugegeben. Die resultierende Suspension wurde für 15 min bei –78 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Eine gesättigte, wässrige NH₄Cl-Lösung wurde vorsichtig zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 5/1) gereinigt, um **214** als weißen Feststoff zu erhalten (62.2 mg, 0.17 mmol, 85%). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.37 – 4.28 (m, 4H), 2.87 (td, *J* = 5.2, 1.2 Hz, 2H), 2.71 – 2.60 (m, 2H), 2.42 – 2.30 (m, 4H), 2.05 – 1.96 (m, 3H), 1.74 – 1.61 (m, 4H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 173.34, 173.25, 138.6, 103.8, 64.3, 61.5, 38.7, 34.1, 34.0, 32.3, 28.8, 24.1, 24.0; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2952, 2917, 2866, 1721, 1444, 1381, 1341, 1256, 1143, 1072; **ESI-MS** berechnet für C₁₃H₁₉O₄I_{Na} (M+Na⁺) 389.02202; gefunden 389.02234.



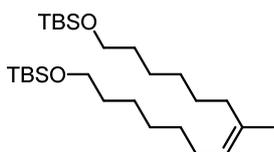
Olefin 215 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach



Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als farbloses Öl erhalten (58.7 mg, 0.18 mmol, 90%). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.24 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.11 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.04 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H), 2.41 – 2.31 (m, 4H), 2.28 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.28 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.74 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 1.68 – 1.52 (m, 4H), 1.42 – 1.20 (m, 8H), 0.96 – 0.79 (m, 6H); **¹³C NMR** (101

MHz, CDCl₃): δ = 174.02, 173.98, 134.1, 122.9, 63.9, 62.4, 34.5, 34.4, 31.5, 31.4, 27.7, 24.82, 24.78, 23.7, 22.5, 14.1; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2957, 2931, 2861, 1733, 1457, 1380, 1243, 1164, 1098, 1002; **ESI-MS** berechnet für C₁₉H₃₄O₄Na (M+Na⁺) 349.23492; gefunden 349.23520.

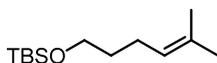
Olefin 216 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach



Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 100/1) als farbloses Öl erhalten (40.2 mg, 0.09 mmol, 85%, ca. 10% des Alkins waren enthalten). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.10 (td, *J* = 7.3, 1.6 Hz, 1H), 3.60 (td, *J* = 6.6, 1.6 Hz, 4H), 2.03 – 1.90 (m, 4H), 1.66 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H), 1.58 – 1.45

(m, 4H), 1.41 – 1.21 (m, 12H), 0.89 (s, 9H), 0.89 (s, 9H), 0.05 (s, 6H), 0.04 (s, 6H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 135.5, 125.4, 63.5, 33.0, 31.9, 30.3, 29.6, 29.3, 28.2, 27.9, 26.2, 25.95, 25.92, 23.6, 18.6, -5.1; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2928, 2856, 1463, 1253, 833, 772; **ESI-MS** berechnet für C₂₇H₅₈O₂Si₂Na (M+Na⁺) 493.38675; gefunden 493.38730.

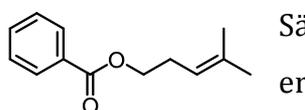
Olefin 217 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift E dargestellt und nach



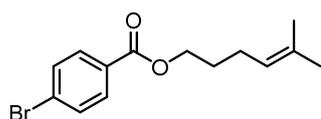
Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 20/1) als farbloses Öl erhalten (34.2 mg, 0.15 mmol, 75%, C₂/C₃: 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.11 (tdt, *J* = 7.2, 2.9, 1.4 Hz, 1H), 3.60 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.09 – 1.97 (m, 2H), 1.68 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 1.61 – 1.59 (bs, 3H), 1.58 – 1.50 (m, 2H), 0.89 (s, 9H), 0.05 (s, 6H); **¹³C NMR**

(101 MHz, CDCl₃): δ = 131.8, 124.3, 62.9, 33.2, 26.1, 25.9, 24.4, 18.5, 17.8, -5.1; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2929, 2886, 2857, 1253, 1096, 833, 773; **CI(Fe)-MS** berechnet für C₁₃H₂₉OSi (M+H⁺) 229.19877; gefunden 229.19851.

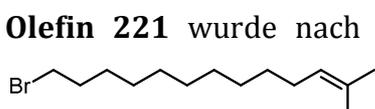
Olefin 218 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift E dargestellt und nach Säulenchromatographie (Pentan/Et₂O: 30/1) als farbloses Öl erhalten (32.8 mg, 0.17 mmol, 83%, C₂/C₃: 17/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.10 (ddq, *J* = 8.7, 5.8, 1.5 Hz, 1H), 4.03 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.41 – 2.23 (m, 4H), 1.70 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 1.67 – 1.55 (m, 5H), 1.38 – 1.23 (m, 4H), 0.93 – 0.86 (m, 3H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 174.1, 134.7, 119.5, 64.1, 34.5, 31.5, 27.8, 25.9, 24.8, 22.5, 17.9, 14.1; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2930, 2860, 1735, 1458, 1379, 1244, 1168, 1099; **CI(Fe)-MS** berechnet für C₁₂H₂₃O₂ (M+H⁺) 199.16981; gefunden 199.16960.



Olefin 219 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift E dargestellt und nach Säulenchromatographie (Pentan/Et₂O: 50/1) als farbloses Öl erhalten (28.7 mg, 0.14 mmol, 70%, C₂/C₃: 10/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.13 – 7.94 (m, 2H), 7.63 – 7.49 (m, 1H), 7.49 – 7.37 (m, 2H), 5.19 (tdt, *J* = 7.3, 3.0, 1.5 Hz, 1H), 4.28 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.56 – 2.34 (m, 2H), 1.72 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H), 1.69 – 1.64 (bs, 3H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 166.8, 134.9, 133.0, 130.6, 129.7, 128.5, 119.4, 64.8, 27.9, 25.9, 18.0; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2968, 2915, 2859, 1716, 1451, 1267, 1106, 1026, 996; **ESI-MS** berechnet für C₁₃H₁₆O₂Na (M+Na⁺) 227.10425; gefunden 227.10423.



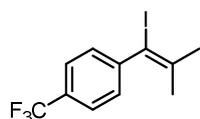
Olefin 220 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift E und nach Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 100/1) als gelbliches Öl erhalten (37.6 mg, 0.13 mmol, 63%, C₂/C₃: 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.97 – 7.83 (m, 2H), 7.65 – 7.50 (m, 2H), 5.14 (ddq, *J* = 8.7, 5.8, 1.5 Hz, 1H), 4.30 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.25 – 2.07 (m, 2H), 1.90 – 1.75 (m, 2H), 1.69 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H), 1.62 – 1.59 (bs, 3H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 166.1, 132.8, 131.8, 131.2, 129.5, 128.1, 123.3, 65.0, 28.9, 25.9, 24.6, 17.8; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2926, 2856, 1718, 1590, 1397, 1266, 1172, 1114, 1101, 1068, 1011; **ESI-MS** berechnet für C₁₄H₁₇O₂BrNa (M+Na⁺) 319.03042; gefunden 319.03059.



Olefin 221 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift E dargestellt und nach Säulenchromatographie (Pentan) als farbloses Öl erhalten (26.8 mg, 0.10 mmol, 49%, C₂/C₃: 4/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.11 (ddq, *J* = 8.6,

5.7, 1.4 Hz, 1H), 3.41 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.08 – 1.91 (m, 2H), 1.91 – 1.79 (m, 2H), 1.69 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H), 1.62 – 1.58 (bs, 3H), 1.49 – 1.37 (m, 2H), 1.37 – 1.18 (m, 12H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 131.3, 125.1, 34.3, 33.0, 30.1, 29.7, 29.6, 29.5, 28.9, 28.3, 28.2, 25.9, 17.8$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2925, 2854, 1714, 1461, 1370, 1242, 1167, 1070$. **EI-MS** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{Br}$ (M) 274.12963; gefunden 274.12937.

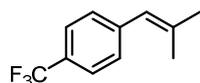
Alkenyliodid 222: $\{[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6\}$ (15.1 mg, 15 mol%) wurde zu einer gerührten



Lösung von 1-(Prop-1-en-1-yl)-4-(trifluoromethyl)benzol (36.8 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv) und reinem Dimethylzink (103 μL , 1 ml, 5.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 (10 mL, 0.02 M) bei Raumtemperatur unter Argon Atmosphäre

gegeben und die resultierende Mischung wurde für 15 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf -78 °C abgekühlt und eine Iod-Lösung in Et_2O (4 mL, 0.75 M, 15 Äquiv) wurde tropfenweise zugegeben. Die resultierende Suspension wurde für 15 min bei -78 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Eine gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung wurde vorsichtig zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Pentan) gereinigt, um **222** als gelbliches Öl zu erhalten (52.2 mg, 0.16 mmol, 80%, C_2/C_3 : $>99/1$); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60 - 7.52$ (m, 2H), 7.37 – 7.31 (m, 2H), 2.14 (s, 3H), 1.75 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.3, 141.34, 129.5, 129.5$ (q, $J = 32.6$ Hz), 124.1 (q, $J = 272.7$ Hz), 125.3 (q, $J = 3.7$ Hz), 92.3, 31.1, 21.3; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2993, 2915, 2855, 1405, 1320, 1231, 1163, 1121, 1105, 1065$; **EI-MS** berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{I}$ (M) 325.97793; gefunden 325.97794.

Olefin 223 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift E dargestellt und nach

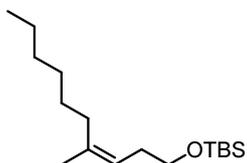


Säulenchromatographie (Pentan) als gelbliches Öl erhalten (23.3 mg, 0.12 mmol, 58%, C_2/C_3 : $>99/1$). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.62 - 7.51$ (m, 2H), 7.36 – 7.28 (m, 2H), 6.31 – 6.26 (bs, 1H), 1.93 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H), 1.87 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.4, 138.1, 129.0, 125.1$ (q, $J = 3.8$ Hz), 124.2, 27.1, 19.6 (Die zwei fehlenden Kohlenstoffsignale konnten aufgrund der ^{13}C - ^{19}F

nicht aufgelöst werden.); **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2975, 2934, 2918, 2858, 1321, 1162, 1119, 1106, 1067, 1017; **EI-MS** berechnet für C₁₁H₁₁F₃ (M) 200.08129; gefunden 200.08107.

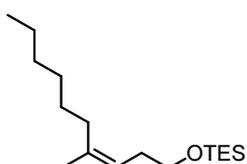
Olefin 225 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D mit [{Cp**Ru*(MeCN)₃]PF₆ (5 mol%) und reinem Dimethylzink (1.5 Äquiv) dargestellt und nach

Säulenchromatographie (Pentan/Et₂O: 50/1) als farbloses Öl erhalten (257 mg, 0.90 mmol, 90%, β/α : >99/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.18 – 5.02 (m, 1H), 3.57 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 2.31 – 2.16 (m, 2H), 2.08 – 1.95 (m, 2H), 1.69 – 1.66 (m, 3H), 1.42 – 1.17 (m, 8H), 0.90 (s, 9H), 0.92 – 0.86 (m, 3H), 0.05 (s, 6H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 137.9, 120.7, 63.6, 32.1, 32.0, 31.9, 29.5, 28.3, 26.2, 23.6, 22.8, 18.6, 14.3, -5.1; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2927, 2857, 1463, 1253, 1095, 937, 832; **ESI-MS** berechnet für C₁₇H₃₇OSi (M+H⁺) 285.26082; gefunden 285.26078.



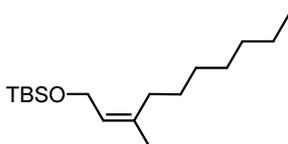
Olefin 226 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach

Säulenchromatographie (Pentan/Et₂O: 50/1) als farbloses Öl erhalten (37.5 mg, 0.13 mmol, 88%, α/β : >99/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.16 – 5.06 (m, 1H), 3.56 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.29 – 2.19 (m, 2H), 2.06 – 1.97 (m, 2H), 1.69 – 1.66 (m, 3H), 1.42 – 1.20 (m, 8H), 0.96 (t, *J* = 7.9 Hz, 9H), 0.92 – 0.85 (m, 3H), 0.60 (q, *J* = 7.9 Hz, 6H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 138.0, 120.6, 63.2, 32.1, 32.0, 31.9, 29.5, 28.3, 23.6, 22.8, 14.3, 6.9, 4.6; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2927, 2875, 2858, 1459, 1238, 1093, 1006; **ESI-MS** berechnet für C₁₇H₃₇OSi (M+H⁺) 285.26082; gefunden 285.26075.



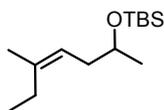
Olefin 227 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach

Säulenchromatographie (Pentan/Et₂O: 50/1) als farbloses Öl erhalten (37.4 mg, 0.13 mmol, 88%, α/β : >99/1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.33 – 5.27 (m, 1H), 4.16 (dq, *J* = 6.6, 1.2 Hz, 2H), 2.06 – 1.95 (m, 2H), 1.71 – 1.69 (m, 3H), 1.42 – 1.19 (m, 10H), 0.90 (s, 9H), 0.92 – 0.84 (m, 3H), 0.07 (s, 6H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 138.2, 124.9, 60.1, 32.3, 32.0, 29.7, 29.4, 28.3, 26.2, 23.6, 22.8, 18.6, 14.3, -4.9; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2972, 2856, 1463,

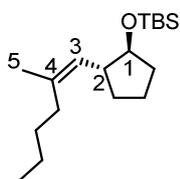


1253, 1086, 1057, 833; **ESI-MS** berechnet für $C_{17}H_{36}OSiNa$ ($M+Na^+$) 307.24276; gefunden 307.24261.

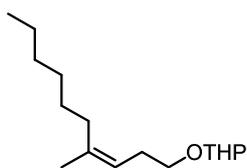
Olefin 228 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach Säulenchromatographie (Pentan/ Et_2O : 50/1) als farbloses Öl erhalten (41.5 mg, 0.17 mmol, 86%, α/β : >99/1). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.16 – 5.03 (m, 1H), 3.83 – 3.69 (m, 1H), 2.22 – 2.12 (m, 1H), 2.12 – 1.95 (m, 3H), 1.70 – 1.67 (m, 3H), 1.11 (d, J = 6.1 Hz, 3H), 0.96 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 0.88 (s, 9H), 0.04 (d, J = 1.8 Hz, 6H); **^{13}C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 138.6, 121.0, 69.3, 38.2, 26.1, 25.0, 23.7, 23.2, 18.4, 12.9, -4.46, -4.54; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2963, 2929, 2857, 1462, 1375, 1253, 1130, 1081, 1001, 833; **ESI-MS** berechnet für $C_{14}H_{31}OSi$ ($M+H^+$) 243.21387; gefunden 243.21397.



Olefin 229 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach Säulenchromatographie (Pentan) als farbloses Öl erhalten (27.0 mg, 0.09 mmol, 61%, α/β : 2/1). Die 1H NMR- und ^{13}C NMR- Signale konnten nicht eindeutig den beiden Regioisomeren zugeordnet werden, weshalb nur die signifikanten Signale des Hauptisomers angegeben werden. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.90 (d, J = 10.1 Hz, 1H, C3-H), 3.82 – 3.66 (m, 1H, C1-H), 2.68 – 2.45 (m, 1H, C2-H), 1.67 (d, J = 1.4 Hz, 3H, C5-H), 0.86 (s, 9H), 0.00 (d, J = 4.8 Hz, 6H); **^{13}C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 136.2 (C4), 128.5 (C3), 80.3 (C1), 47.2 (C2), 26.0, 23.7 (C5), -4.5, -4.6; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2955, 2928, 2857, 1463, 1250, 1115, 875, 833, 773; **ESI-MS** berechnet für $C_{18}H_{37}OSi$ ($M+H^+$) 297.26082; gefunden 297.26071.

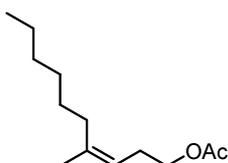


Olefin 230 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach Säulenchromatographie (Pentan/ Et_2O : 100/1 \rightarrow 50/1) als farbloses Öl erhalten (30.8 mg, 0.12 mmol, 81%, α/β : >99/1). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.13 (t, J = 6.9 Hz, 1H), 4.59 (dd, J = 4.5, 2.7 Hz, 1H), 3.88 (ddd, J = 11.1, 7.4, 3.6 Hz, 1H), 3.70 (dt, J = 9.5, 7.4 Hz, 1H), 3.56 – 3.44 (m, 1H), 3.37 (dt, J = 9.5, 7.3 Hz, 1H), 2.39 – 2.20 (m, 2H), 2.08 – 1.94 (m, 2H), 1.91 – 1.78 (m, 1H), 1.76 – 1.68 (m, 1H), 1.70 – 1.66 (m, 3H), 1.63 – 1.46 (m, 4H), 1.42 – 1.19 (m, 8H), 0.94 – 0.81



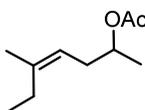
(m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.0, 120.7, 98.9, 67.6, 62.5, 32.1, 32.0, 30.9, 29.5, 28.7, 28.2, 25.6, 23.6, 22.8, 19.8, 14.3$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2924, 2856, 1453, 1137, 1119, 1276, 1031$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 277.21380; gefunden 277.21389.

Olefin 231 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach Säulenchromatographie (Pentan/ Et_2O : 30/1) als farbloses Öl erhalten



(35.2 mg, 0.17 mmol, 83%, α/β : 2/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.12 - 5.06$ (m, 1H), 4.02 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.41 - 2.26 (m, 2H), 2.04 (s, 3H), 2.03 - 1.94 (m, 2H), 1.70 - 1.67 (m, 3H), 1.42 - 1.20 (m, 8H), 0.92 - 0.84 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.3, 139.0, 119.6, 64.5, 32.0, 32.0, 29.4, 28.2, 27.5, 23.6, 22.8, 21.2, 14.3$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2957, 2926, 2856, 1741, 1454, 1380, 1364, 1229, 1035$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 235.16685; gefunden 235.16683.

Olefin 232 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D dargestellt und nach Säulenchromatographie (Pentan/ Et_2O : 30/1) als farbloses Öl erhalten (37.0



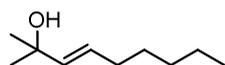
mg, 0.13 mmol, 72%, α/β : 6/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.10 - 5.00$ (m, 1H), 4.92 - 4.80 (m, 1H), 2.35 - 2.23 (m, 1H), 2.23 - 2.11 (m, 1H), 2.07 - 1.98 (m, 2H), 2.02 (s, 3H), 1.73 - 1.67 (m, 3H), 1.20 (dd, $J = 6.3, 1.2$ Hz, 3H), 0.96 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.9, 140.2, 118.9, 71.2, 34.2, 25.0, 23.1, 21.6, 19.6, 12.8$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2969, 2935, 2876, 1736, 1450, 1371, 1237, 1134, 1056, 1017, 955$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 171.13796; gefunden 171.13792.

9.6. Ruthenium katalysierte *trans*- und *gem*-Hydrierung von Alkinen

Allgemeine Arbeitsvorschrift F: Ruthenium-katalysierte *trans*-Hydrierung tertiärer, propargylischer Alkohole

Ein Schlenk-Gefäß mit einer gerührten Lösung eines Alkins (1.0 Äquiv) und $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ (2.5 mol%) in 1,2-Dichlorethan (0.1 M) unter Argon Atmosphäre wurde in ein auf 70 °C vorgeheiztes Ölbad getaucht. Um die Argon Atmosphäre durch eine Wasserstoff Atmosphäre auszutauschen, wurde H_2 -Gas für ca. 3 min von einem Ballon durch eine Auslass-Kanüle in das Reaktionsgefäß eingeleitet (ca. die Hälfte des Lösungsmittels verdampfte dabei). Die Auslass-Kanüle wurde entfernt und die Reaktionsmischung wurde unter Wasserstoffdruck des Ballons für 2 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Komponenten unter Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/EtOAc-Mischung) gereinigt, um das jeweilige Olefin zu erhalten.

Olefin 260 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F dargestellt und nach

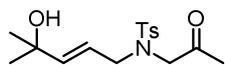


Säulenchromatographie (Pentan/ Et_2O : 5/1) als farbloses Öl erhalten (20.8 mg, 0.13 mmol, 67%, *E/Z*: 9/1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ =

5.67 – 5.55 (m, 2H), 2.08 – 1.95 (m, 2H), 1.45 – 1.22 (m, 7H), 1.31 (s, 6H), 0.93 – 0.83 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 138.0, 127.5, 70.8, 32.3, 31.5, 30.0, 29.2, 22.7, 14.2;

IR (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3364, 2960, 2925, 2856, 1461, 1376, 1148, 970, 906; **EI-MS** berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (M): 156.15142; gefunden 156.15136.

Olefin 262 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F dargestellt und nach

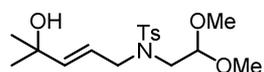


Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 1/1) als gelbliches Öl erhalten (20.2 mg, 0.06 mmol, 62%, *E/Z*: >98/2). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ

= 7.75 – 7.65 (m, 2H), 7.35 – 7.27 (m, 2H), 5.67 (dt, J = 15.6, 1.2 Hz, 1H), 5.49 (dt, J = 15.5, 6.8 Hz, 1H), 3.88 (s, 2H), 3.78 (dd, J = 6.8, 1.2 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.24 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 204.5, 144.1, 143.9, 136.3, 129.9, 127.5, 120.7, 70.5,

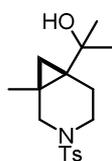
56.1, 50.7, 29.7, 27.2, 21.7; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3516, 2972, 2927, 1733, 1335, 1155, 1099; **ESI-MS** berechnet für C₁₆H₂₃NO₄SNa (M+Na⁺) 348.12400; gefunden 348.12366.

Olefin 263 wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F dargestellt und nach



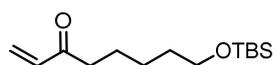
Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1) als gelbliches Öl erhalten (54.7 mg, 0.15 mmol, 74%, *E/Z*: >98/2). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.74 – 7.68 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 2H), 5.67 (dt, *J* = 15.7, 1.3 Hz, 1H), 5.40 (dt, *J* = 15.6, 6.5 Hz, 1H), 4.51 (t, *J* = 5.4 Hz, 1H), 3.90 (dd, *J* = 6.6, 1.3 Hz, 2H), 3.39 (s, 6H), 3.20 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.22 (s, 6H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 143.5, 142.7, 137.5, 129.8, 127.4, 121.4, 104.9, 70.5, 55.2, 50.8, 48.6, 29.7, 21.6; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3512, 2969, 2928, 2837, 1448, 1336, 1154, 1122, 1087, 1068, 971; **ESI-MS** berechnet für C₁₇H₂₇NO₅SNa (M+Na⁺) 380.15021; gefunden 380.15026.

Zyklopropan 268: Eine gerührte Lösung von En-In **200** (32.1 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äquiv)



und [{Cp**Ru*}]₄ (3.6 mg, 2.5 mol%) in 1,2-Dichlorethan (1 mL) unter Argon Atmosphäre wurde in ein auf 70 °C vorgeheiztes Ölbad getaucht. Um die Argon Atmosphäre durch eine Wasserstoff Atmosphäre auszutauschen, wurde H₂-Gas für ca. 3 min von einem Ballon durch eine Auslass-Kanüle in das Reaktionsgefäß eingeleitet (ca. die Hälfte des Lösungsmittels verdampfte dabei). Die Auslass-Kanüle wurde entfernt und die Reaktionsmischung wurde unter Wasserstoffdruck des Ballons für 2 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Komponenten unter Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 5/1 → 3/1) gereinigt, um **268** als gelbliches Öl zu erhalten (19.1 mg, 0.06 mmol, 59%). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.67 – 7.59 (m, 2H), 7.36 – 7.28 (m, 2H), 3.52 (dd, *J* = 11.3, 1.8 Hz, 1H), 3.41 (dddd, *J* = 11.7, 6.4, 3.4, 1.8 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.41 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 2.21 (ddd, *J* = 11.6, 10.8, 5.5 Hz, 1H), 1.84 (ddd, *J* = 14.1, 10.8, 6.4 Hz, 1H), 1.72 (dddd, *J* = 14.1, 5.5, 3.4, 1.0 Hz, 1H), 1.32 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 0.80 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 0.58 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H); **¹³C NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ = 143.5, 133.6, 129.8, 127.8, 72.7, 52.0, 44.5, 31.0, 29.5, 28.6, 26.5, 22.5, 21.7, 18.9, 16.9; **IR** (Film/cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3538, 2975, 2926, 2869, 1337, 1163, 1090, 969; **ESI-MS** berechnet für C₁₇H₂₅NO₃SNa (M+Na⁺) 346.14474; gefunden 346.14451.

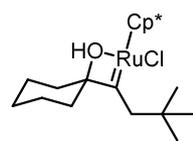
En-On 272: 1-(5-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)pent-1-in-1-yl)zyklopropan-1-ol^[2] (50.9



mg, 0.2 mmol, 1.0 Äquiv) wurde zu einer gerührten Lösung von $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ (5.4 mg, 2.5 mol%) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) unter Argon

Atmosphäre bei Raumtemperatur gegeben. Um die Argon Atmosphäre durch eine Wasserstoff Atmosphäre auszutauschen, wurde H_2 -Gas für ca. 3 min von einem Ballon durch eine Auslass-Kanüle in das Reaktionsgefäß eingeleitet (ca. die Hälfte des Lösungsmittels verdampfte dabei). Die Auslass-Kanüle wurde entfernt und die Reaktionsmischung wurde unter Wasserstoffdruck des Ballons für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Komponenten wurden unter Vakuum entfernt und der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 50/1) gereinigt, um **272** als gelbliches Öl zu erhalten (17.3 mg, 0.07 mmol, 34%). **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.35 (dd, J = 17.7, 10.5 Hz, 1H), 6.21 (dd, J = 17.7, 1.3 Hz, 1H), 5.81 (dd, J = 10.5, 1.3 Hz, 1H), 3.60 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.59 (dd, J = 7.9, 7.0 Hz, 2H), 1.75 – 1.59 (m, 2H), 1.59 – 1.46 (m, 4H), 1.43 – 1.27 (m, 2H), 0.89 (s, 9H), 0.04 (s, 6H); **$^{13}\text{C NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ = 201.1, 136.7, 128.0, 63.1, 39.8, 32.8, 26.1, 25.7, 24.0, 18.5, -5.1; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3422, 2934, 2861, 1702, 1679, 1461, 1404, 1109, 1074; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Si}$ ($\text{M}+\text{H}^+$) 257.19313; gefunden 257.19301.

$[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{carben})\text{Cl}]$ (255): 1-(3,3-Dimethylbut-1-in-1-yl)zyklohexan-1-ol^[13] (33.8 mg,



0.19 mmol, 4 Äquiv) wurde zu einer gerührten Lösung von $[\{\text{Cp}^*\text{RuCl}\}_4]$ (50.9 mg, 0.05 mmol, 1.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 (3 mL) unter Argon Atmosphäre bei Raumtemperatur gegeben. Um die Argon Atmosphäre

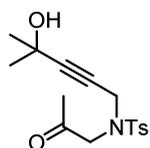
durch eine Wasserstoff Atmosphäre auszutauschen, wurde H_2 -Gas für ca. 3 min von einem Ballon durch eine Auslass-Kanüle in das Reaktionsgefäß eingeleitet (ca. 0.5 mL des Lösungsmittels verdampfte dabei). Die Auslass-Kanüle wurde entfernt und die Reaktionsmischung wurde unter Wasserstoffdruck des Ballons für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Komponenten wurden unter Hoch-Vakuum entfernt und der resultierende braune Feststoff wurde in Pentan aufgenommen. Nach Filtration unter Argon Atmosphäre wurde die braune Lösung über 13 h von 10 °C auf -30 °C abgekühlt, um Einkristalle, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren, zu erhalten. NMR-Spektren wurden von Dr. M. Leutzsch aufgenommen.^[28]

Alkinol 259: *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 3.1 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äquiv) wurde langsam zu einer Lösung von 1-Heptin (0.72 mL, 5.5 mmol, 1.1 Äquiv) in THF (10 mL, 0.2 M) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben und die resultierende Mischung wurde für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Aceton (0.73 mL, 10 mmol, 2.0 Äquiv) wurde tropfenweise zugegeben und nach 30-minütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 30 min gerührt. Eine gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung und *t*BuOMe wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit *t*BuOMe extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Pentan/ Et_2O : 5/1) gereinigt, um **259** als farbloses Öl zu erhalten (680 mg, 4.4 mmol, 88%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.17$ (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.84 – 1.81 (bs, 1H), 1.57 – 1.44 (m, 2H), 1.50 (s, 6H), 1.41 – 1.26 (m, 4H), 0.95 – 0.86 (m, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 85.2, 82.8, 65.5, 31.9, 31.2, 28.5, 22.3, 18.7, 14.1$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3350, 2979, 2958, 2931, 2861, 1459, 1362, 1239, 1164, 1143, 949$; **ESI-MS** berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ONa}$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) 177.12498; gefunden 177.12493.

Alkinol SI-18: *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 3.1 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äquiv) wurde langsam zu einer Lösung von *N*-(2,2-Dimethoxyethyl)-4-methyl-*N*-(prop-2-in-1-yl)benzolsulfonamid^[14] (640 mg, 2.2 mmol, 1.0 Äquiv) in THF (4 mL, 0.2 M) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben und die resultierende Mischung wurde für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Aceton (0.32 mL, 4.3 mmol, 2 Äquiv) wurde tropfenweise zugegeben und nach einstündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt. Eine gesättigte, wässrige NH_4Cl -Lösung wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit *t*BuOMe extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/ EtOAc : 2/1) gereinigt, um **SI-18** als gelbliches Öl zu erhalten (718 mg, 2.0 mmol, 93%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.80 - 7.73$ (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 4.56 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H), 4.26 (s, 2H), 3.43 (s, 6H), 3.26 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 2.42 (s, 4H), 1.24 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.8, 136.4, 129.7, 128.0, 104.7, 90.3, 75.4, 64.9, 55.0, 47.8, 38.5, 31.1, 21.6$; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3449, 2981, 2934,$

2837, 1444, 1341, 1157, 1125, 1088, 1066; **ESI-MS** berechnet für $C_{17}H_{25}NO_5SNa$ ($M+Na^+$) 378.13457; gefunden 378.13449.

Alkinol SI-19: Ozon wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durch eine gerührte Lösung von En-In **200** (321



mg, 1.0 mmol, 1.0 Äquiv) in CH_2Cl_2 (5 mL) geleitet bis das Startmaterial laut DC verbraucht war. Dimethylsulfid (0.5 mL, 6.8 mmol, 6.8 Äquiv) wurde zur Reaktionsmischung zugeben, die daraufhin für 2 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, auf

Raumtemperatur erwärmt und für weitere 1 h gerührt wurde. Wasser wurde zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und unter reduziertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Hexan/EtOAc: 2/1 \rightarrow 1/1) gereinigt, um **SI-19** als gelbliches Öl zu erhalten (197 mg, 0.6 mmol, 61%). **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.74 – 7.57 (m, 2H), 7.31 – 7.21 (m, 2H), 4.10 (d, J = 0.7 Hz, 2H), 3.89 (s, 2H), 2.37 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 1.24 (s, 6H); **^{13}C NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 203.9, 144.2, 135.6, 129.9, 127.9, 91.3, 74.5, 65.0, 55.8, 38.5, 31.1, 27.3, 21.7; **IR** (Film/ cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3498, 2981, 2930, 1732, 1347, 1158, 1101; **ESI-MS** berechnet für $C_{16}H_{21}NO_4SNa$ ($M+Na^+$) 346.10835; gefunden 346.10819.

9.7. Referenzen

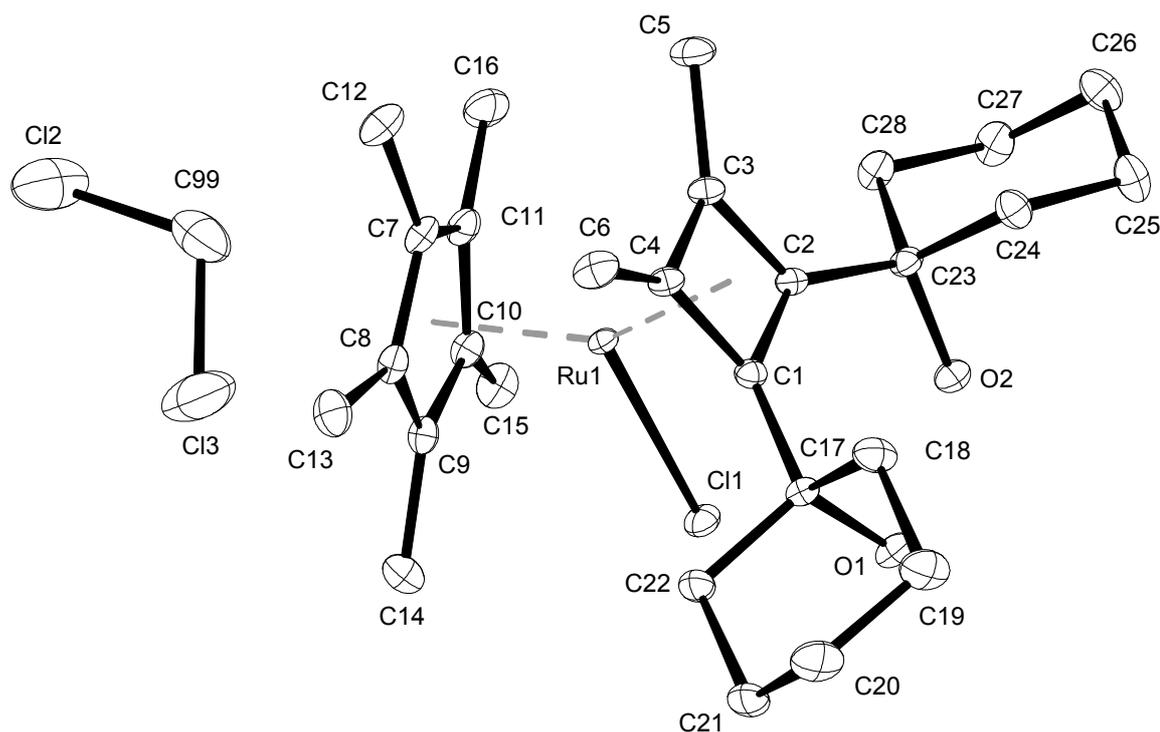
- [1] A. J. Leusink, H. A. Budding, J. W. Marsman, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 285-294.
- [2] D. J. Tindall, H. Krause, A. Fürstner, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2398-2403.
- [3] a) J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11045-11057; b) J. Heppekausen, R. Stade, A. Kondoh, G. Seidel, R. Goddard, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10281-10299.
- [4] G. M. Shibuya, J. S. Kanady, C. D. Vanderwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12514-12518.
- [5] K. M. Buchner, T. B. Clark, J. M. N. Loy, T. X. Nguyen, K. A. Woerpel, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2173-2175.
- [6] H. J. Reich, J. E. Holladay, J. D. Mason, W. H. Sikorski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12137-12150.
- [7] J. M. Barks, D. W. Knight, G. G. Weingarten, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 719-720.
- [8] J. M. Barks, D. W. Knight, C. J. Seaman, G. G. Weingarten, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7259-7262.
- [9] B. M. Trost, A. Breder, B. M. O'Keefe, M. Rao, A. W. Franz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4766-4769.
- [10] F. Monnier, C. Vovard-Le Bray, D. Castillo, V. Aubert, S. Dérien, P. H. Dixneuf, L. Toupet, A. Ienco, C. Mealli, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6037-6049.
- [11] M. E. Krafft, L. V. R. Boñaga, J. A. Wright, C. Hirosawa, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1233-1246.
- [12] R. E. Doolittle, D. G. Patrick, R. H. Heath, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5063-5066.
- [13] D. Tejedor, L. Cotos, G. Méndez-Abt, F. García-Tellado, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10655-10661.
- [14] L. Huang, H.-B. Yang, D.-H. Zhang, Z. Zhang, X.-Y. Tang, Q. Xu, M. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6767-6771.
- [15] M. D. Mbaye, B. Demerseman, J.-L. Renaud, L. Toupet, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 835-841.
- [16] T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1984**, *3*, 274-278.
- [17] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698-1719.
- [18] P. J. Fagan, W. S. Mahoney, J. C. Calabrese, I. D. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1843-1852.

- [19] U. Koelle, J. Kossakowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, 383-398.
- [20] A. Hörnig, U. Englert, U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 255-261.
- [21] B. Dutta, R. Scopelliti, K. Severin, *Organometallics* **2008**, 27, 423-429.
- [22] H.-J. Zhang, B. Demerseman, Z. Xi, C. Bruneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 3212-3217.
- [23] O. V. Gusev, M. A. Ievlev, T. y. A. Peganova, M. G. Peterleitner, P. V. Petrovskii, Y. F. Oprunenko, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 93-100.
- [24] C. Nataro, J. Chen, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1868-1875.
- [25] E. Rüba, K. Mereiter, K. M. Soldouzi, C. Gemel, R. Schmid, K. Kirchner, E. Bustelo, M. C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics* **2000**, 19, 5384-5391.
- [26] K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8738-8739.
- [27] M. Ojika, J. Qi, Y. Kito, Y. Sakagami, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, 18, 1763-1765.
- [28] M. Leutzsch, Dissertation, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung/Universität Köln **2015**.

10. Appendix

10.1. Kristallographische Daten

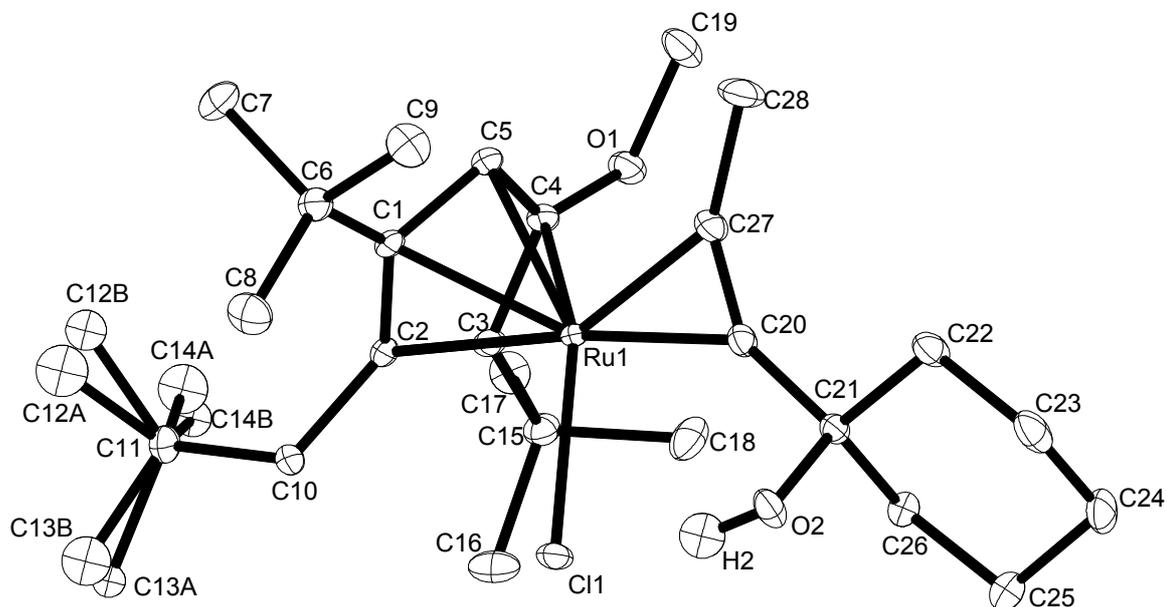
[Cp*Ru(Zyklobutadien)Cl] 75



Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Empirical formula	C ₂₉ H ₄₅ Cl ₃ O ₂ Ru
Color	orange
Formula weight	633.07 g · mol ⁻¹
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	MONOCLINIC
Space group	P2 ₁ /c, (no. 14)

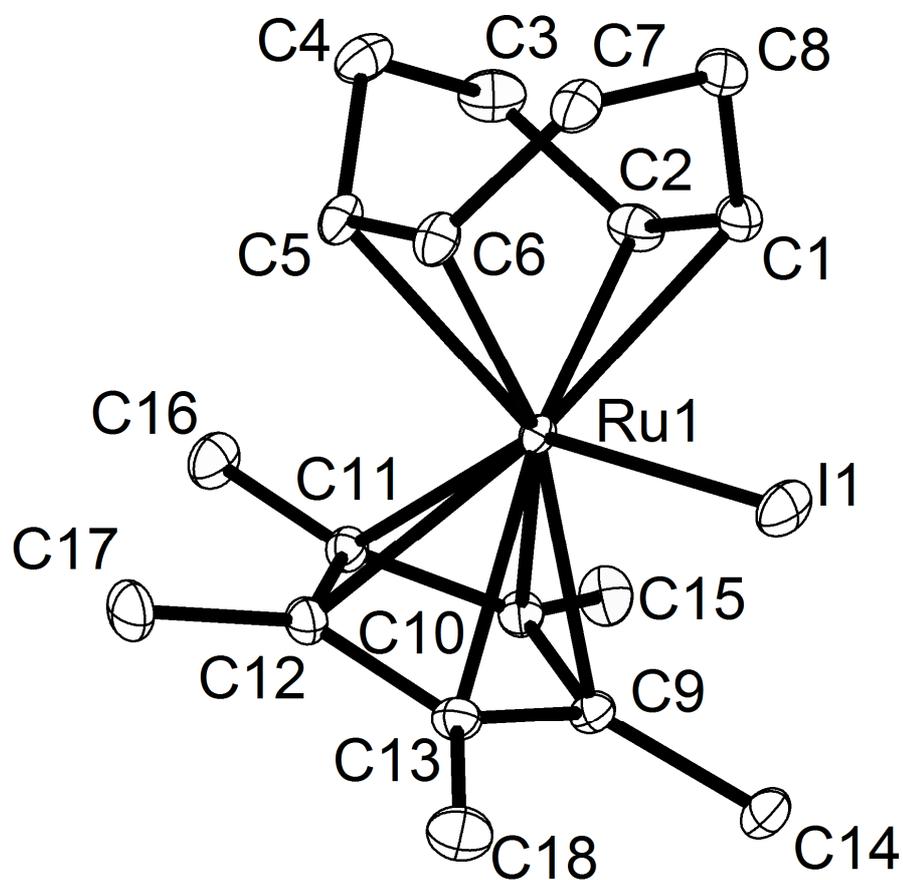
Unit cell dimensions	a = 16.545(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 8.6384(14) Å	$\beta = 97.279(3)^\circ$.
	c = 20.662(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2929.3(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.435 Mg · m ⁻³	
Absorption coefficient	0.833 mm ⁻¹	
F(000)	1320 e	
Crystal size	0.18 x 0.10 x 0.03 mm ³	
θ range for data collection	2.473 to 30.032°.	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -12 ≤ k ≤ 12, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	63753	
Independent reflections	8545 [R _{int} = 0.0606]	
Reflections with I > 2σ(I)	7053	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.93 and 0.63	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8545 / 0 / 325	
Goodness-of-fit on F ²	1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0336	wR ² = 0.0747
R indices (all data)	R ₁ = 0.0463	wR ² = 0.0798
Largest diff. peak and hole	1.6 and -1.2 e · Å ⁻³	

[Cp[^]Ru(Alkin)Cl] 76

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

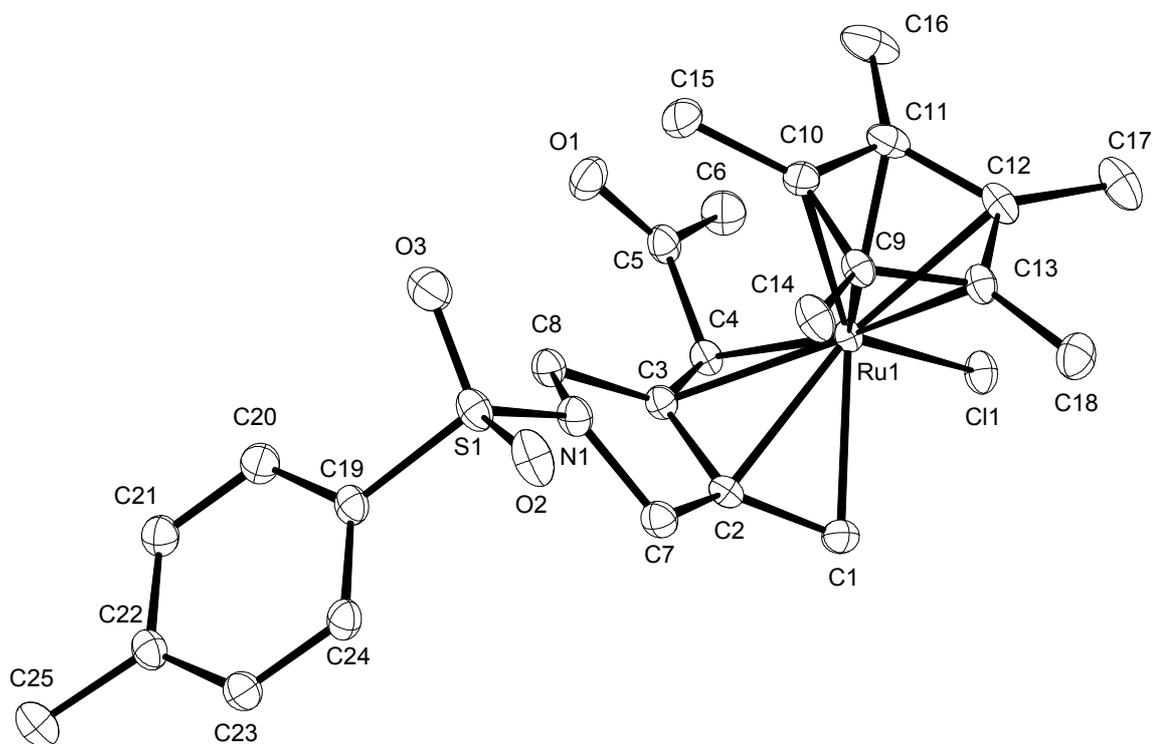
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₇ Cl O ₂ Ru	
Color	orange	
Formula weight	552.17 g·mol ⁻¹	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	MONOCLINIC	
Space group	p 21/c, (no. 14)	
Unit cell dimensions	a = 13.386(3) Å	α = 90°.
	b = 13.440(3) Å	β = 108.401(4)°.
	c = 15.706(3) Å	γ = 90°.
Volume	2681.2(9) Å ³	

Z	4	
Density (calculated)	1.368 Mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	0.706 mm ⁻¹	
F(000)	1168 e	
Crystal size	0.10 x 0.07 x 0.02 mm ³	
θ range for data collection	2.313 to 31.059°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	61963	
Independent reflections	8501 [R _{int} = 0.0666]	
Reflections with I > 2σ(I)	6739	
Completeness to θ = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.98605 and 0.93059	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8501 / 0 / 301	
Goodness-of-fit on F ²	1.026	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0314	wR ² = 0.0626
R indices (all data)	R ₁ = 0.0499	wR ² = 0.0685
Extinction coefficient	0	
Largest diff. peak and hole	0.760 and -1.164 e·Å ⁻³	

[Cp*Ru(cod)I] (29)

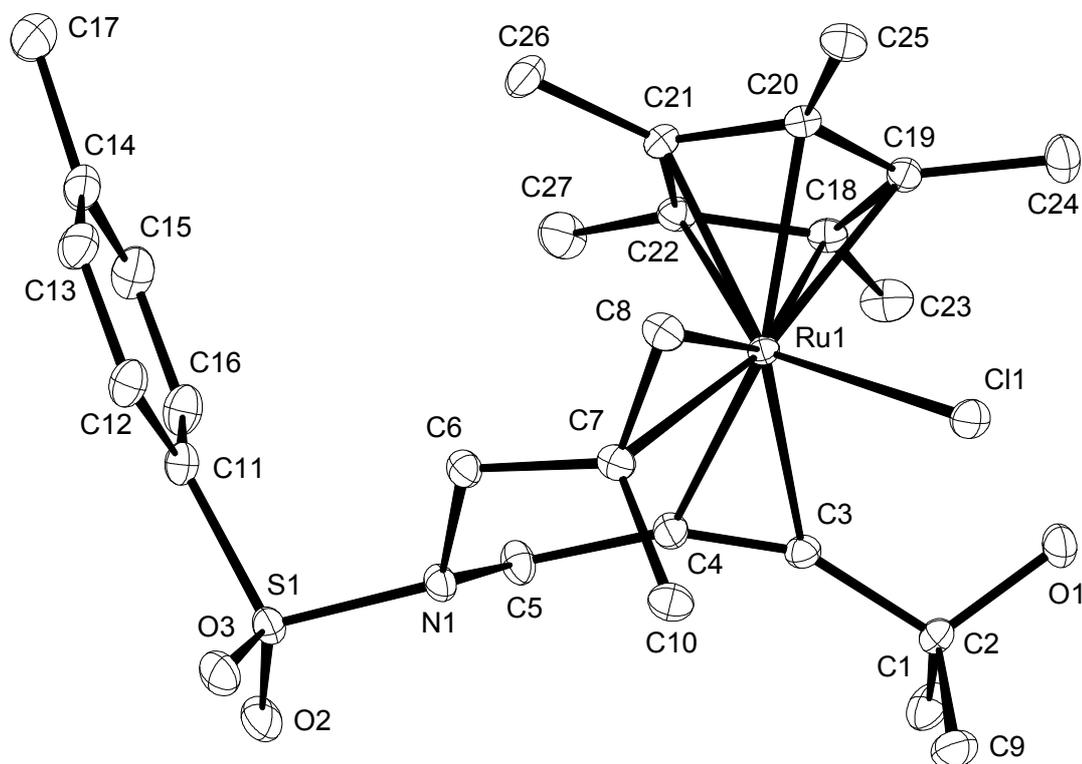
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₇ I Ru	
Color	orange	
Formula weight	471.36 g·mol ⁻¹	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$, (no. 2)	
Unit cell dimensions	a = 8.9058(14) Å	α = 71.447(3)°.
	b = 9.1793(15) Å	β = 84.938(2)°.

	$c = 12.254(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 63.920(2)^\circ$.
Volume	$851.5(2) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	$1.839 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	2.723 mm^{-1}	
F(000)	464 e	
Crystal size	$0.28 \times 0.22 \times 0.08 \text{ mm}^3$	
θ range for data collection	1.756 to 34.971° .	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$, $-14 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	29614	
Independent reflections	7463 [$R_{\text{int}} = 0.0198$]	
Reflections with $I > 2\sigma(I)$	6814	
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.82355 and 0.55467	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7463 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F^2	1.069	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0157$	$wR^2 = 0.0378$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0191$	$wR^2 = 0.0397$
Extinction coefficient	0	
Largest diff. peak and hole	0.870 and $-1.207 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	

[Cp*Ru(Dien-On)Cl]-Komplex 199**Kristalldaten und Strukturverfeinerung**

Empirical formula	C ₂₅ H ₃₂ Cl N O ₃ Ru S	
Color	orange	
Formula weight	563.09 g · mol ⁻¹	
Temperature	100.15 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , (no. 19)	
Unit cell dimensions	a = 8.9882(10) Å	α = 90°.
	b = 10.6912(9) Å	β = 90°.
	c = 24.9109(12) Å	γ = 90°.
Volume	2393.8(4) Å ³	

Z	4	
Density (calculated)	1.562 Mg · m ⁻³	
Absorption coefficient	0.881 mm ⁻¹	
F(000)	1160 e	
Crystal size	0.04 x 0.04 x 0.02 mm ³	
θ range for data collection	3.271 to 34.975°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -40 ≤ l ≤ 40	
Reflections collected	61936	
Independent reflections	10512 [R _{int} = 0.0696]	
Reflections with I > 2σ(I)	9746	
Completeness to θ = 27.500°	99.7 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.98 and 0.96	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10512 / 0 / 308	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0374	wR ² = 0.0904
R indices (all data)	R ₁ = 0.0430	wR ² = 0.0951
Absolute structure parameter	-0.035(14)	
Largest diff. peak and hole	0.8 and -2.5 e · Å ⁻³	

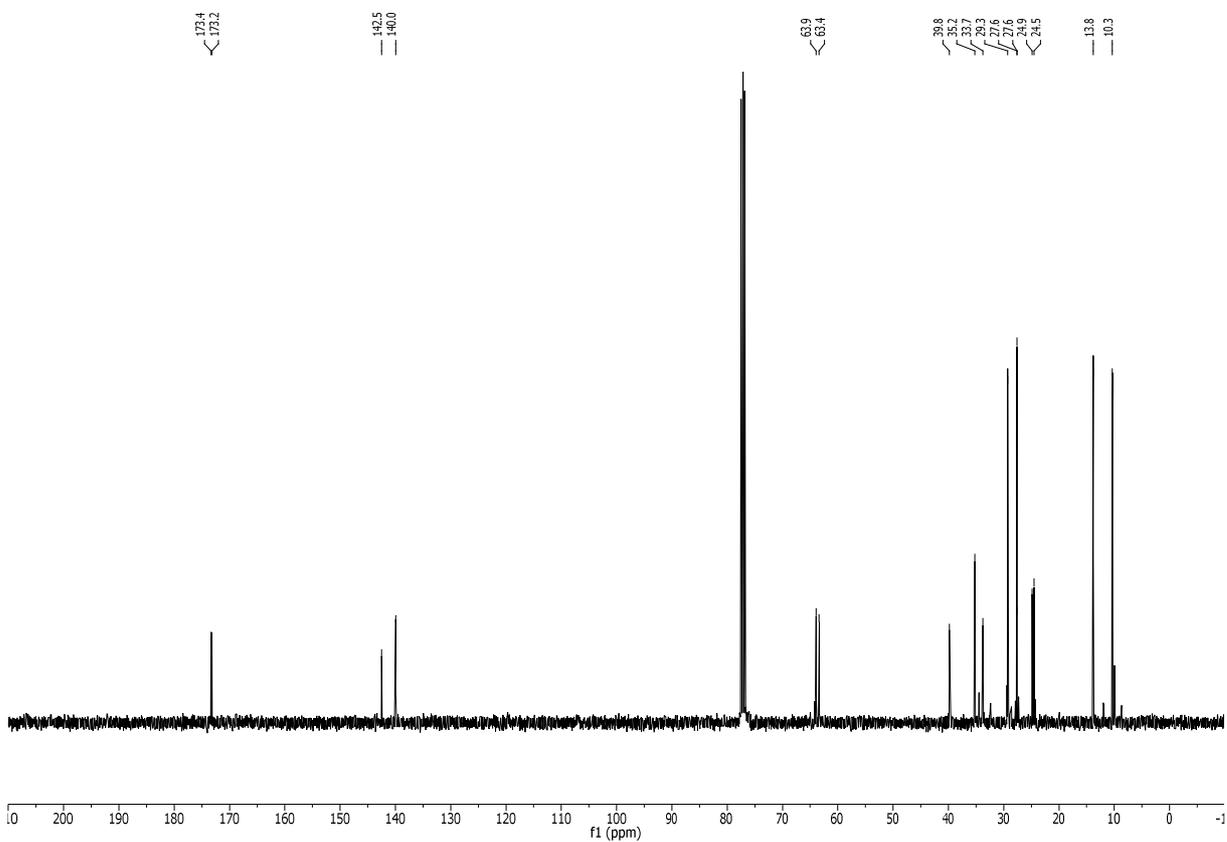
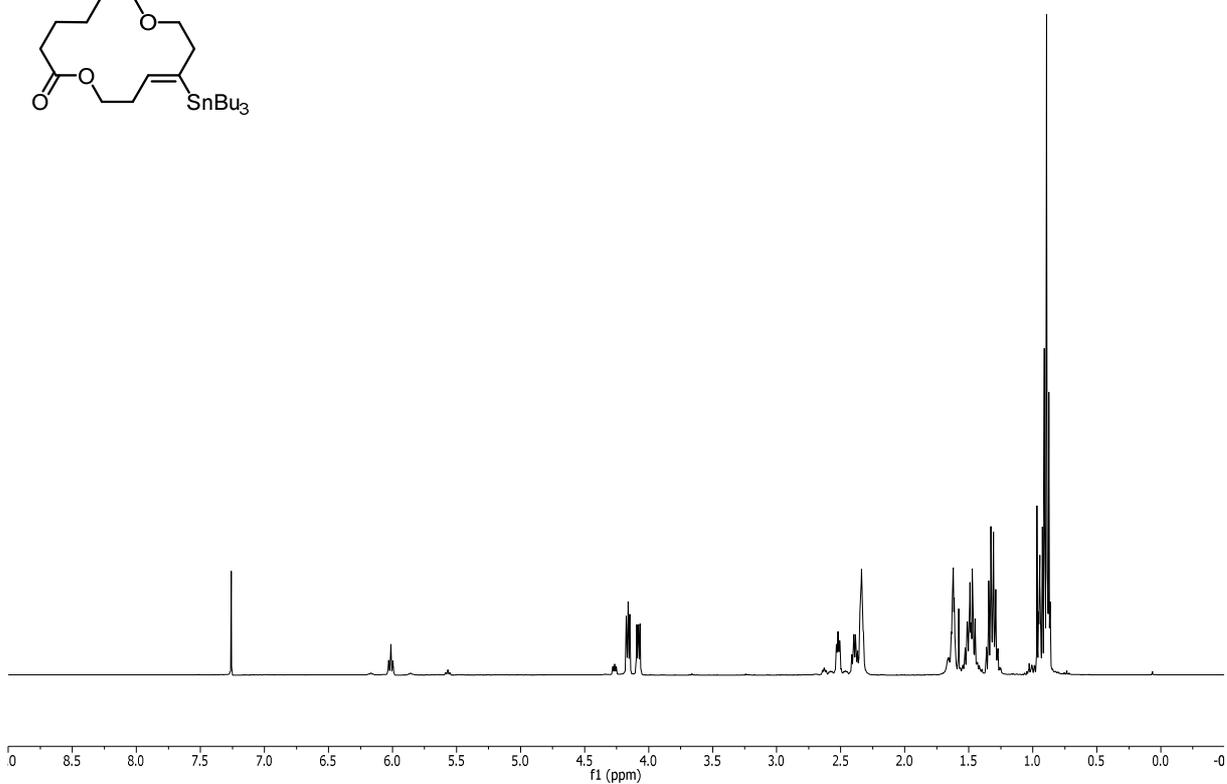
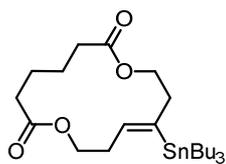
[Cp*Ru(En-In)Cl]-Komplex 202**Kristalldaten und Strukturverfeinerung**

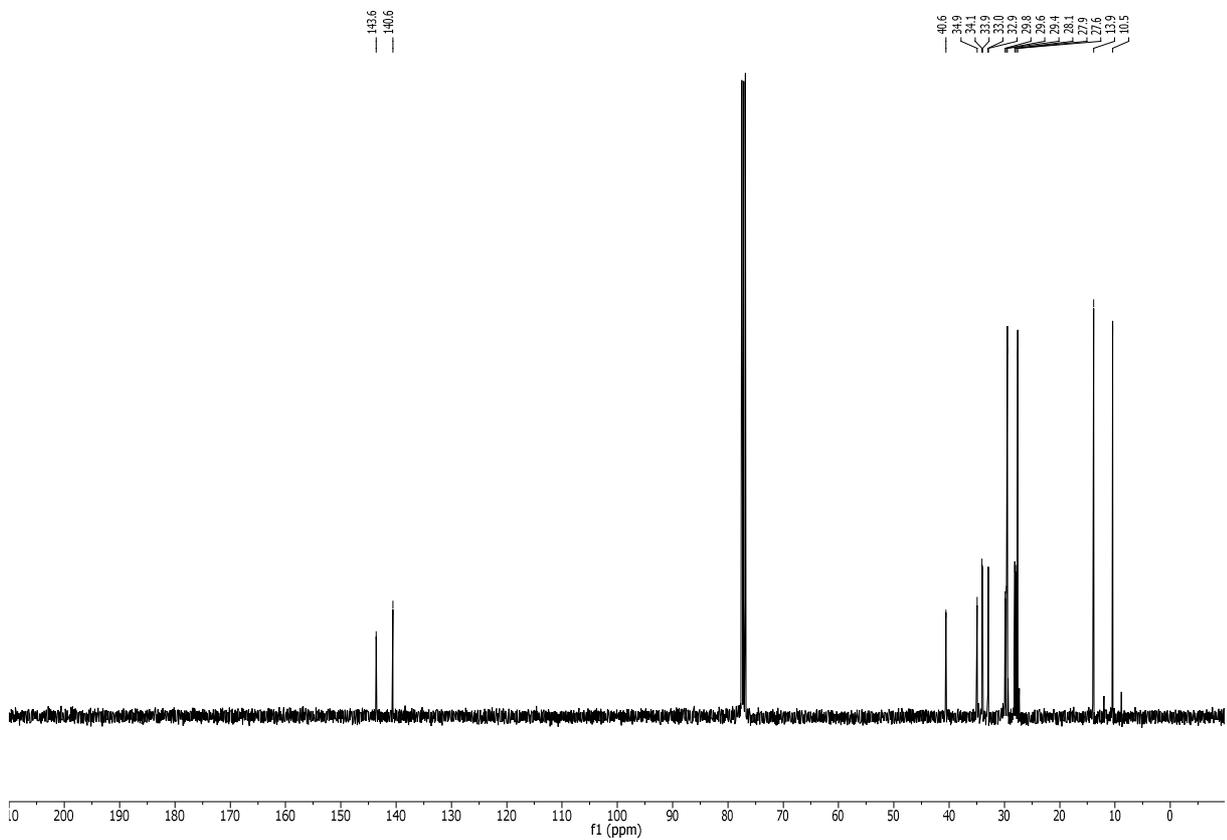
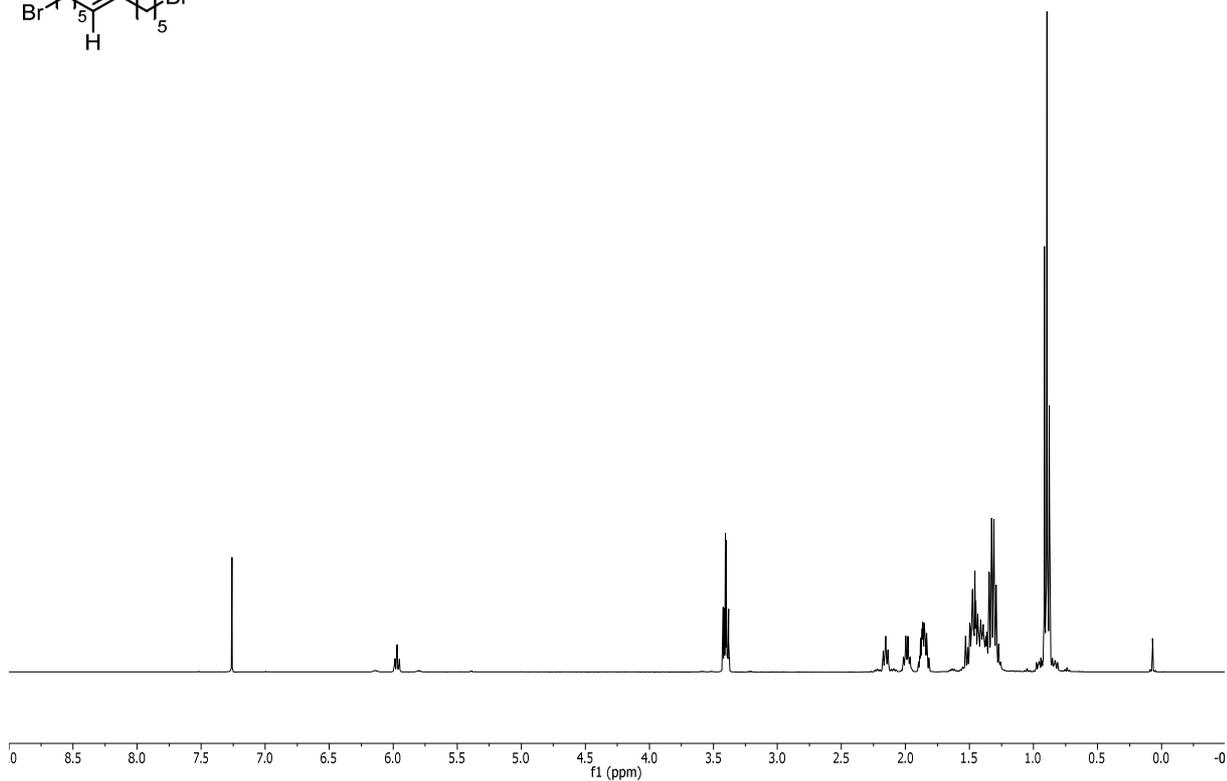
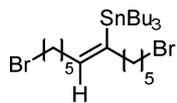
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₈ Cl N O ₃ Ru S	
Color	orange	
Formula weight	593.16 g·mol ⁻¹	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	MONOCLINIC	
Space group	P2 ₁ /c, (no. 14)	
Unit cell dimensions	a = 8.3708(10) Å	α = 90°.
	b = 13.6799(16) Å	β = 97.387(2)°.
	c = 22.994(3) Å	γ = 90°.
Volume	2611.2(5) Å ³	

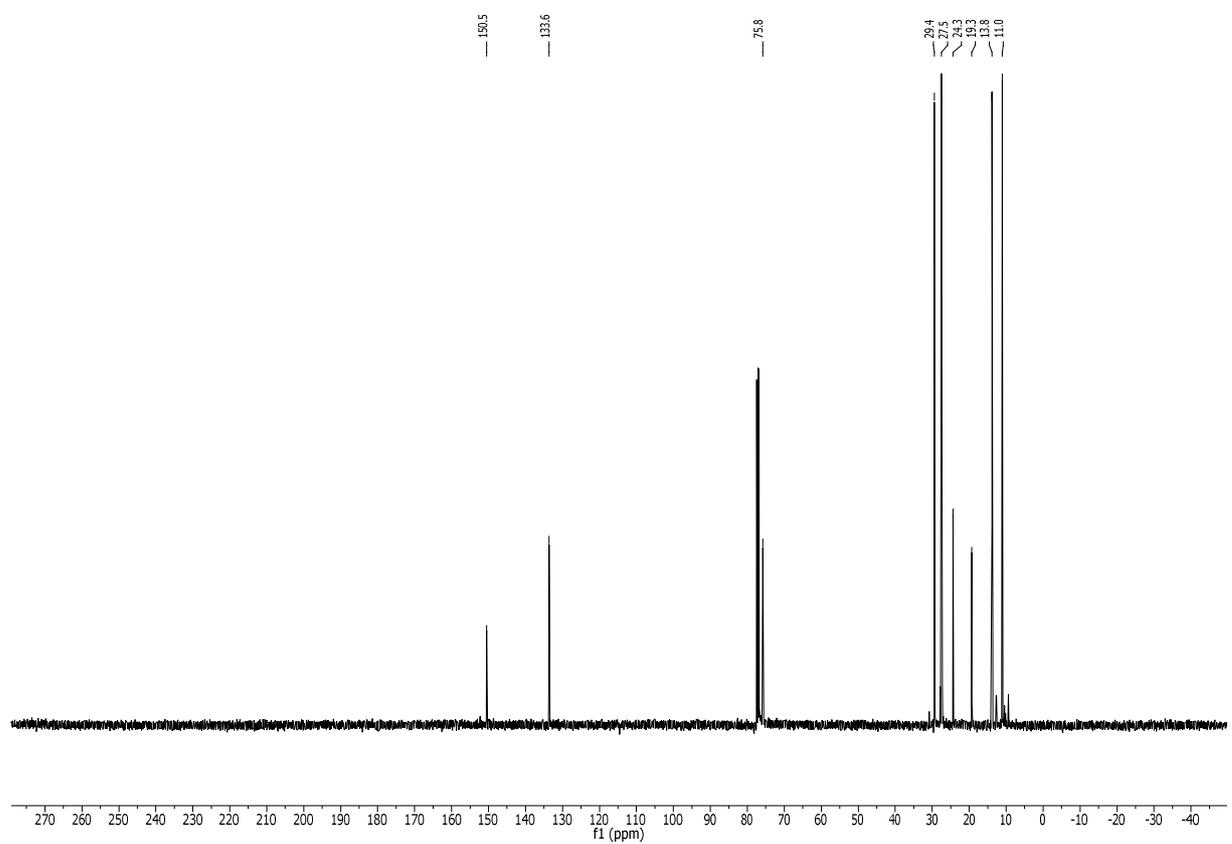
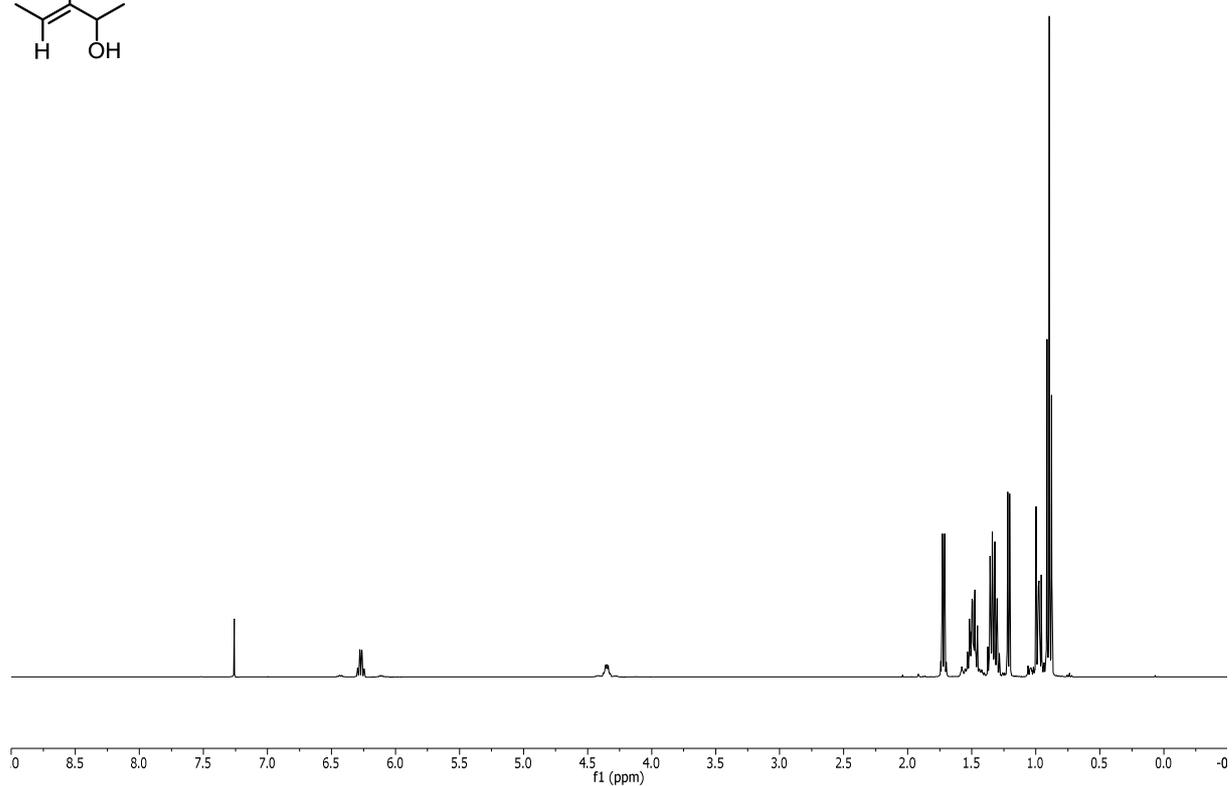
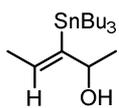
Z	4	
Density (calculated)	1.509 Mg · m ⁻³	
Absorption coefficient	0.812 mm ⁻¹	
F(000)	1232 e	
Crystal size	0.25 x 0.10 x 0.10 mm ³	
θ range for data collection	2.453 to 36.315°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -38 ≤ l ≤ 38	
Reflections collected	101515	
Independent reflections	12637 [R _{int} = 0.0247]	
Reflections with I > 2σ(I)	11846	
Completeness to θ = 27.500°	99.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.91 and 0.78	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12637 / 0 / 317	
Goodness-of-fit on F ²	1.107	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0321	wR ² = 0.0820
R indices (all data)	R ₁ = 0.0347	wR ² = 0.0834
Largest diff. peak and hole	6.1 and -0.8 e · Å ⁻³	

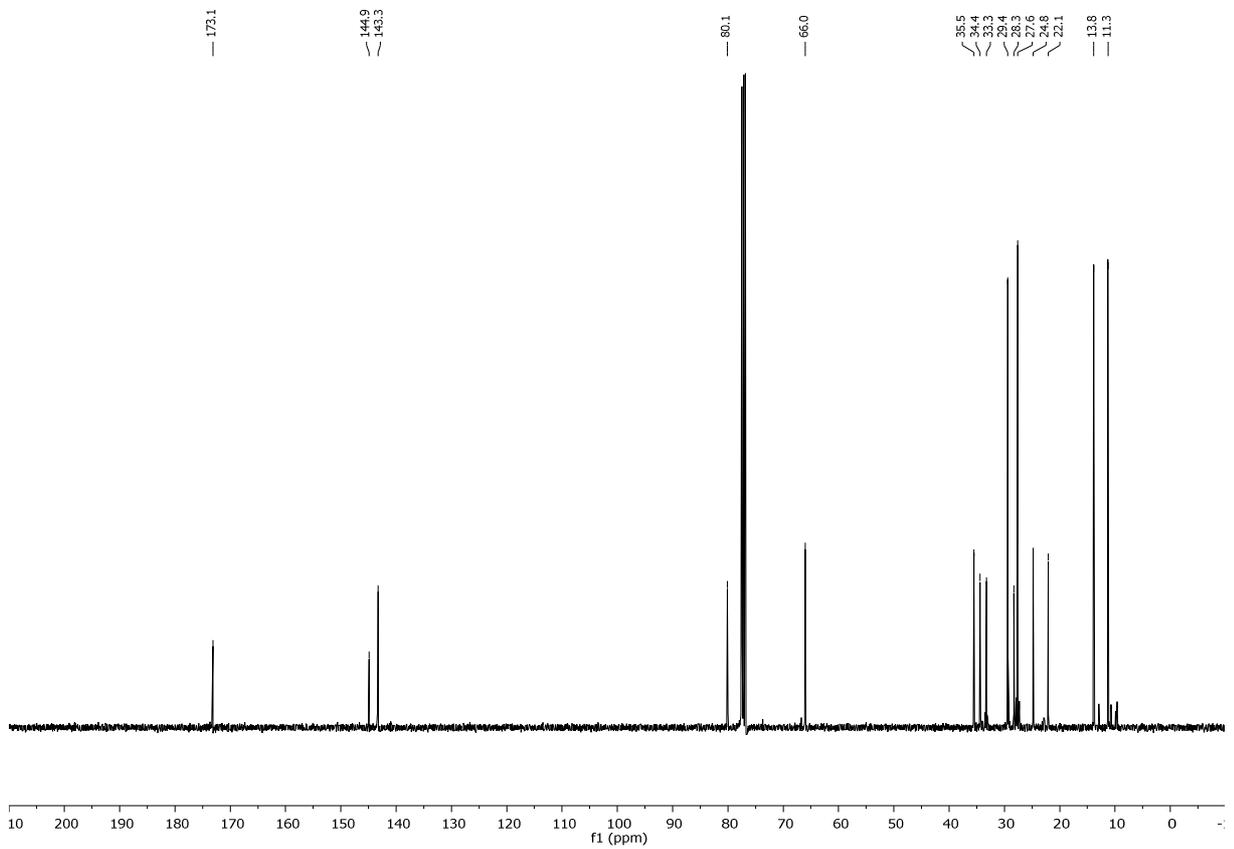
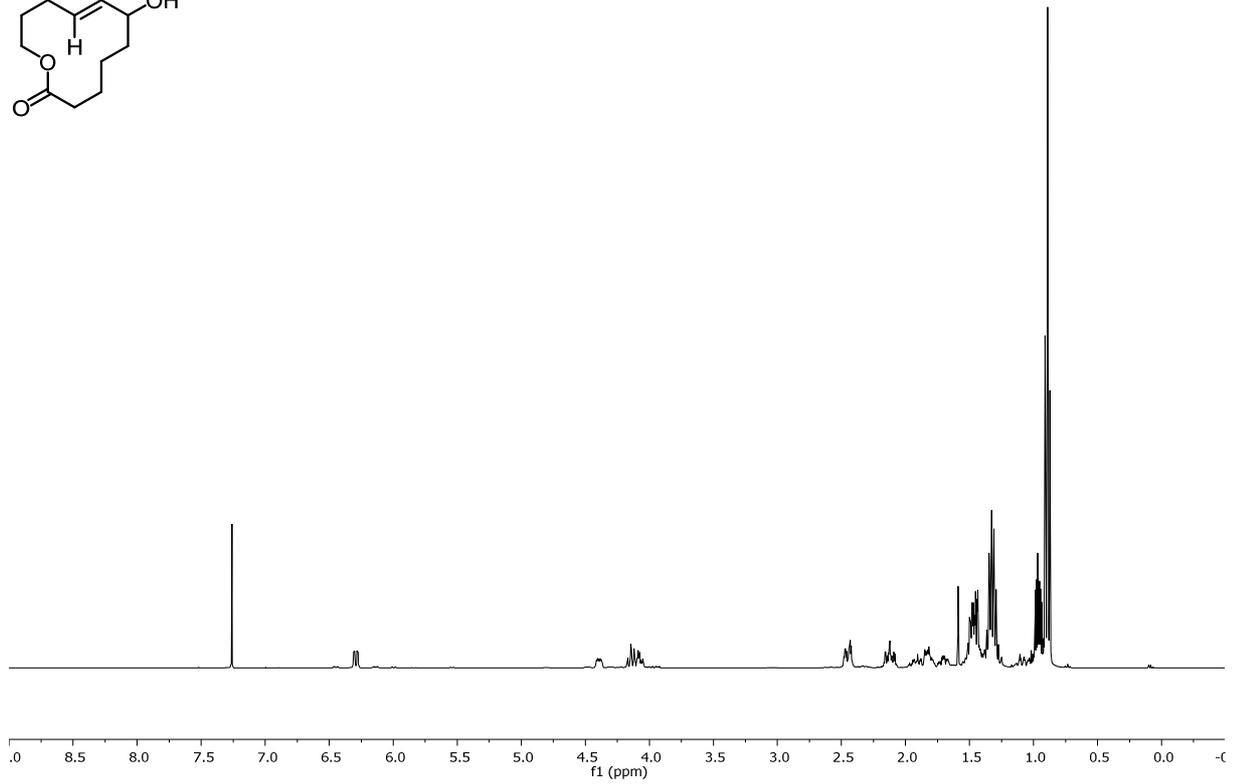
Z	16	
Density (calculated)	1.363 Mg · m ⁻³	
Absorption coefficient	0.836 mm ⁻¹	
F(000)	3808 e	
Crystal size	0.141 x 0.031 x 0.024 mm ³	
θ range for data collection	2.420 to 33.396°.	
Index ranges	-39 ≤ h ≤ 39, -25 ≤ k ≤ 25, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	292328	
Independent reflections	17145 [R _{int} = 0.0883]	
Reflections with I > 2σ(I)	13215	
Completeness to θ = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.98 and 0.91	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17145 / 0 / 475	
Goodness-of-fit on F ²	1.040	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0318	wR ² = 0.0633
R indices (all data)	R ₁ = 0.0519	wR ² = 0.0704
Largest diff. peak and hole	0.8 and -0.9 e · Å ⁻³	

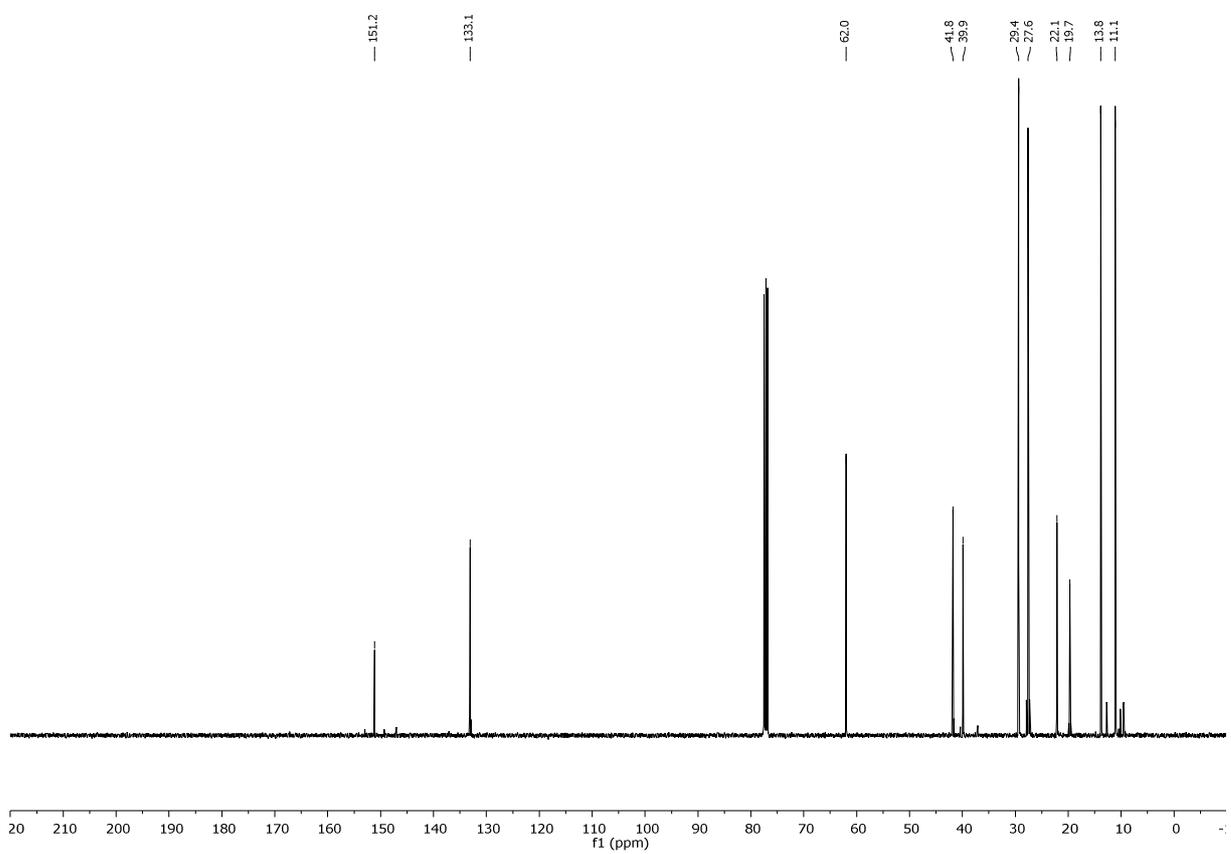
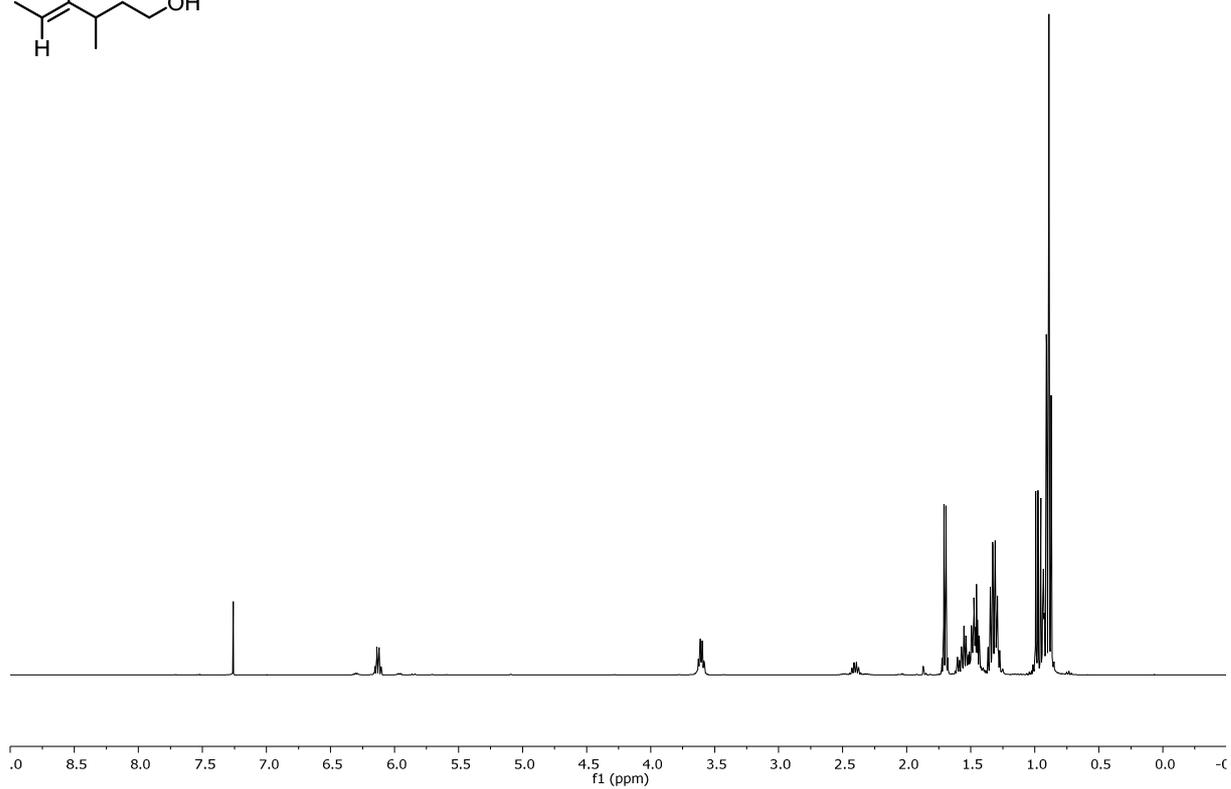
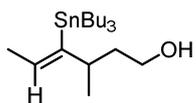
10.2. Ausgewählte NMR-Spektren

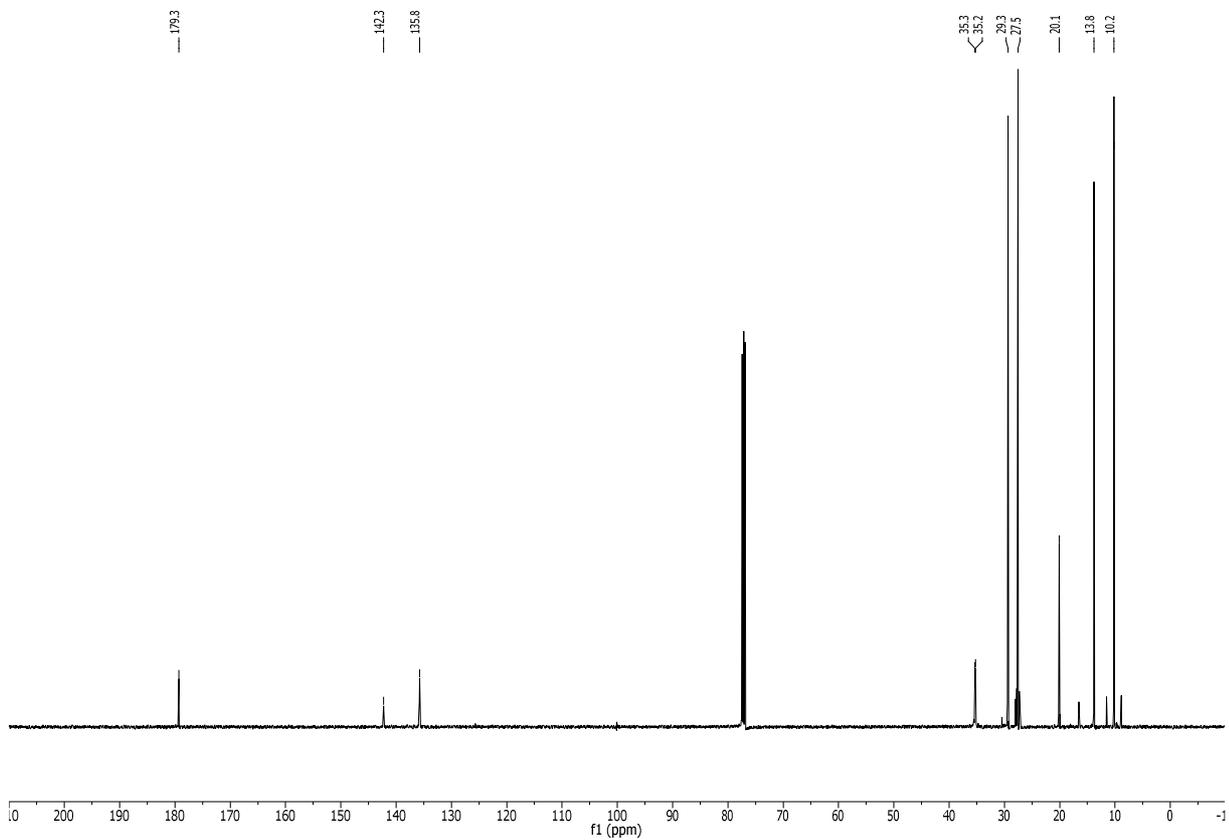
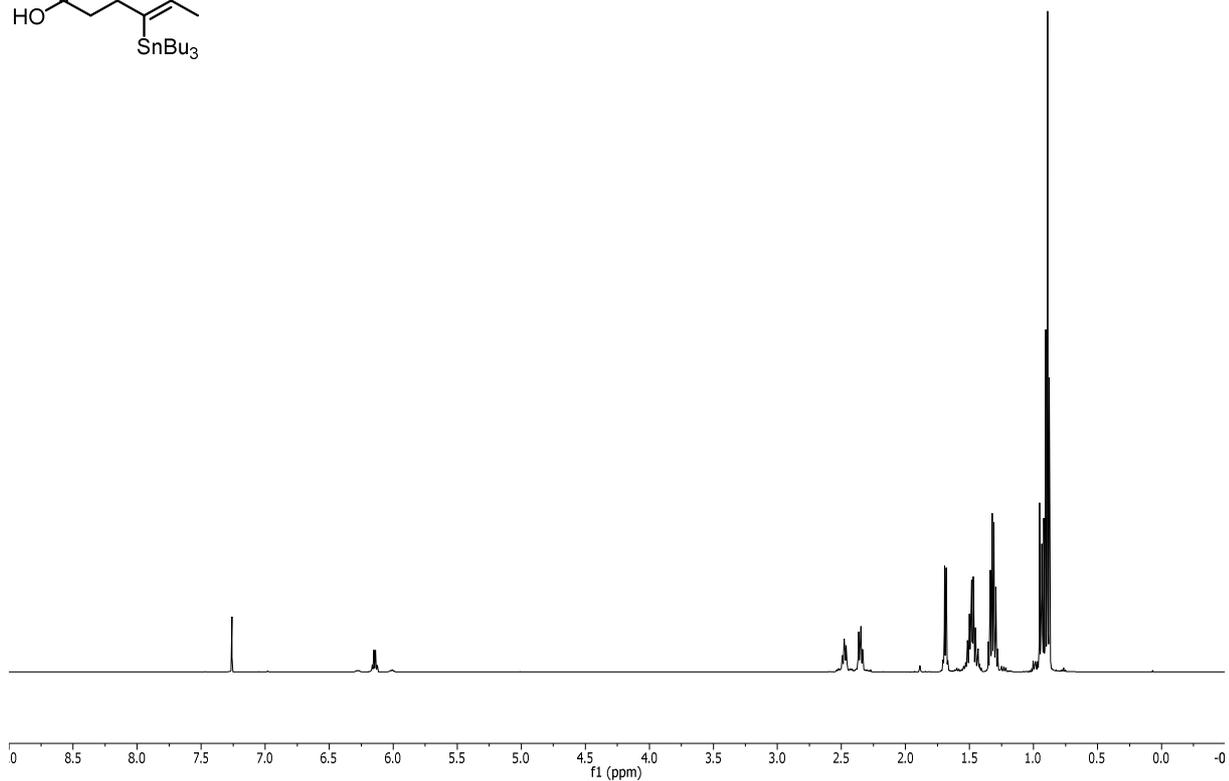
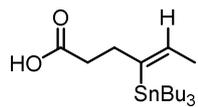


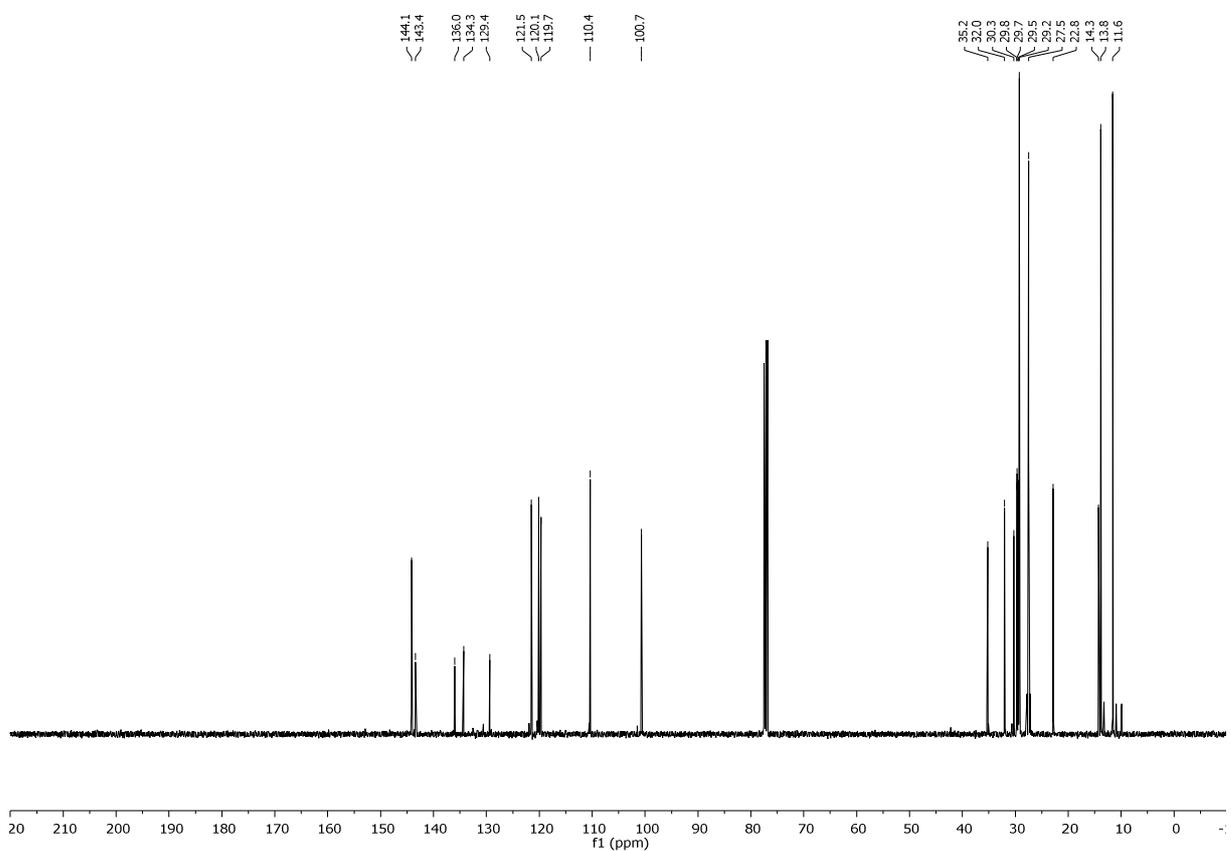
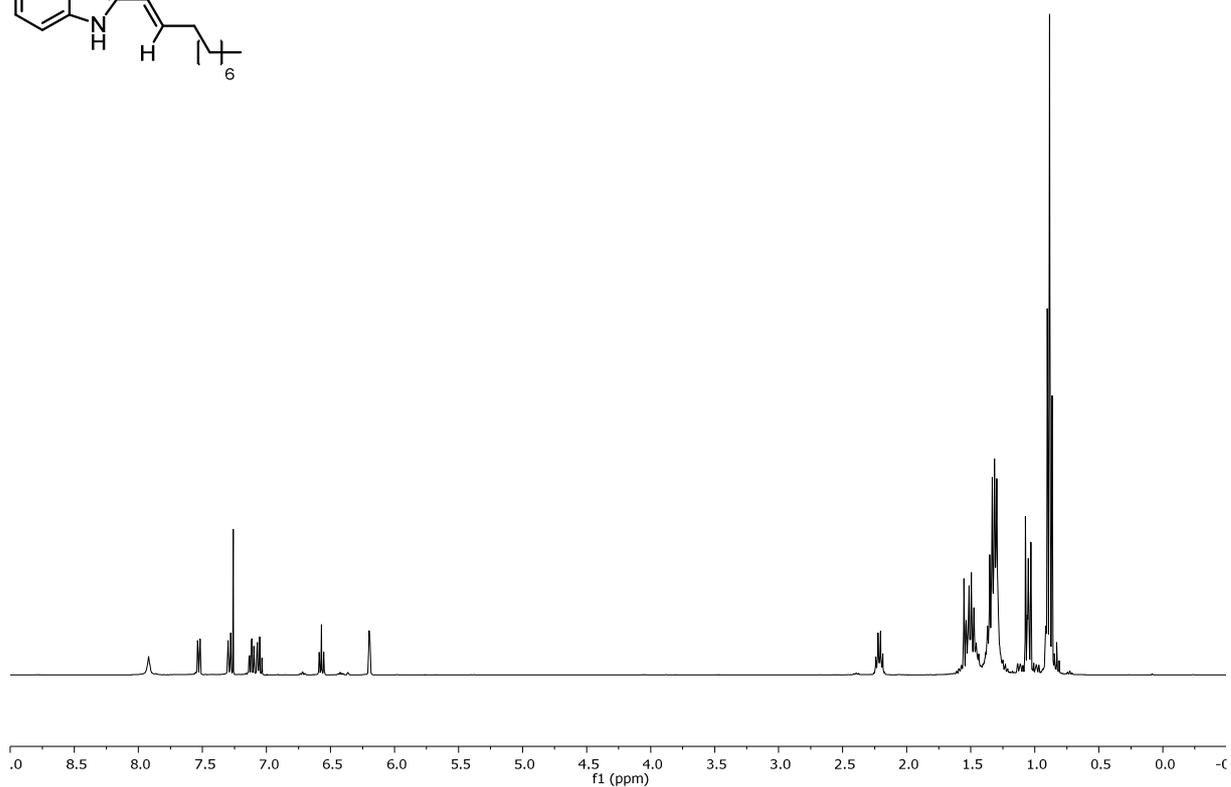
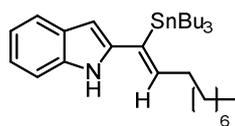


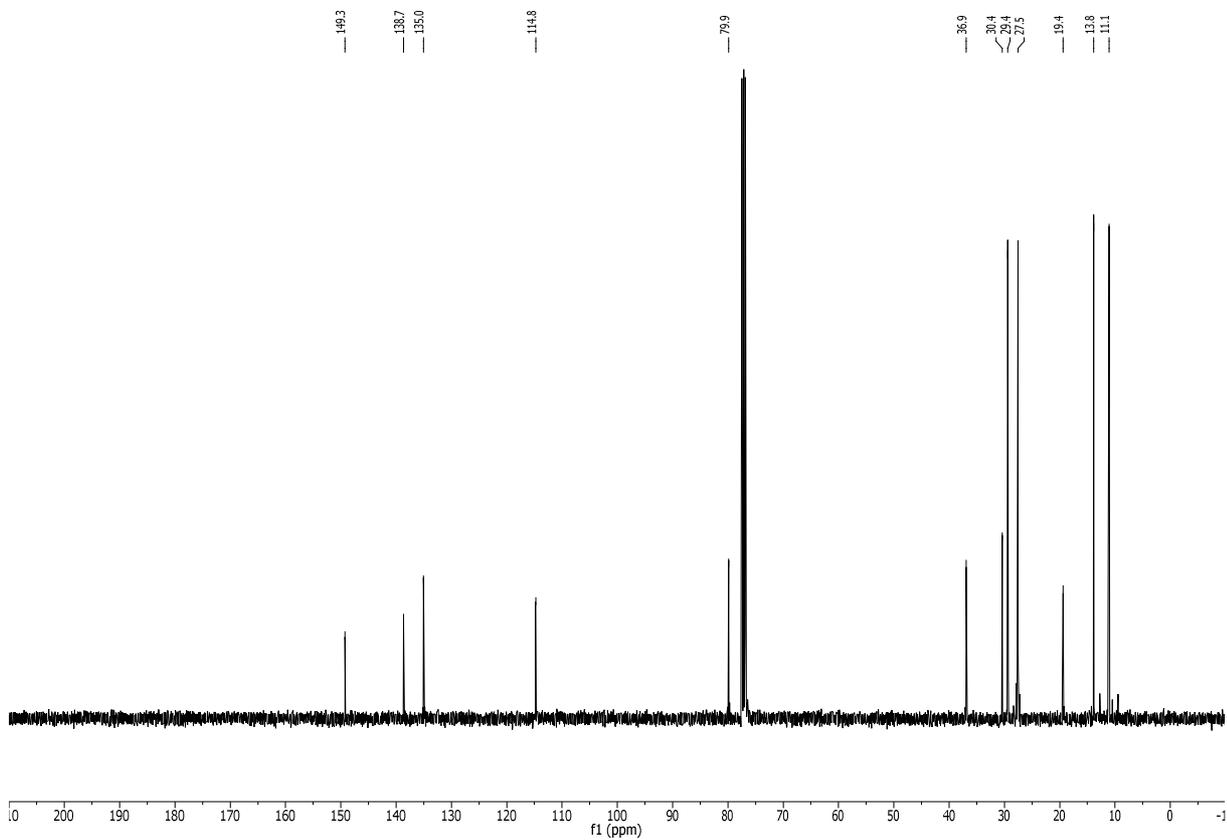
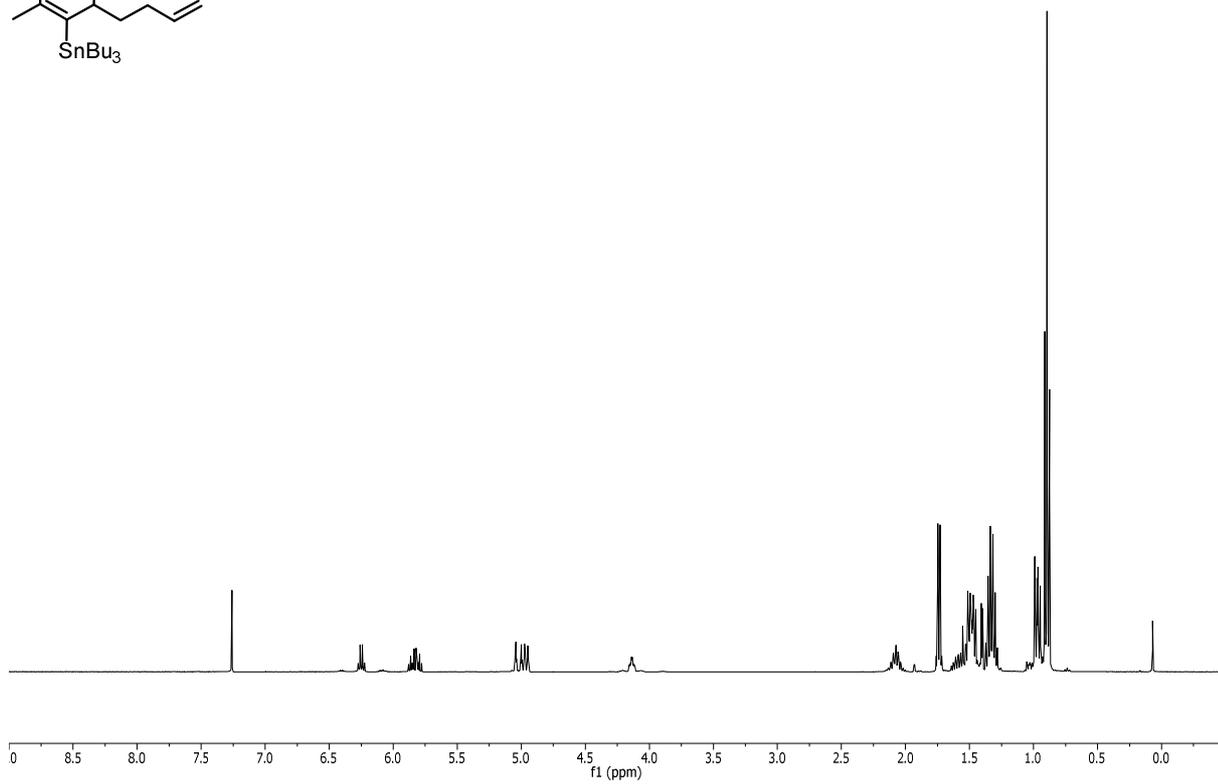
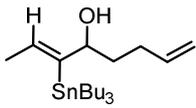


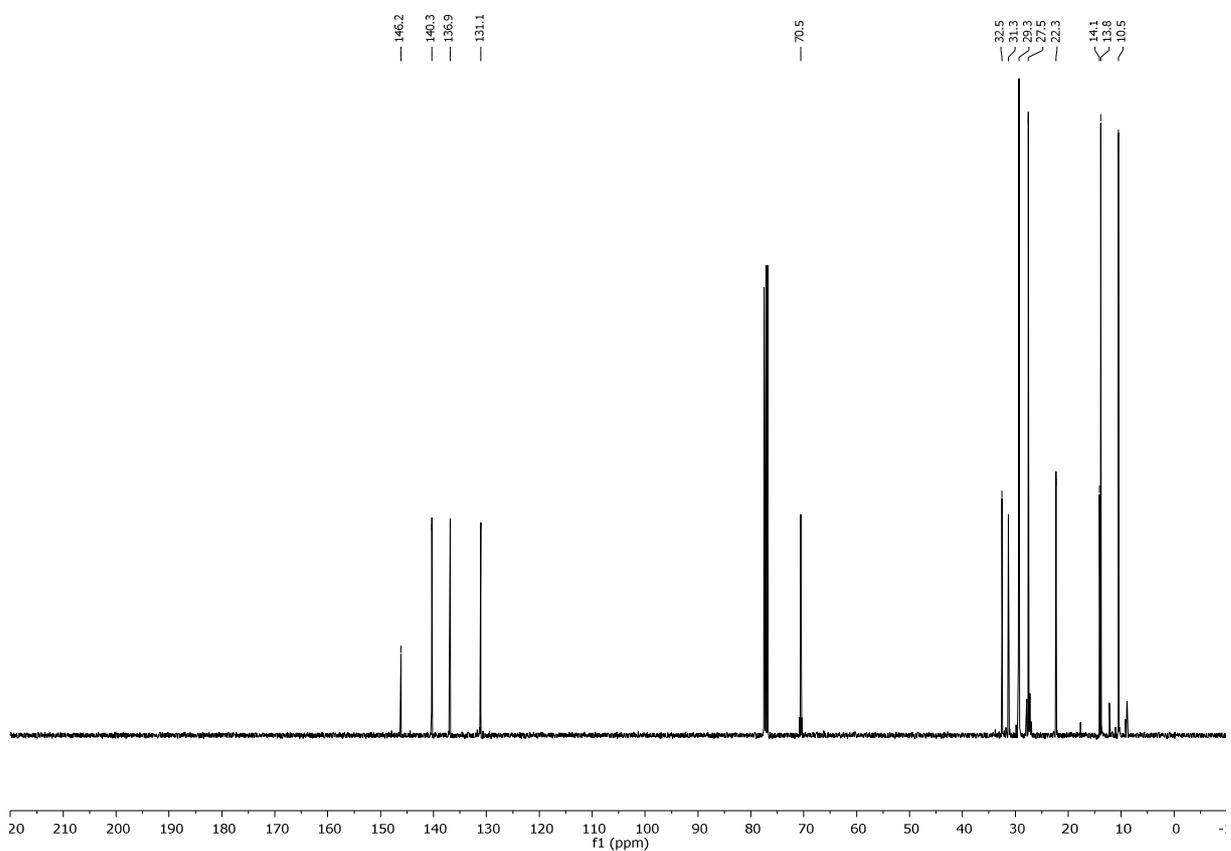
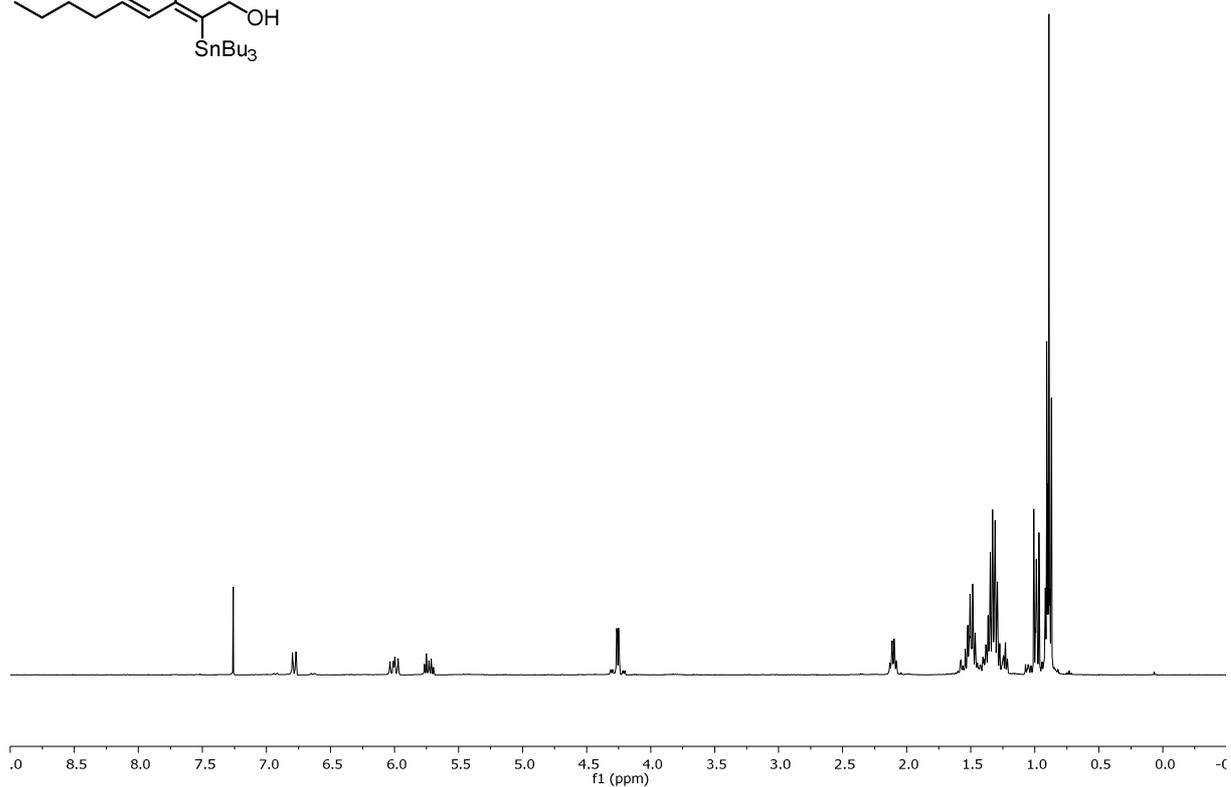
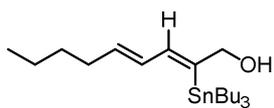


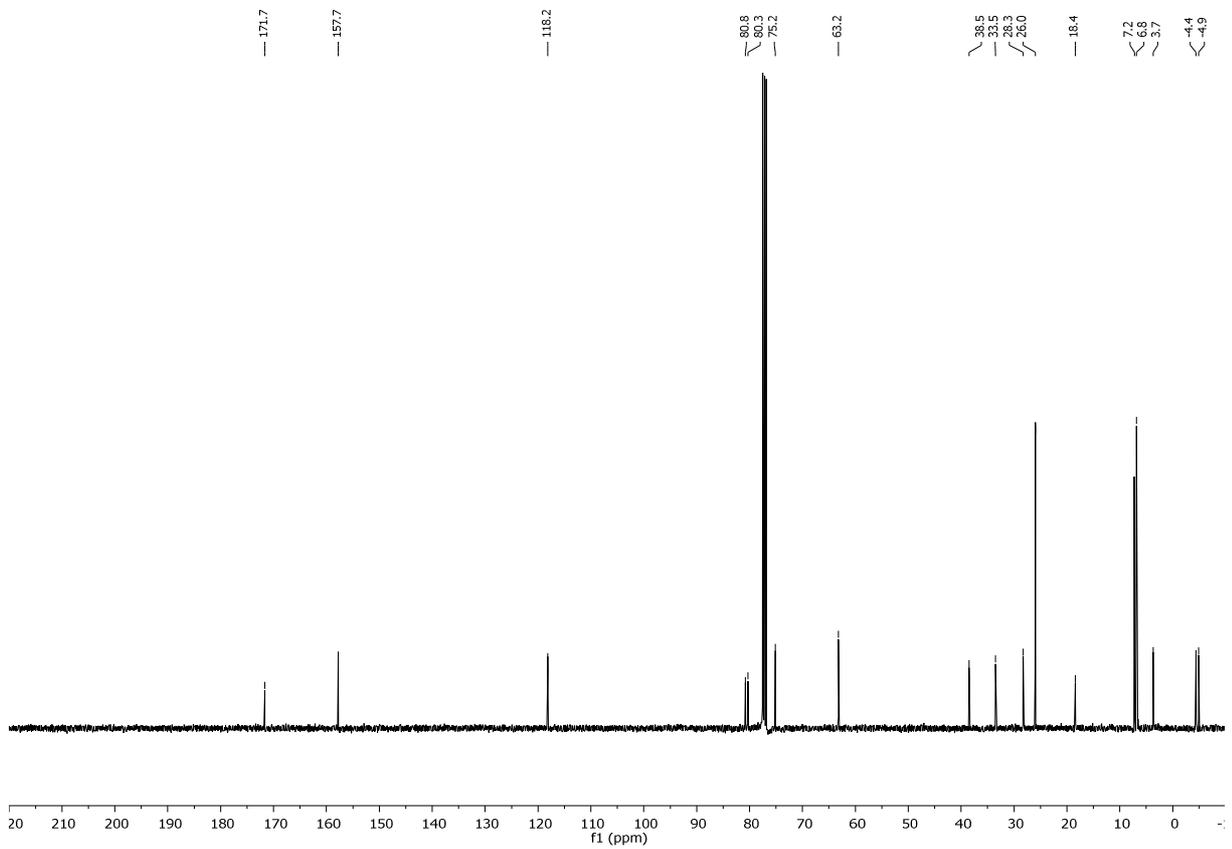
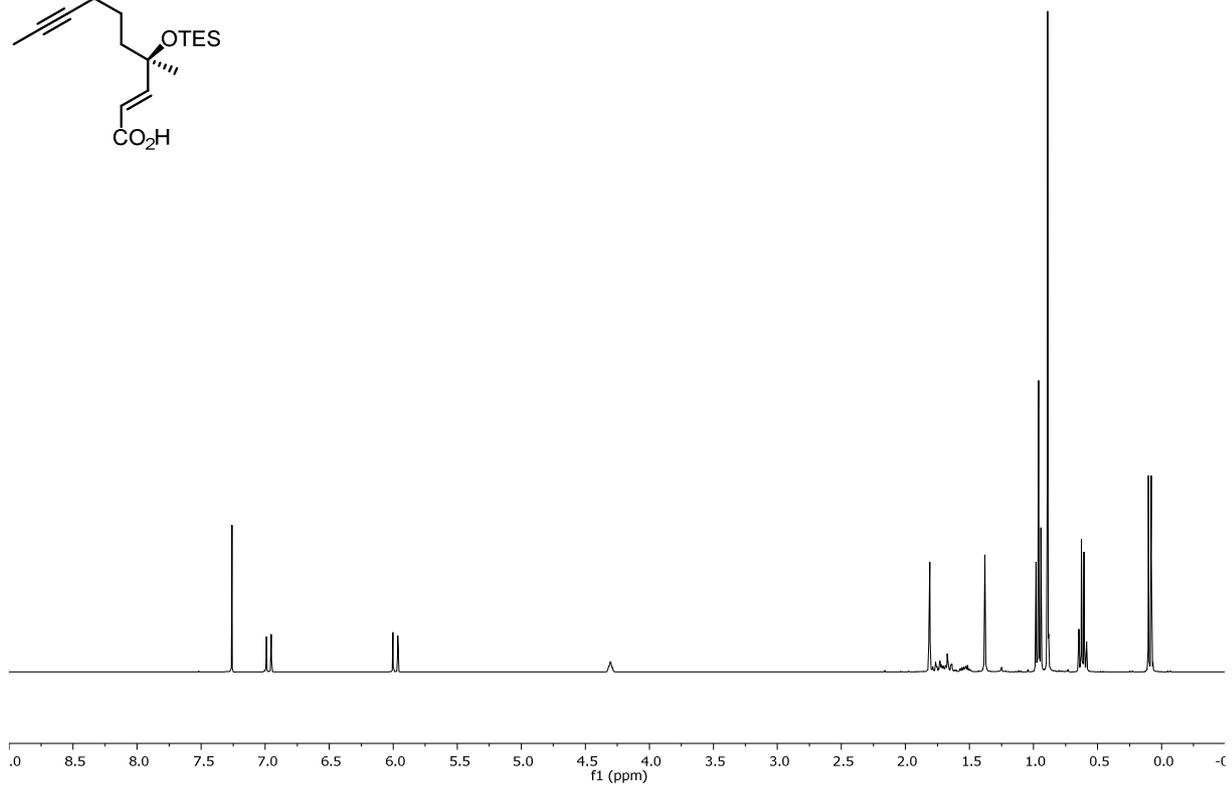
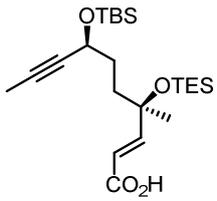


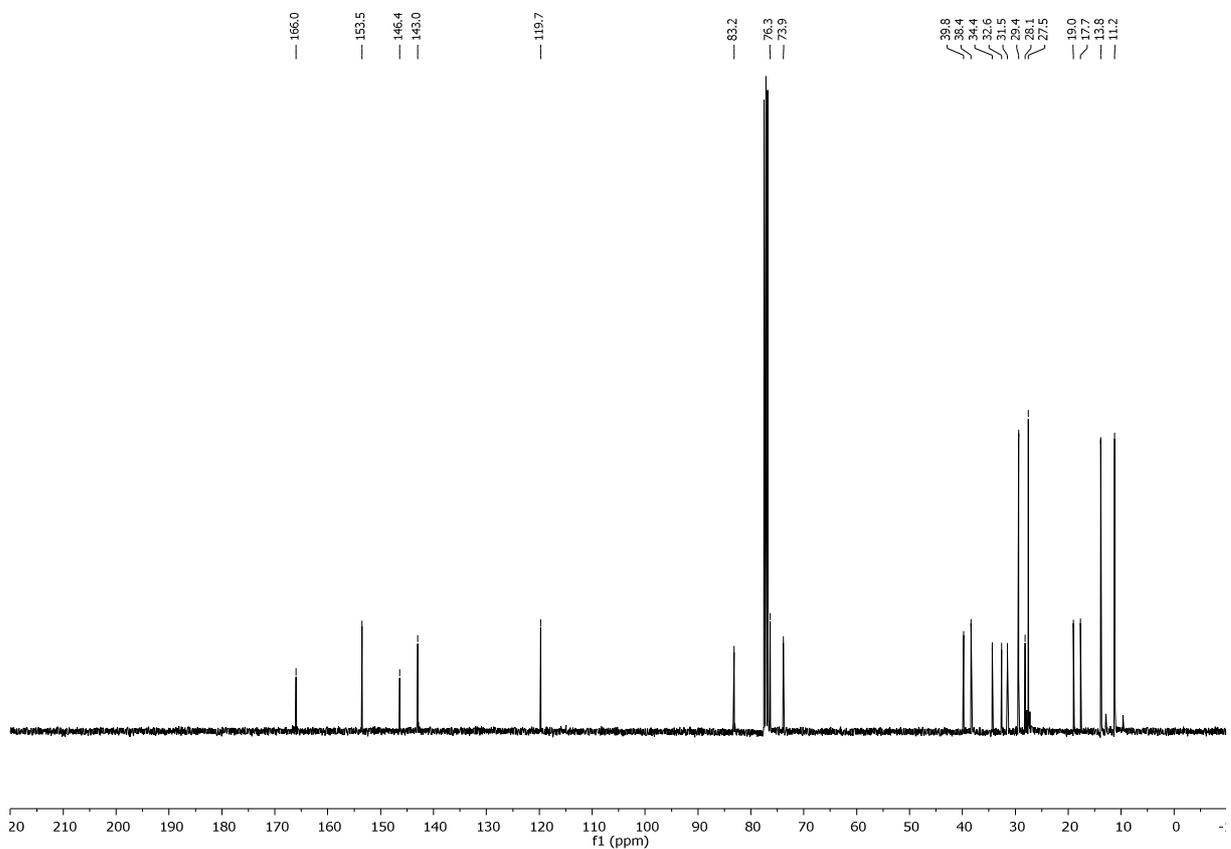
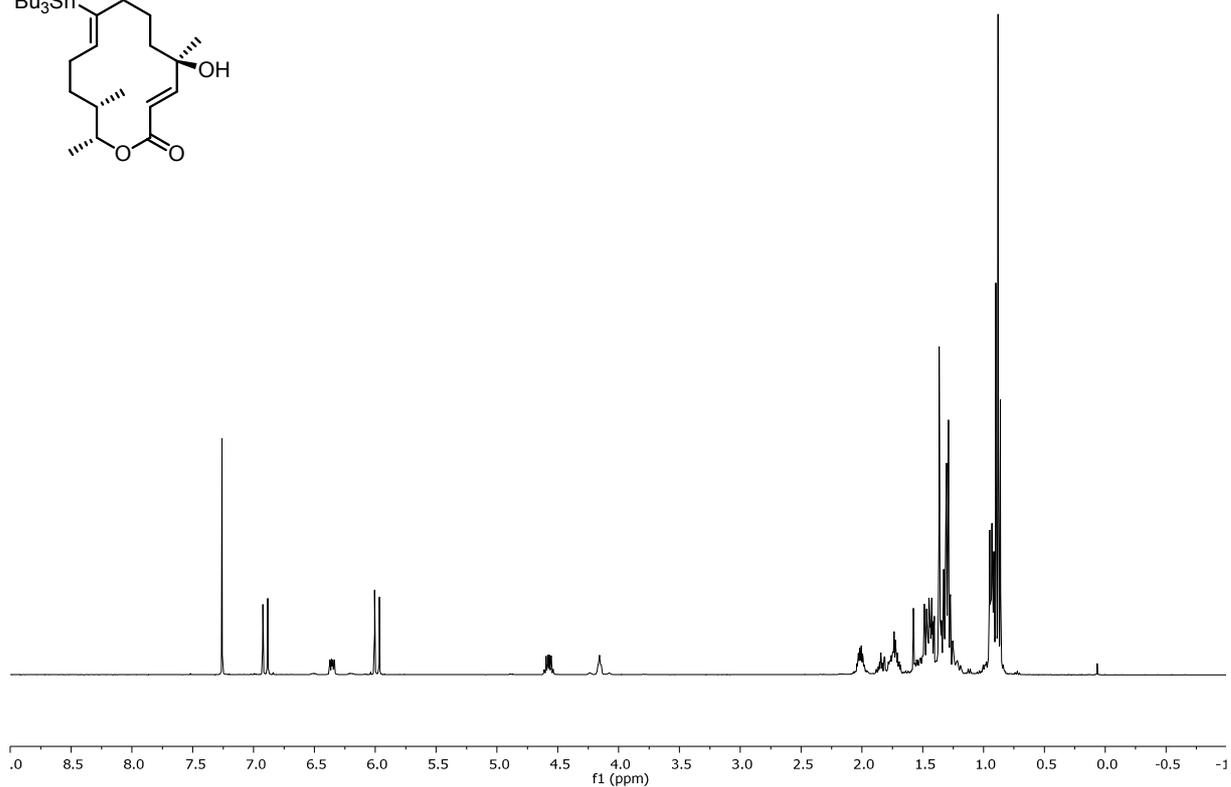
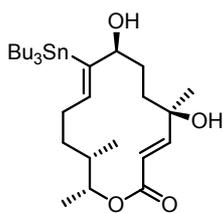


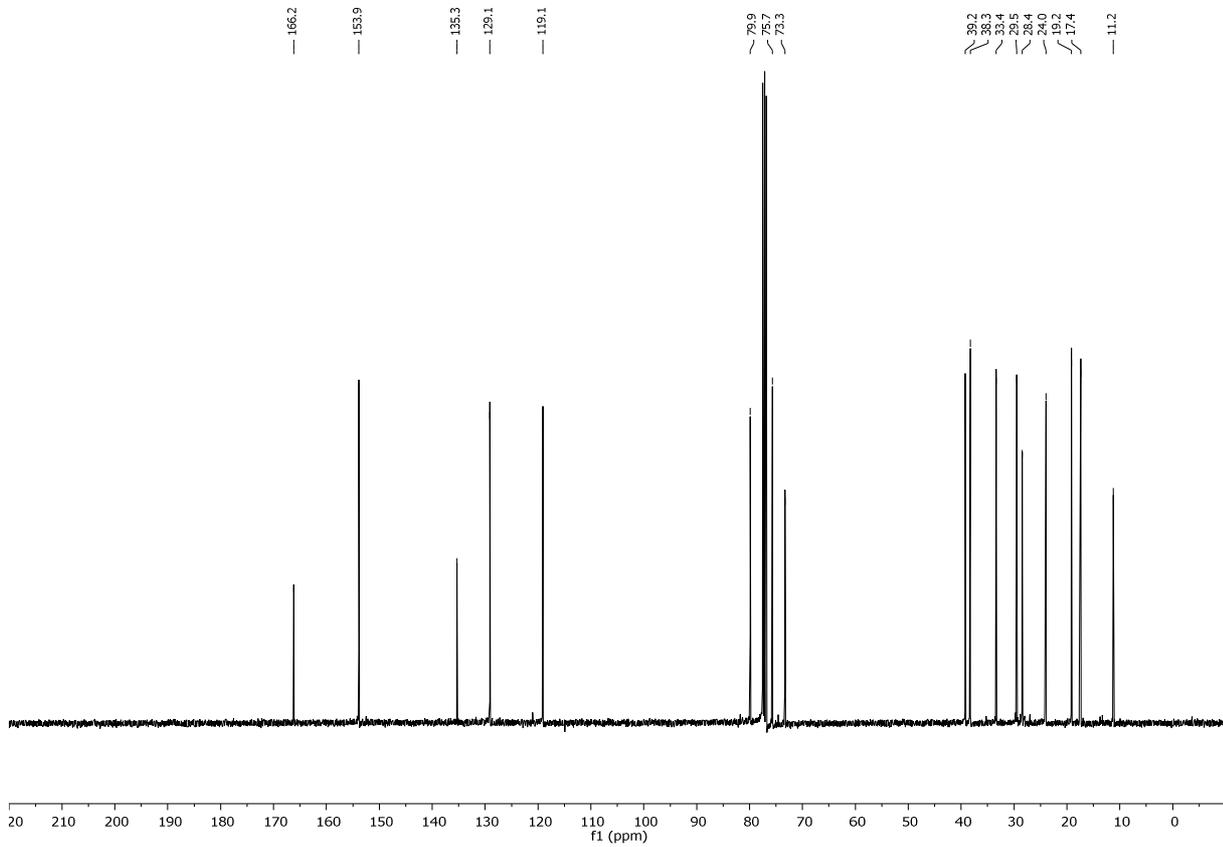
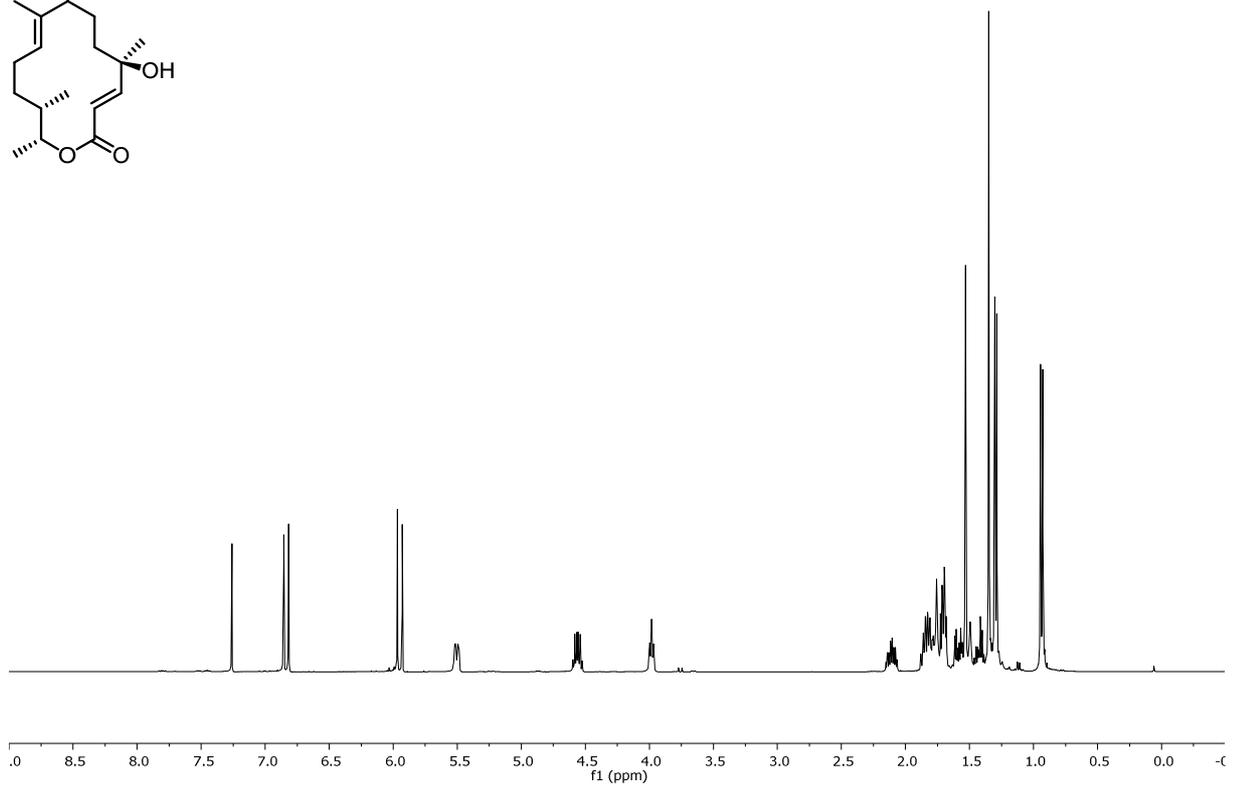
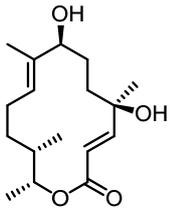


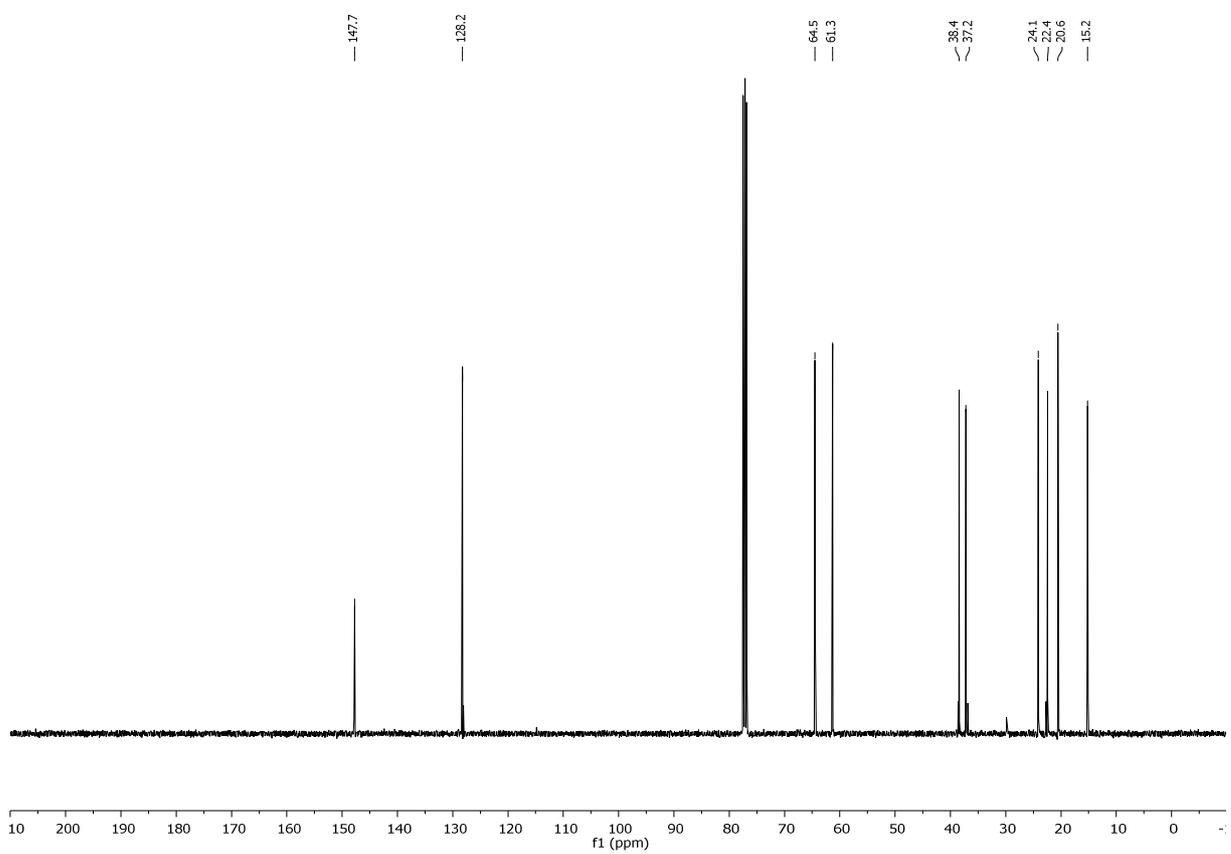
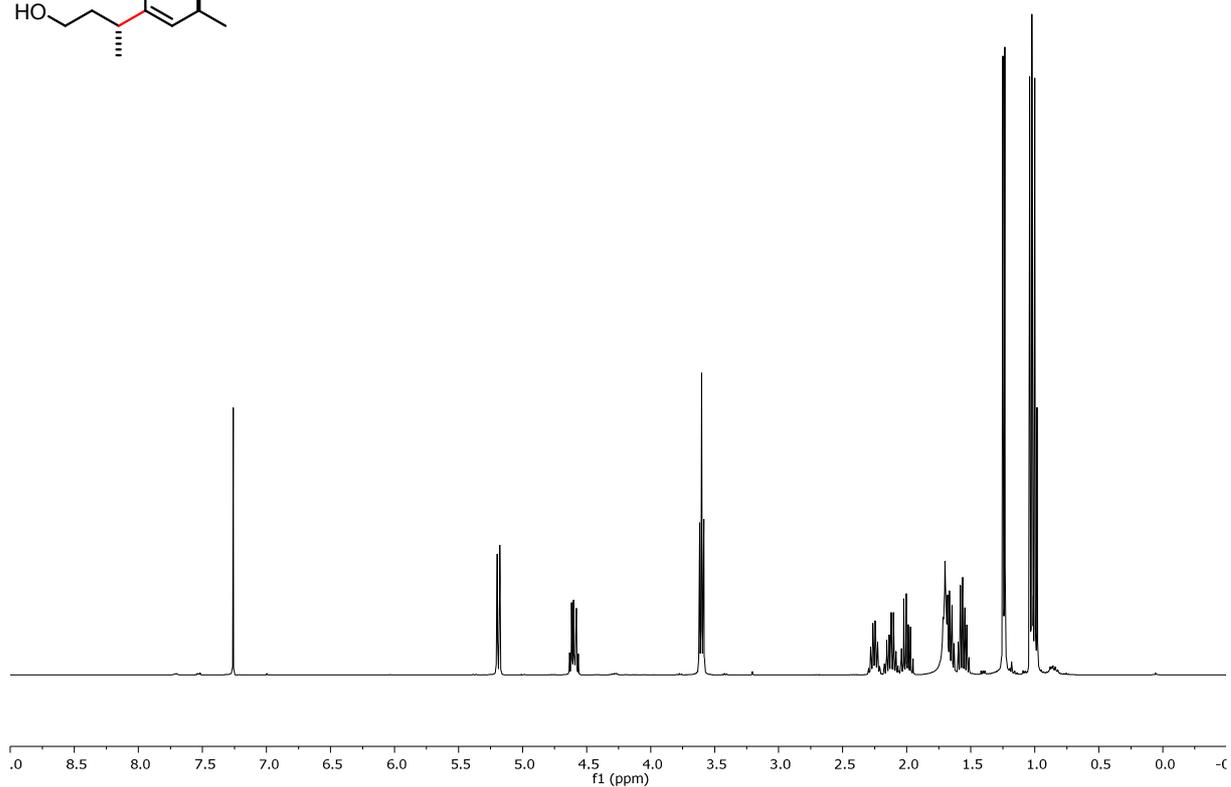
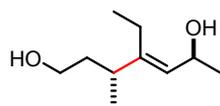


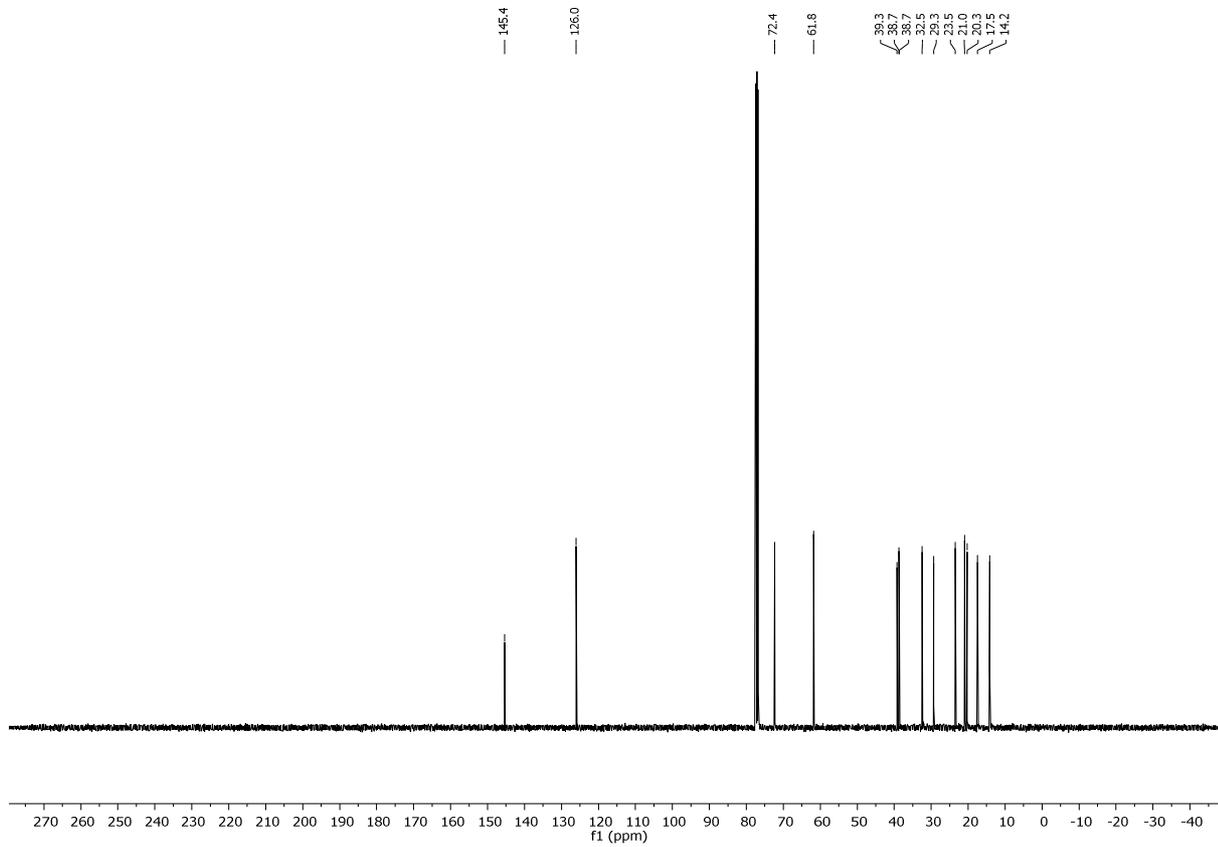
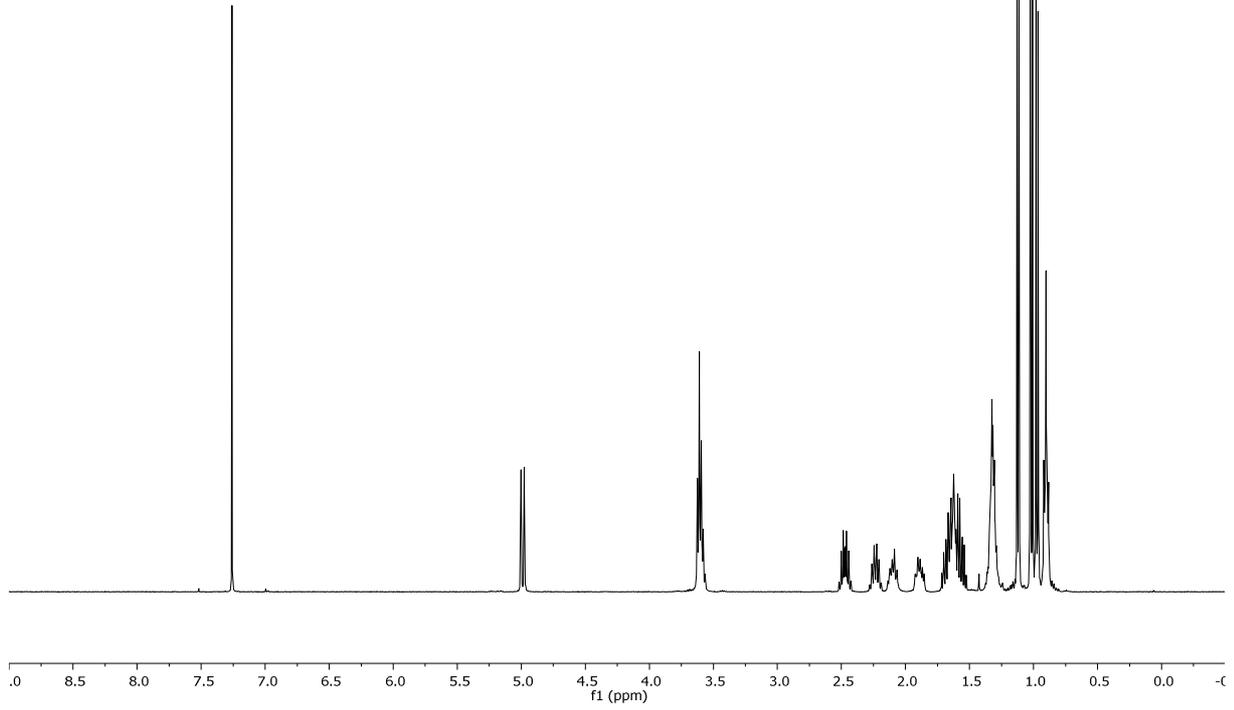
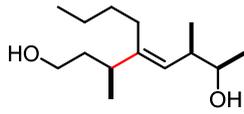


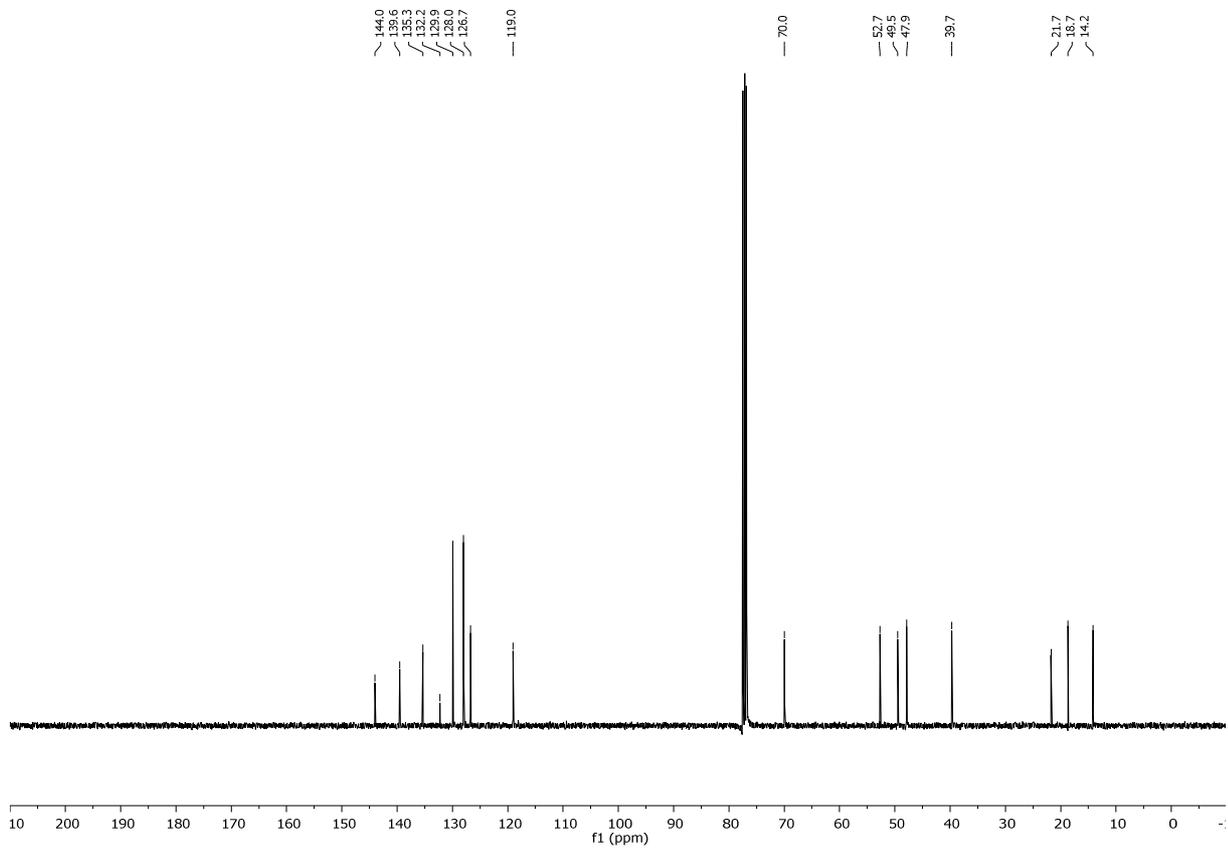
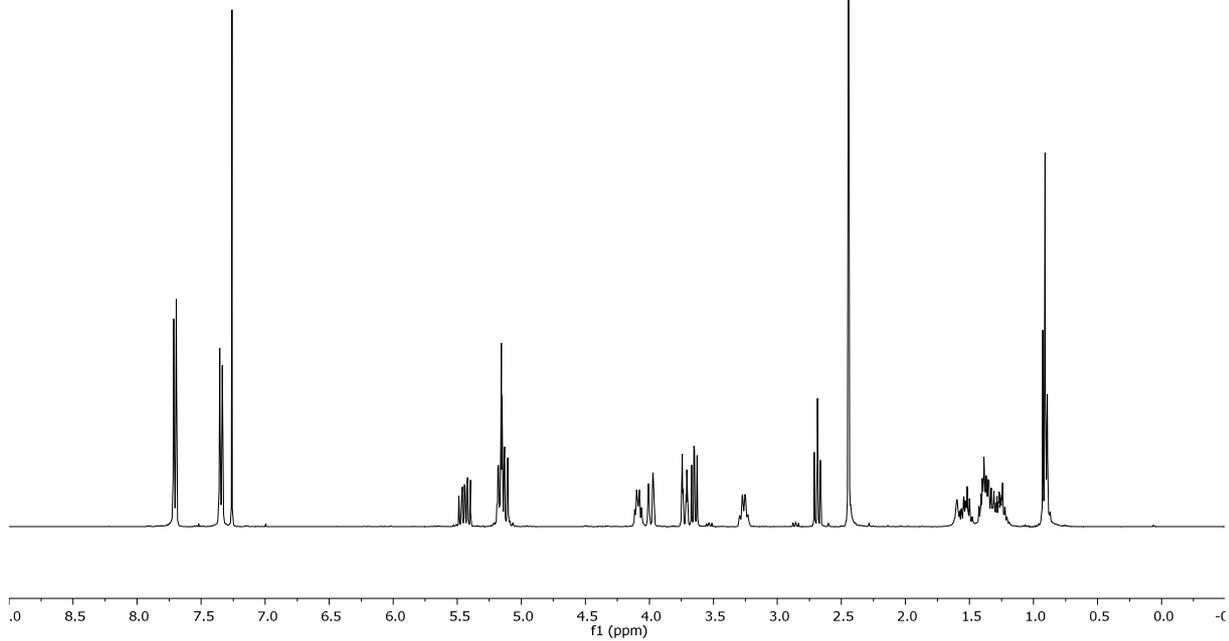
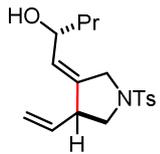


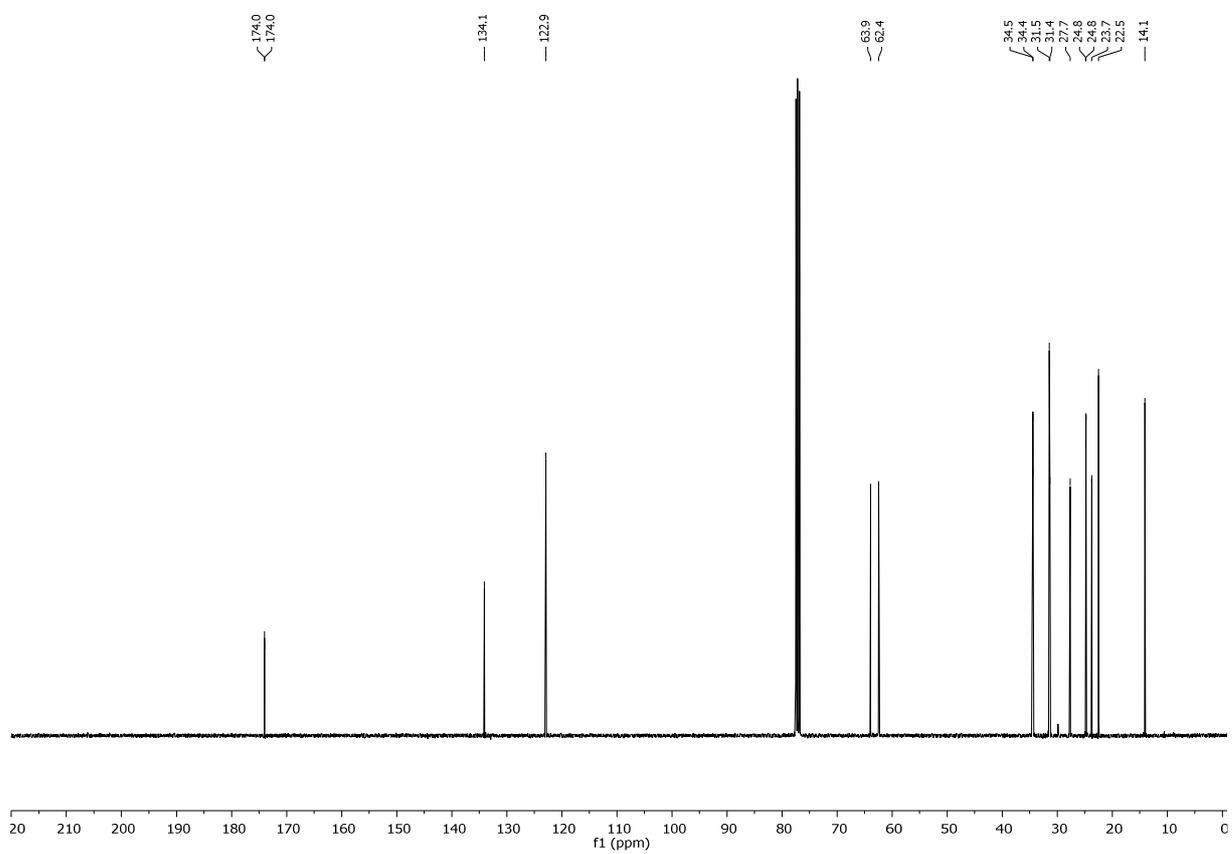
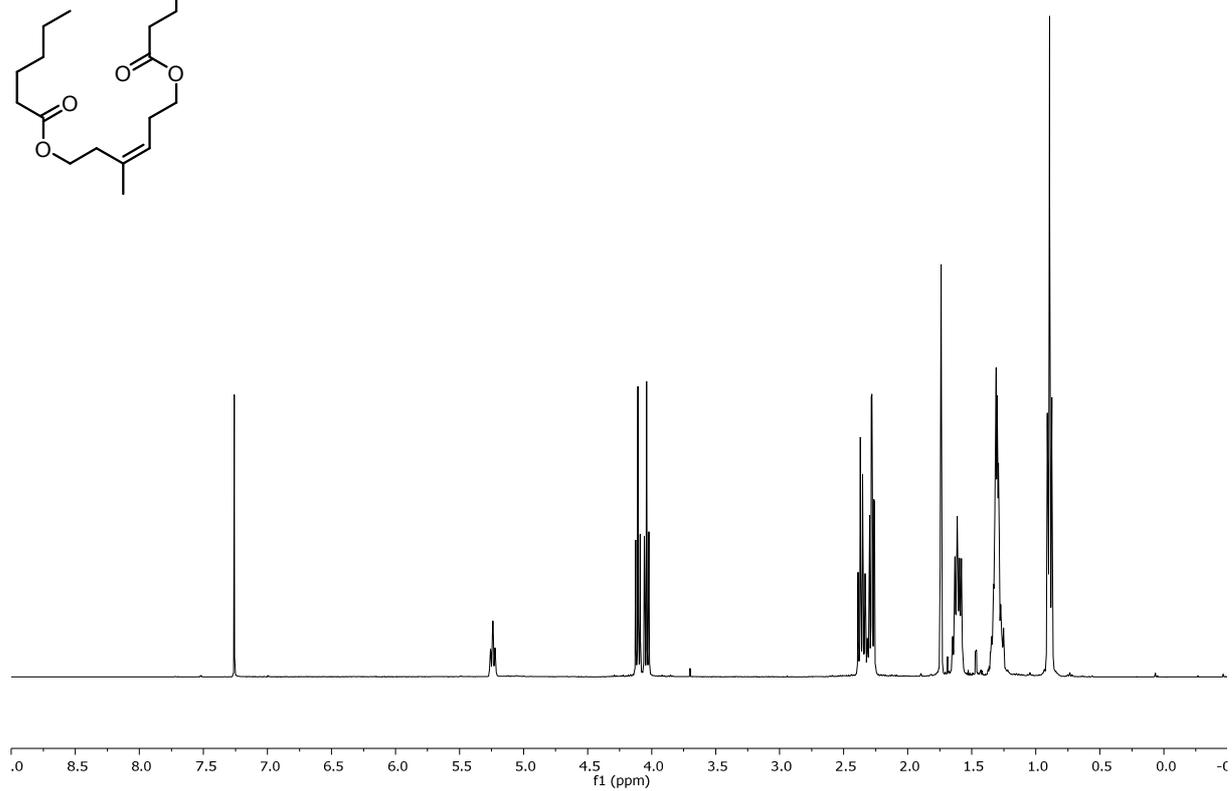
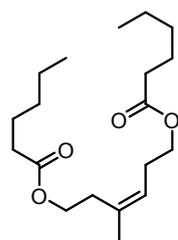


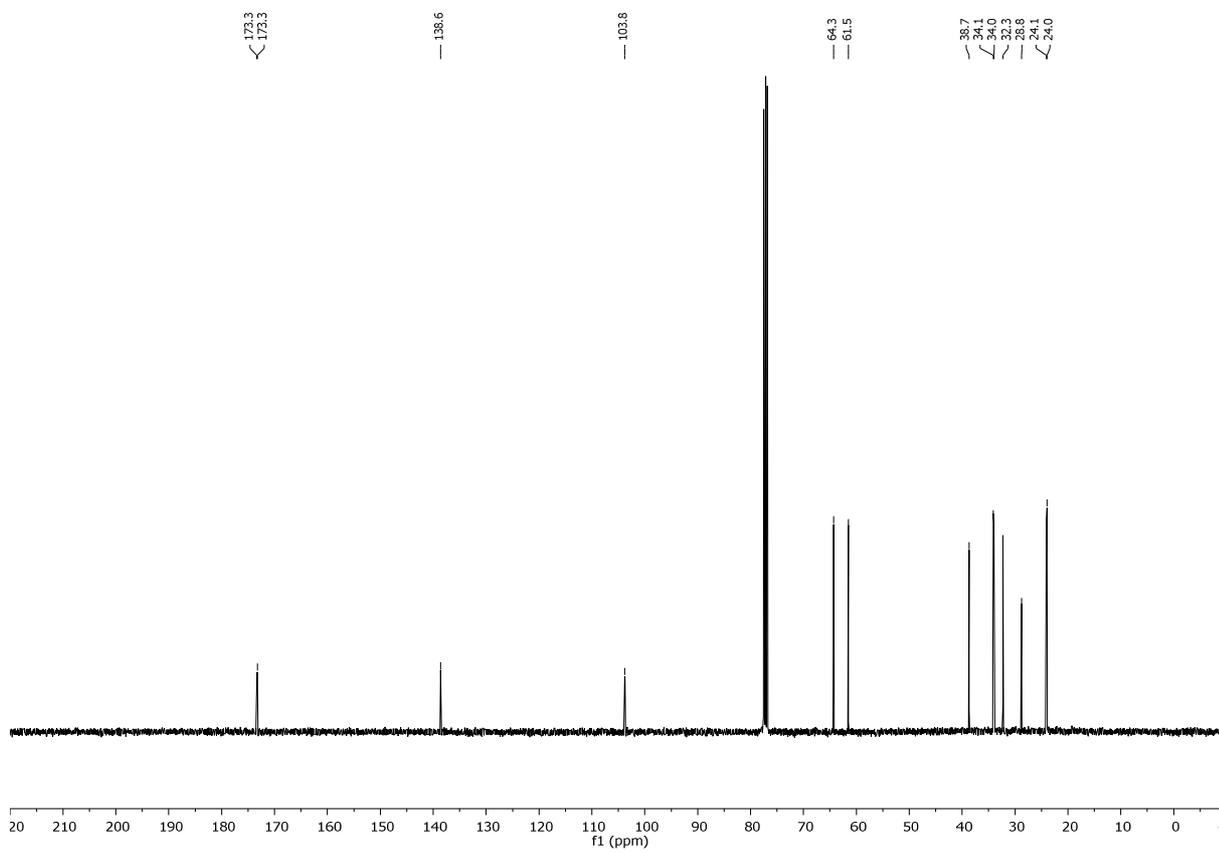
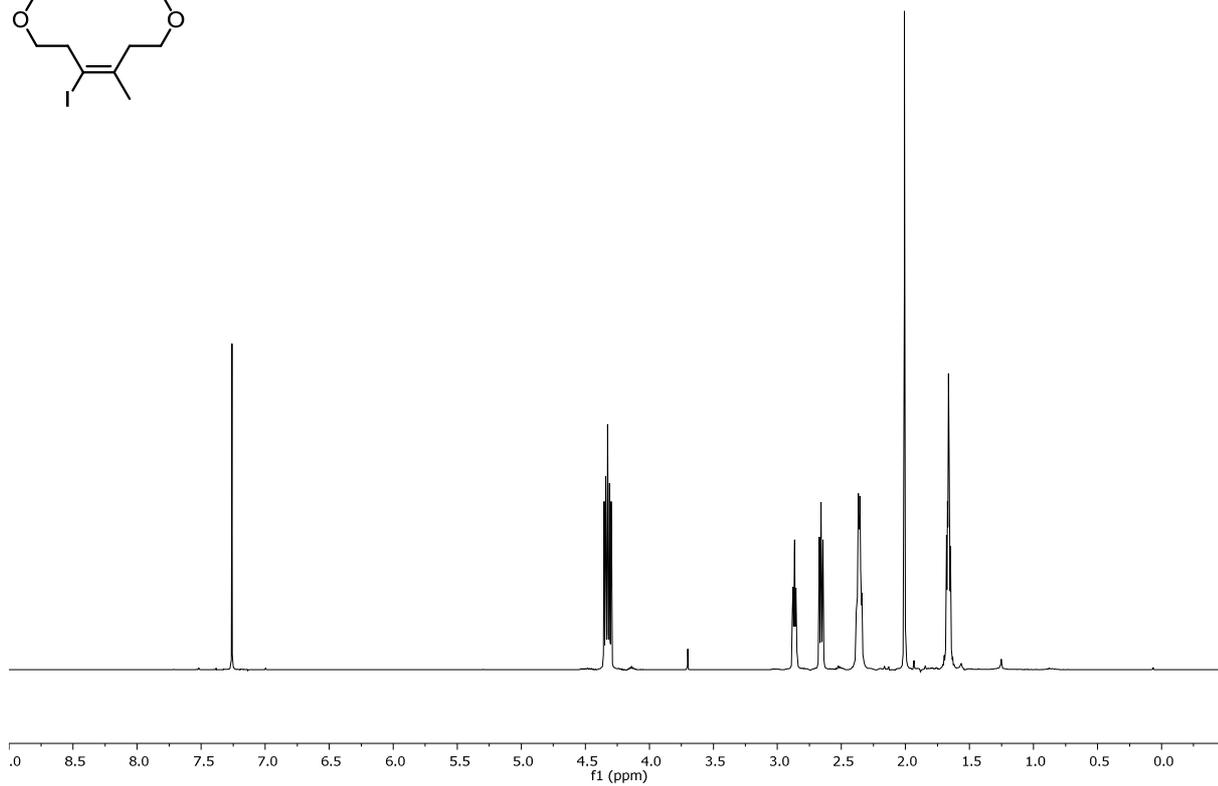
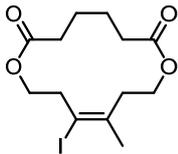


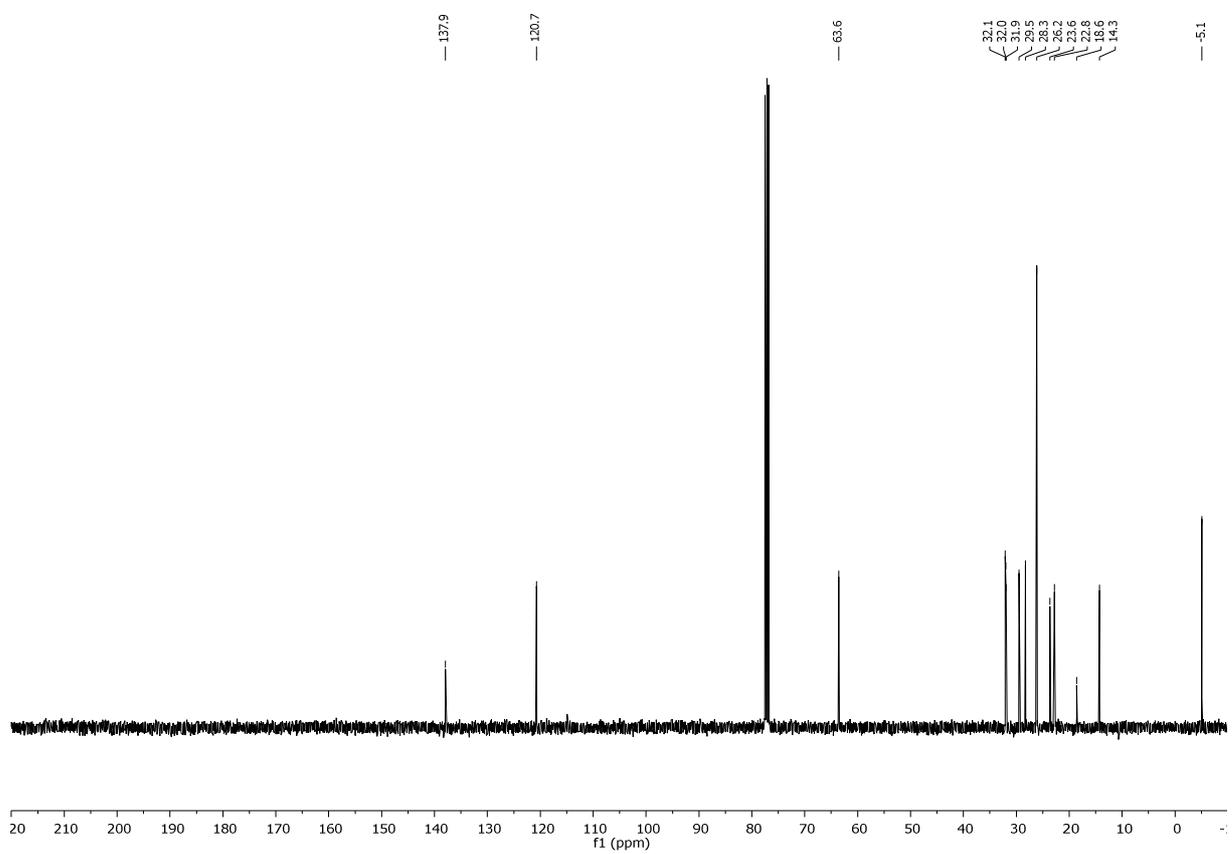
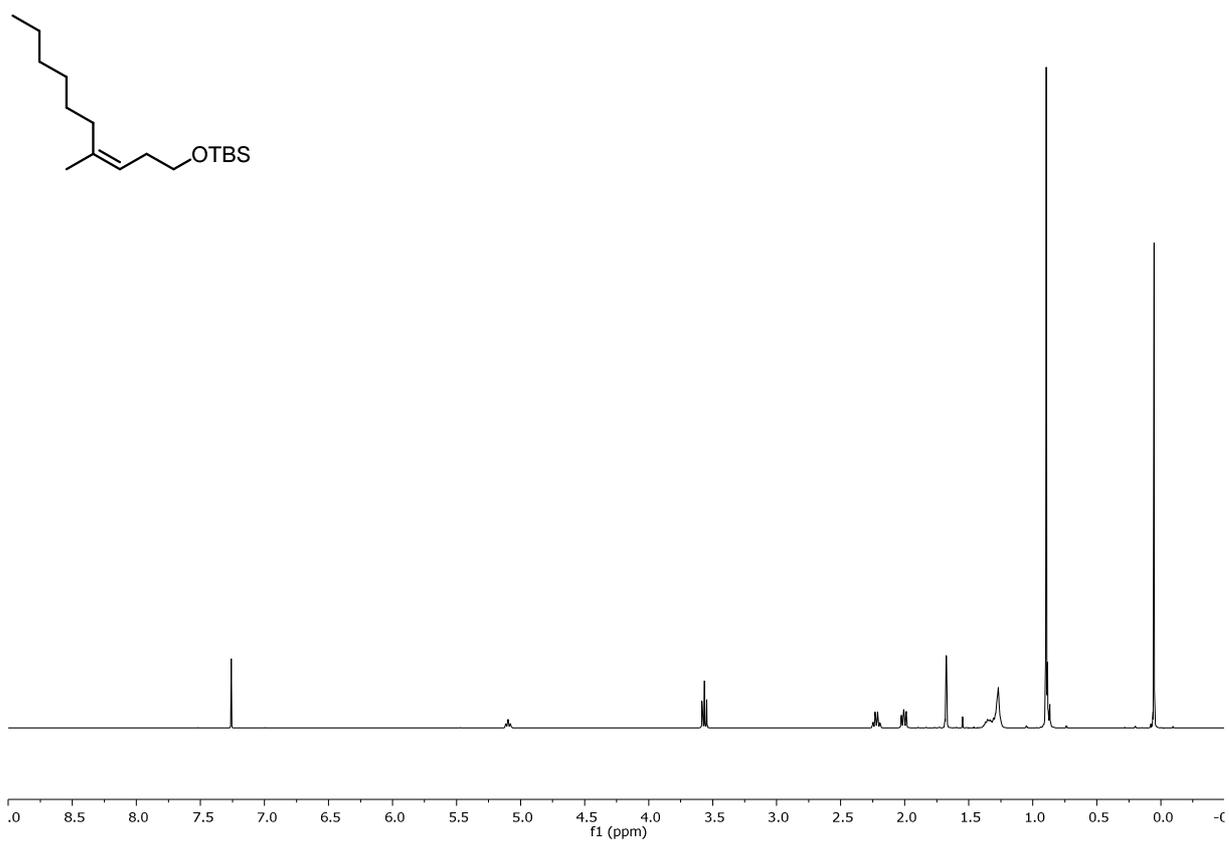


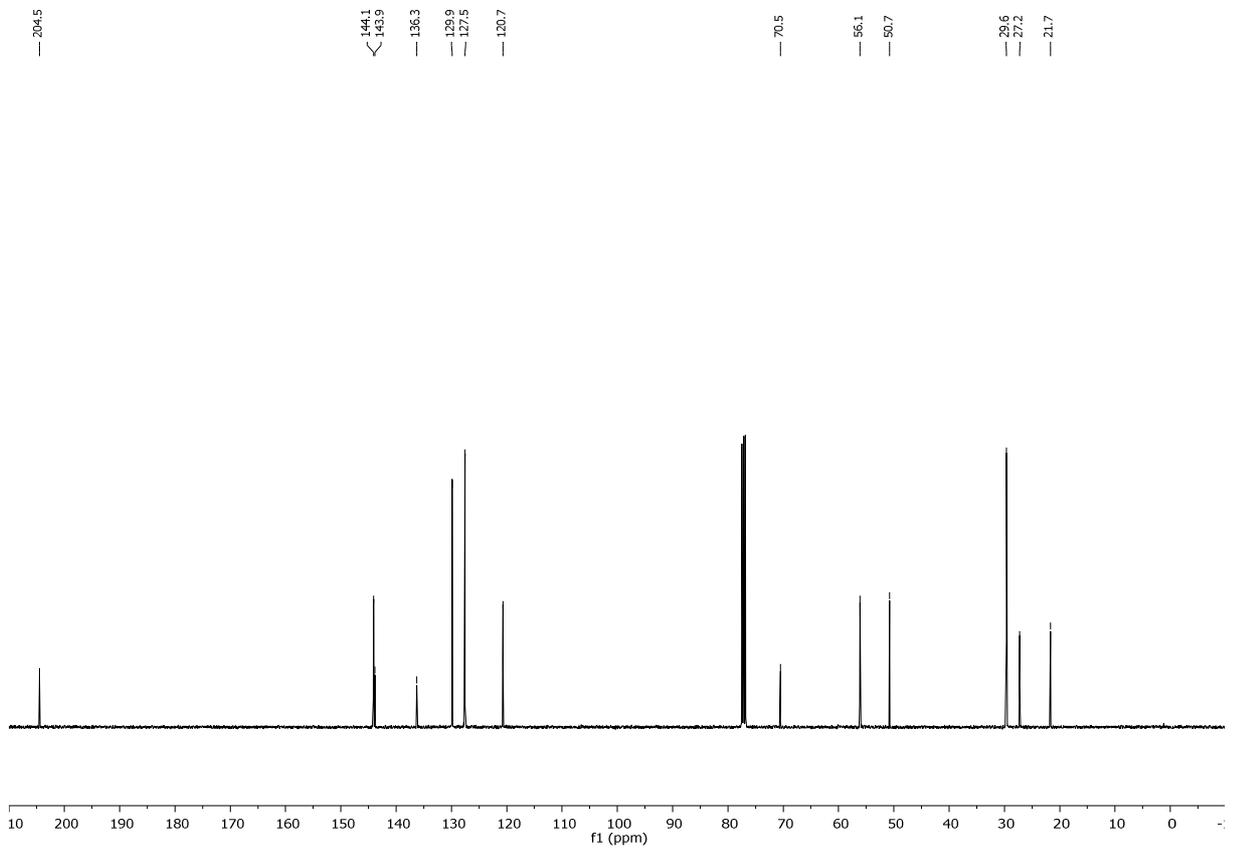
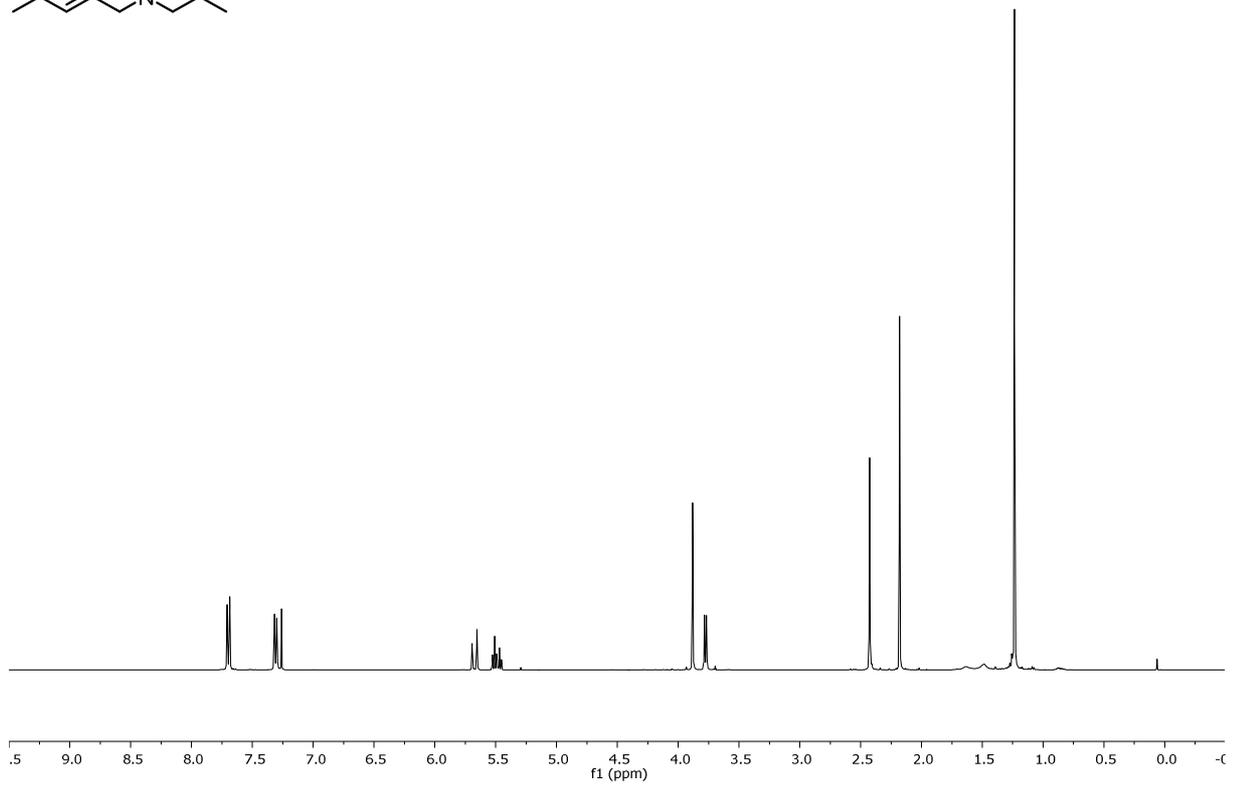
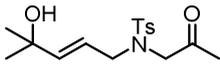


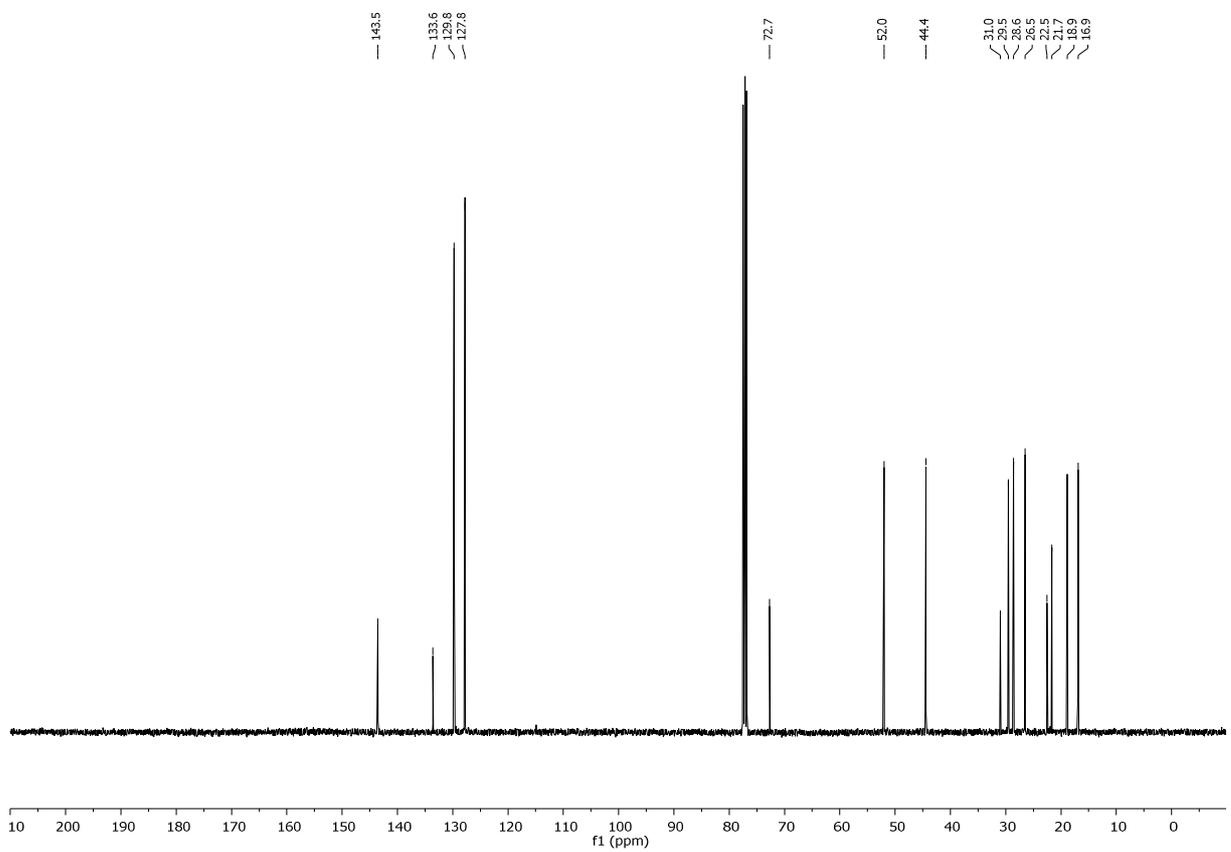
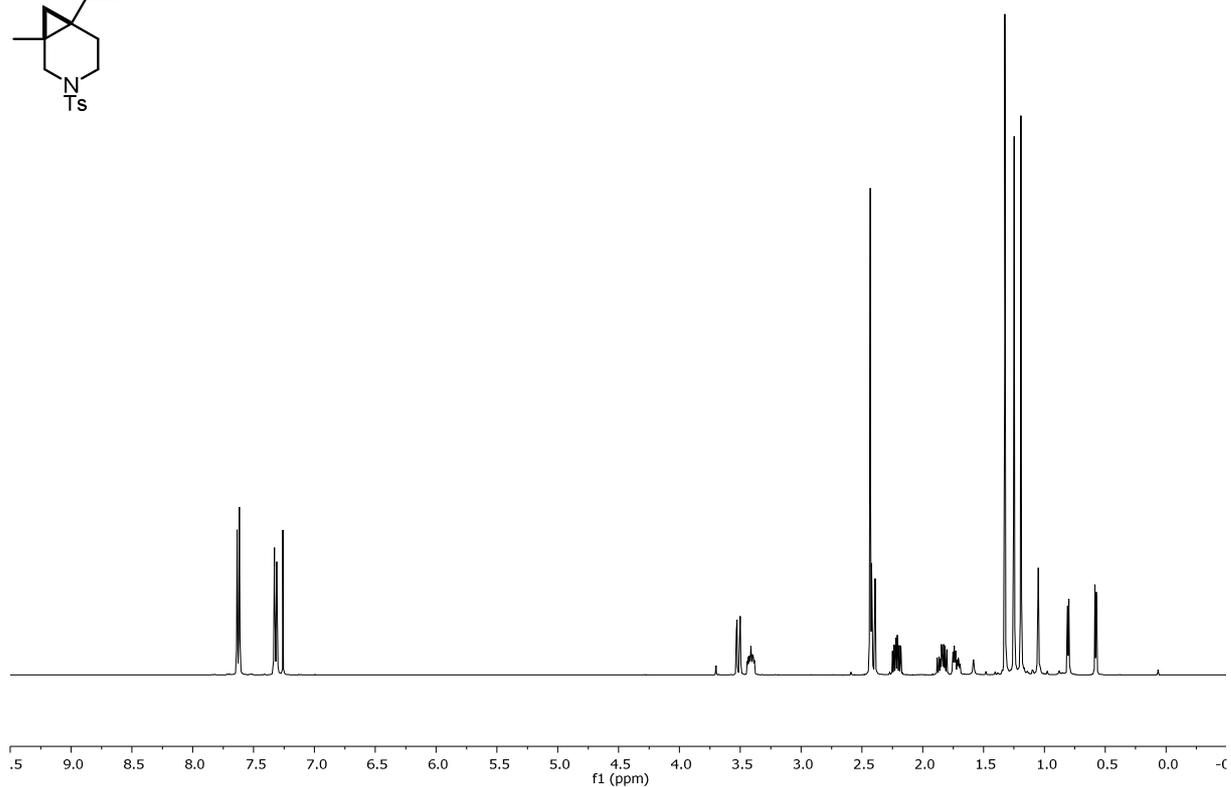
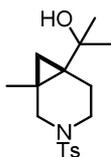




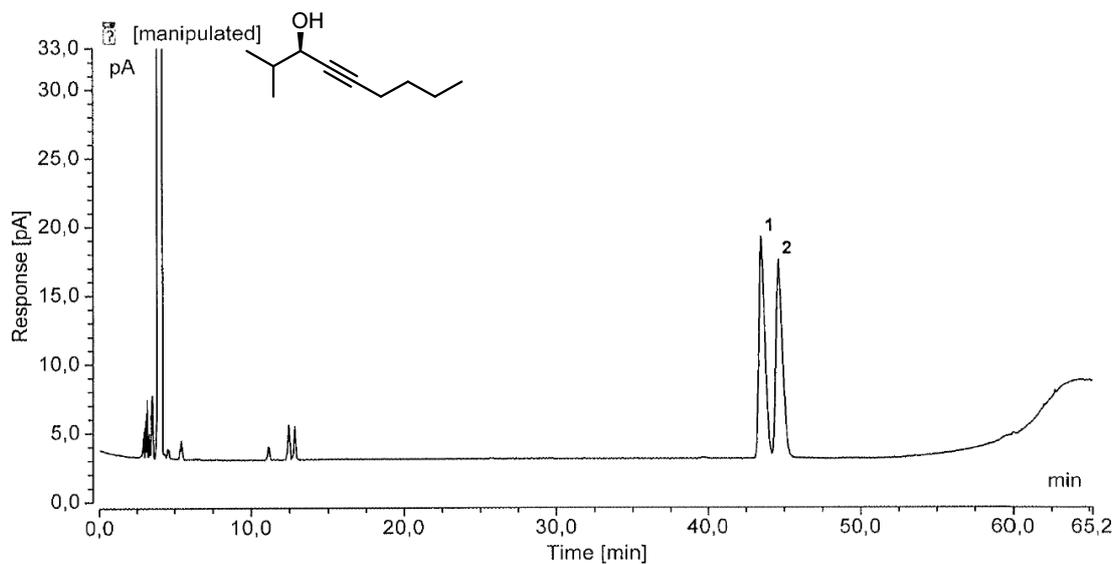




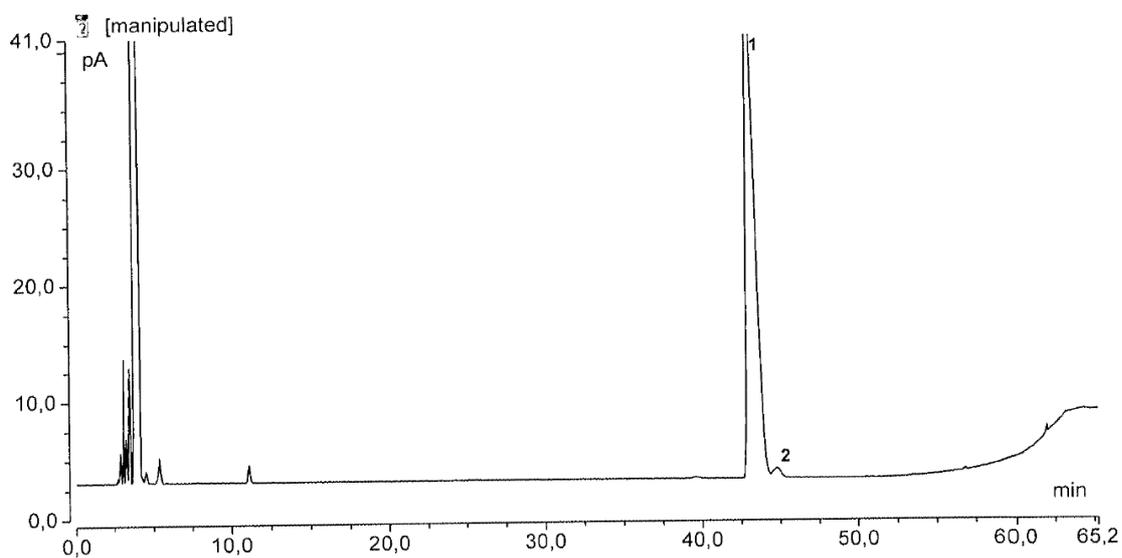




10.3. Chirale Gaschromatographie



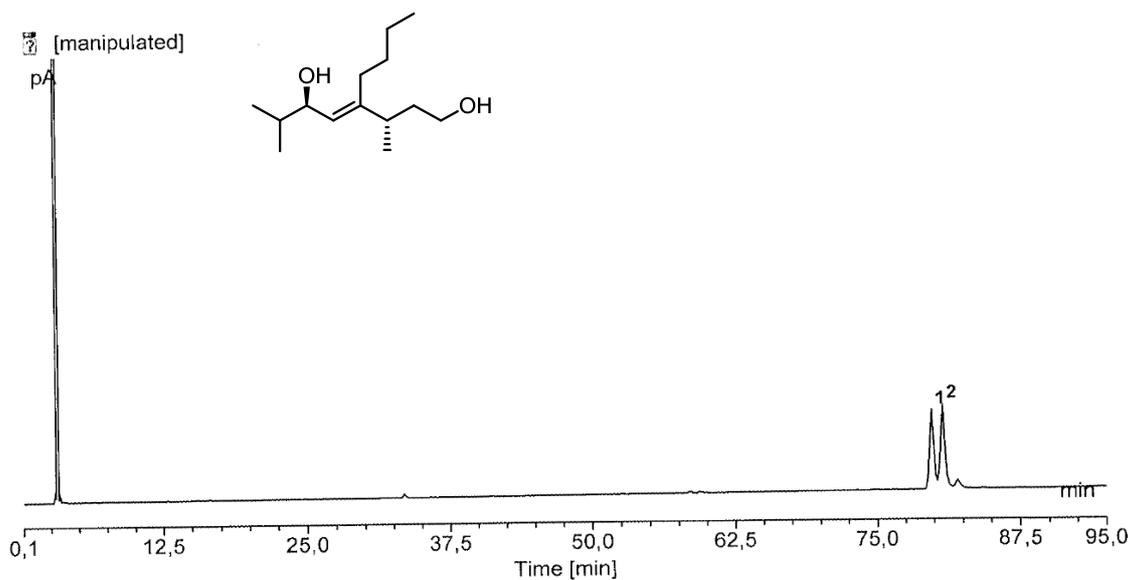
No.	Ret.Time min	area-% %	Peak Name
1	43,51	50,17	<chem>CC(C)C(O)C#CCCC</chem>
2	44,65	49,83	<chem>CC(C)C(O)C#CCCC</chem>



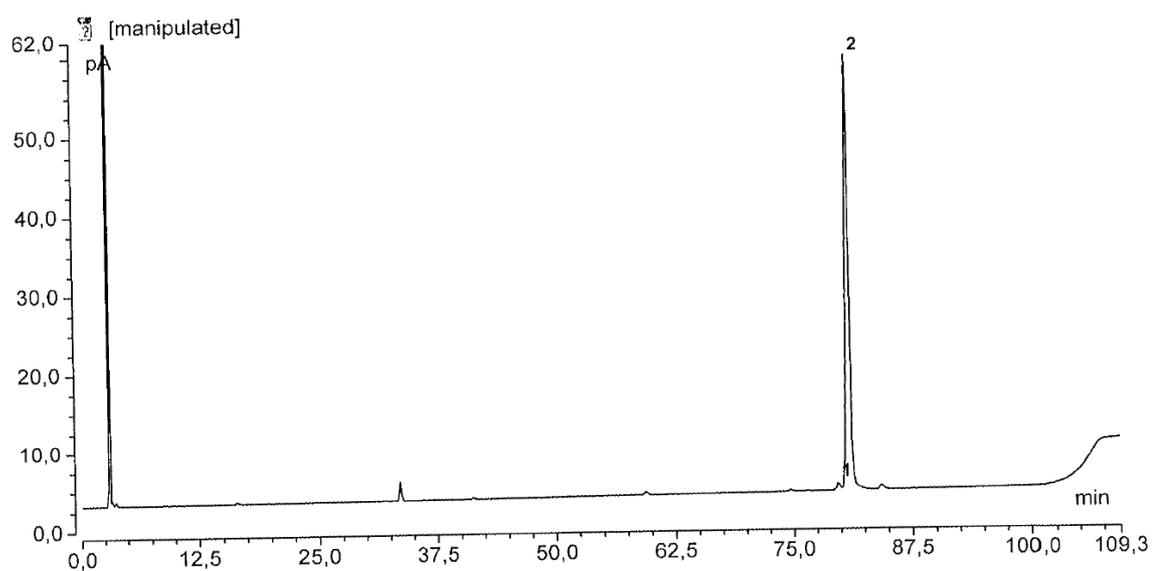
No.	Ret.Time min	area-% %	Peak Name
1	43,03	99,11	<chem>CC(C)C(O)C#CCCC</chem>
2	44,79	0,89	<chem>CC(C)C(O)C#CCCC</chem>

Instrument parameters:

Column: 25,0 m IVADEX 1/PS086 G 662
 Temperature: 100 50 MIN ISO 9/Min 210 3 MIN ISO
 Gas: 0,40 bar Hydrogen
 Sample size: 1,0 µL



No.	Ret.Time min	area-% %	Peak Name
1	79,80	49,55	<chem>CC(C)C(O)C=C(C)C(C)CO</chem>
2	80,78	50,45	



No.	Ret.Time min	area-% %	Peak Name
1	79,72	1,11	<chem>CC(C)C(O)C=C(C)C(C)CO</chem>
2	80,94	98,89	

Instrument parameters:

Column: 25,0 m IVADEX 1/PS086 G 662
 Temperature: 120 0,5/MIN 170 8/MIN 220 3 MIN ISO
 Gas: 0,40 bar Hydrogen
 Sample size: 1,0 µL

10.4. Abkürzungsverzeichnis

[α]	spezifischer Drehwert
°C	Grad Celsius
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
Å	Angström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Ac	Acetyl
aq.	wässrig
Äquiv	Äquivalente
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Bu	Butyl
CBS	Corey-Bakshi-Shibata
cod	Cyclooctadien
COSY	Correlation spectroscopy
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d.r.	Diastereomerenverhältnis
DBU	1,8-Diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCE	1,2-Dichlorethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie

DIBAL-H	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dppm	1,1'-Bis(diphenylphosphino)methan
ee	Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstoß-Ionisation
<i>epi</i>	Epimer
ESI	Elektronenspray-Ionisation
<i>et al.</i>	et alii
eV	Elektronenvolt
Et	Ethyl
HMBC	Heteronuclear multiple bond coherence
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
HWE	Horner-Wadsworth-Emmons
IBX	2-Iodoxybenzoesäure
IR	Infrarotspektroskopie
kat.	Katalytisch
Kat.	Katalysator
kcal	Kilokalorie
L	Ligand
LHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
M	molar
Me	Methyl
MHz	(Mega)Hertz, $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
MS	Massenspektrometrie oder Molekularsieb
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOESY	Nuclear Overhauser enhancement spectroscopy
Ph	Phenyl
Piv	Pivaloat
Pr	Propyl
quant.	quantitativ
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDPS	<i>tert</i> -Butyl-diphenylsilyl
TBS	<i>tert</i> -Butyl-dimethylsilyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEDA	Triethylendiamin
Temp.	Temperatur
TES	Triethylsilyl

Tf	Triflourmethansulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen-1,2-diamin
TMS	Trimethylsilyl
Ts	Tosyl
VE	Valenzelektronen
vgl.	vergleiche