



—
**Max-Planck-Institut
für Kohlenforschung**

tu technische universität
dortmund

Ruthenium-vermittelte geminale Hydrierung von Alkinen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie

Der Technischen Universität Dortmund

Vorgelegt von

Tobias Biberger

Geboren am 17.03.1993

In Berlin

Mülheim an der Ruhr, März 2021

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Biberger, Tobias
Name, Vorname
(Surname, first name)

210227
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.

Mülheim an der Ruhr,
Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ruthenium-vermittelte geminale Hydrierung von Alkinen

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.**

Mülheim an der Ruhr,
Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Alois Fürstner

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Norbert Krause

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Anleitung von Prof. Dr. Alois Fürstner in der Zeit vom Mai 2018 bis März 2021 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

T. Biberger, R. J. Zachmann, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18423.

T. Biberger, C. P. Gordon, M. Leutzsch, S. Peil, A. Guthertz, C. Copéret, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8845.

S. Peil, A. Guthertz, T. Biberger, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8851.

Die Arbeiten erfolgten zum Teil in Zusammenarbeit mit Sebastian Peil, Raphael Zachmann, Stephan Hess, Nils Nöthling, Dr. Alexandre Guthertz, Dr. Markus Leutzsch, Dr. Christopher Gordon und Prof. Dr. Christophe Copéret. Die beschriebenen Ergebnisse bilden eine vollständige Darstellung dieser gemeinsamen Arbeiten. Die von diesen Mitarbeitern alleinverantwortlich erzielten Ergebnisse wurden als solche an entsprechender Stelle gekennzeichnet.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater, Prof. Dr. Alois Fürstner, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die gewährte Freiheit bei der Bearbeitung der Forschungsprojekte. Die Vielzahl an geführten Diskussionen über Chemie waren sehr hilfreich und trugen maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit bei.

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

Für die exzellente Zusammenarbeit auf verschiedensten Projekten danke ich: Sebastian Peil, Raphael Zachmann, Stephan Hess, Dr. Markus Leutsch, Dr. Nils Nöthling, Dr. Christopher Gordon, Dr. Alexandre Guthertz und Prof. Dr. Christophe Copéret.

Die Arbeitsbedingungen in der Abteilung waren einmalig. Den ehemaligen und gegenwärtigen technischen Mitarbeitern, die das ermöglichen, möchte ich danken: Sebastian Auris, Saskia Schulthoff, Christian Wille, Christopher Rustemeier, Karin Radkowski und Roswitha Leichtweiß. Für die Hilfe mit administratorischen Angelegenheiten möchte ich mich bei Andrea Bosserhoff und Monika Lickfeld bedanken. Den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen möchte ich für ihre hervorragende Arbeit danken: Dr. Christophe Farès, Markus Kochius (NMR), Daniel Margold, Nadine Haupt, Frank Kohler (MS), Dr. Philipp Schulze, Veronika Dietl, Sandra Kestermann (GC&HPLC), Prof. Dr. Christian Lehmann, Dr. Richard Goddard, Heike Schucht, Elke Dreher und Jörg Rust (X-Ray). Für die Aufnahme der cyclischen Voltamogramme möchte ich mich bei Dr. Christophe Werlé und Petra Hoefler (MPI CEC) bedanken.

Für die gute Zeit und die zahlreichen Gespräche über chemische und nicht-chemische Themen bedanke ich mich zuerst bei den Mitarbeitern von Box 2: Raphael Zachmann, Dr. Sorin Rosca, Sebastian Auris, Dr. Bart Herlé, Dr. Marc Heinrich, Dr. Bernhard Wölfl, Christopher Rustemeier, Dr. Alexandre Guthertz, Dr. Leyah Schwartz, Dr. Santanu Singha und Dr. Kenzo Yahata.

Weiterhin möchte ich bei allen anderen Menschen, die ich während meiner Zeit am MPI schätzen gelernt habe, danken: Stephan Hess, Julius Hillenbrand, Sebastian Peil, Lorenz Löffler, Van Anh Tran, Simon Spohr, Michael Buchsteiner, Fabio Caló, Dr. Thomas Davies, Dr. Zhanchao Meng, Dr. Marco Mijangos Linares, Dr. Felix Anderl, Dr. Lauren Longobardi, Dr. Arnaud Boreux, Dr. Oriol Planas Fàbrega, Dr. Josep Cornella, Sigrid Lutz, Dr. Suzanne Willems und Prof. Dr. Bill Morandi.

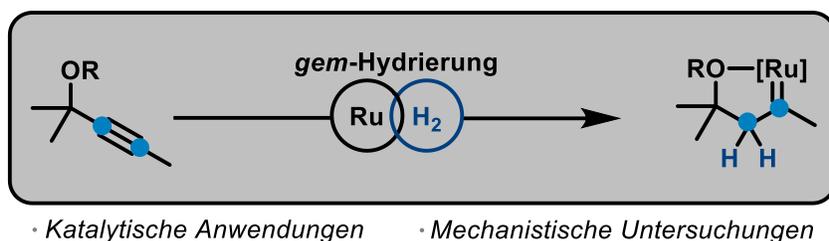
Mein größter Dank gilt meiner Familie – Claudia, Helga, Peter – und Miriam – für die bedingungslose Unterstützung.

„ If life is a video game, the graphics are great, but the plot is confusing & the tutorial is way too long.”

Elon Musk

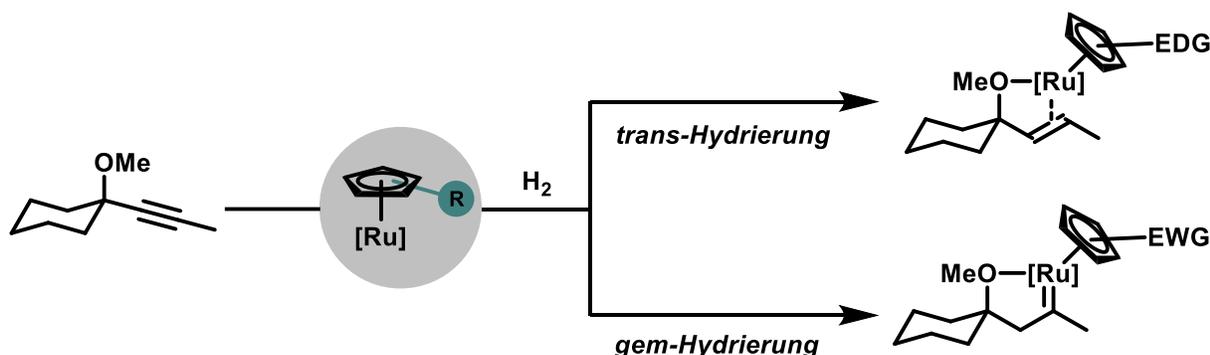
Überblick

Die Ruthenium-vermittelte geminale Hydrierung von Alkinen ist eine konzeptionell neue Reaktivität in der Hydrierungschemie, bei der zwei Wasserstoffatome auf ein und das selbe Kohlenstoffatom eines Alkins übertragen werden. In der Folge entsteht ein Rutheniumcarbenkomplex, der für katalytische Transformationen genutzt werden kann (Schema 1). Die ersten Studien zur *gem*-Hydrierung wurden mit [Cp**Ru*]-basierten Komplexen durchgeführt.



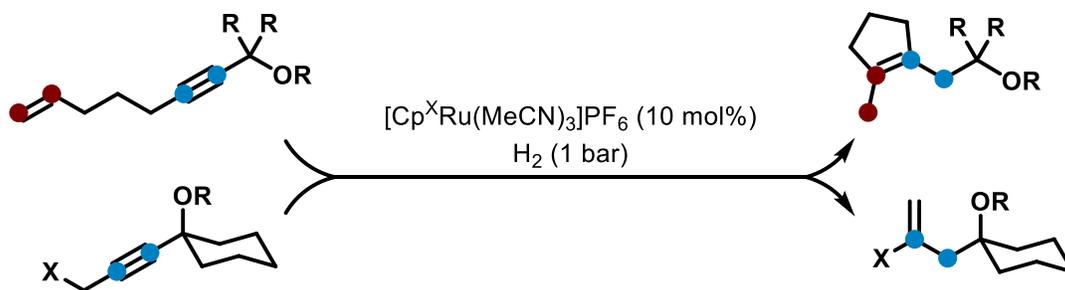
Schema 1. Prinzip der *gem*-Hydrierung.

Diese Reaktivität ist mechanistisch eng mit der *trans*-Hydrierung eines Alkins verknüpft, die in katalytischen Anwendungen einen konkurrierenden Prozess darstellt. Mithilfe von PHIP-NMR-Studien wurde gezeigt, dass die relativen Barrieren zugunsten der *gem*-Hydrierung verschoben werden, wenn elektronenarme [Cp^XRu]-Komplexe verwendet werden. Dieses Prinzip konnte erfolgreich in der Katalyse angewendet werden, um den Umfang von [Cp**Ru*]-katalysierten Reaktionen zu erweitern (Schema 2).



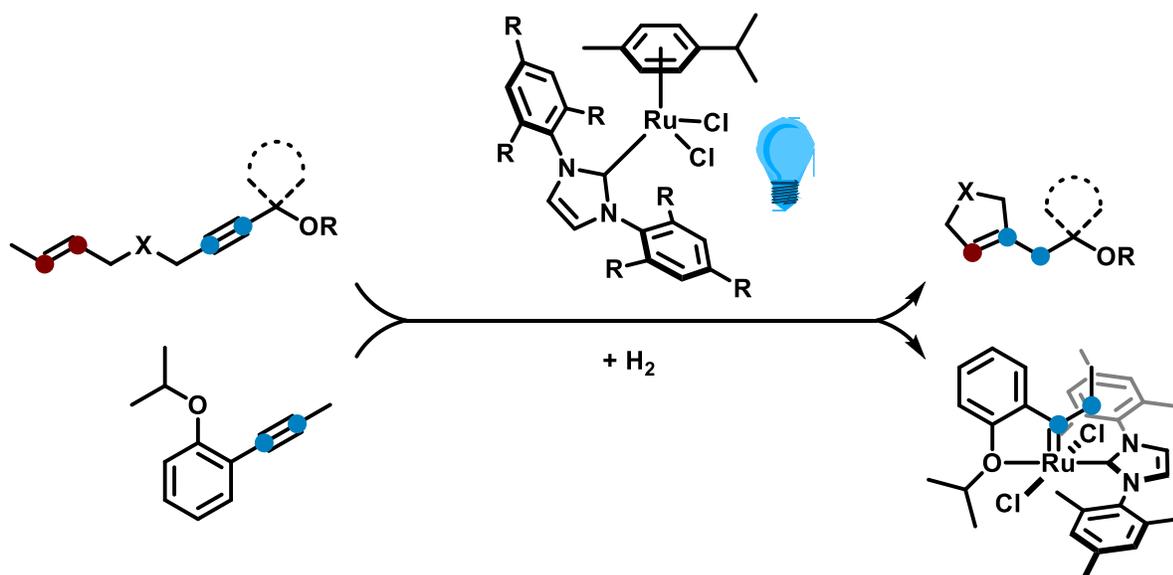
Schema 2. Steuerung der Selektivität durch den Cp^X-Liganden (EDG=elektronenschiebende Gruppe; EWG=elektronenziehende Gruppe).

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass kationische [Cp^XRu]-Carbenkomplexe aus der *gem*-Hydrierung inhärent unterschiedliche Reaktivitäten als ihre neutralen Analoga aufweisen, was zur Entwicklung von zwei neuen katalytischen Reaktionen führte (Schema 3).



Schema 3. Hydrierende Metalla-Prins Cyclisierung (oben) und hydrierende Transposition (unten).

Dass die *gem*-Hydrierung mit $[\text{Cp}^{\text{X}}\text{Ru}]$ -Systemen keine Singularität darstellt, konnte anhand der Entwicklung eines neuen Katalysatorsystems demonstriert werden. Unter Bestrahlung mit UV-A Licht initiieren $[(\text{NHC})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ -Komplexe eine hydrierende Metathese von Eninen zu cyclischen Olefinen. Die intermediären Carbenkomplexe sind vom Grubbs-Typ, wie eindeutig durch die vollständige Charakterisierung eines Hoveyda-Grubbs-artigen Komplexes bewiesen wurde (Schema 4).

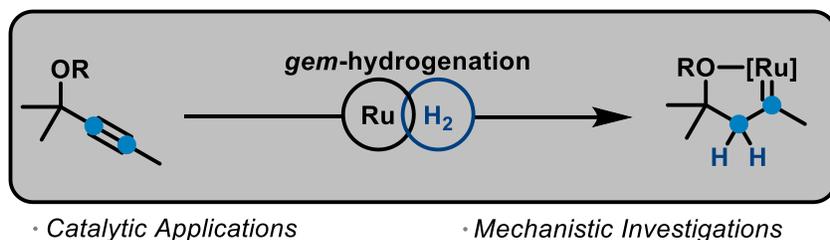


Schema 4. $[(\text{NHC})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ vermittelte *gem*-Hydrierung.

Detaillierte mechanistische Studien lieferten interessante Einblicke in das Reaktionsgeschehen und legen unter anderem nahe, dass der Rutheniumkatalysator in unterschiedlichen Spinzuständen durch den Katalysezyklus manövriert. Zuletzt wurden Hydridkomplexe als Zersetzungsprodukte des $[(\text{NHC})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ -Katalysators identifiziert, die einen Startpunkt für zukünftige Reaktionsoptimierung eröffnen. Einer dieser Hydridkomplexe ist wahrscheinlich der erste, vollständig charakterisierte anionische $\sigma\text{-H}_2$ -Rutheniumkomplex.

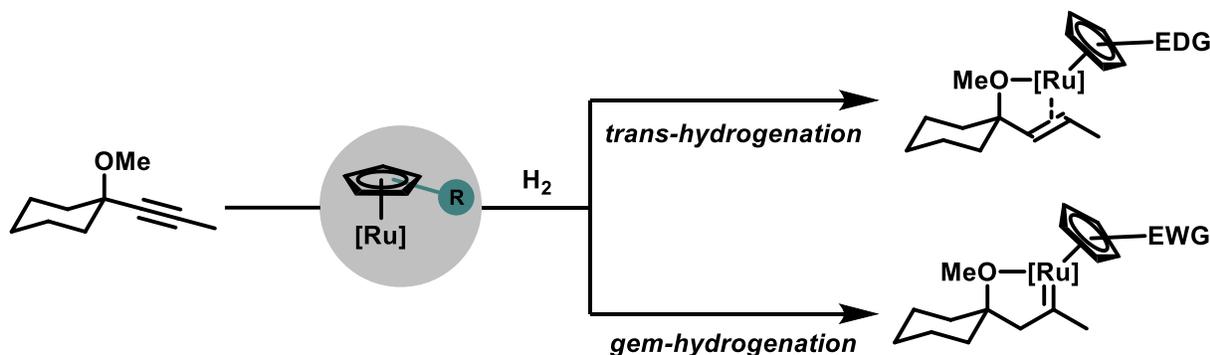
Abstract

Gem-Hydrogenation constitutes the pairwise delivery of two hydrogen atoms onto the same carbon of an alkyne, thereby generating a discrete metal carbene complex. This conceptually unorthodox reactivity mode can be harnessed in catalytic manifolds as an entry into carbene chemistry. The first generation of catalysts comprised $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ based systems (Scheme 1).



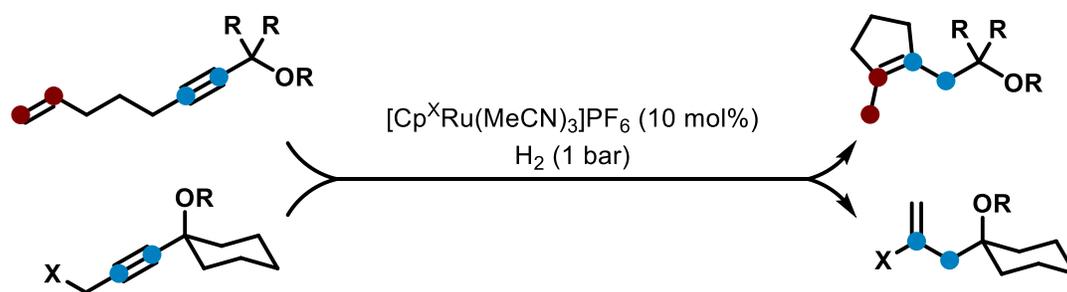
Scheme 1. *Gem*-Hydrogenation reactivity.

Mechanistically, this reactivity is intertwined with the *trans*-hydrogenation of alkynes, which hence represents a potentially competing process in catalytic applications. PHIP NMR spectroscopy studies showed that electron deficient $[\text{Cp}^x\text{Ru}]$ complexes significantly improve *gem*-hydrogenation; that is, they impose a kinetic bias for carbene formation, render the resulting carbenes more stable and shut down deleterious reaction channels. This finding was applied to extend the scope of (formerly) $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ catalyzed reactions (Scheme 2).



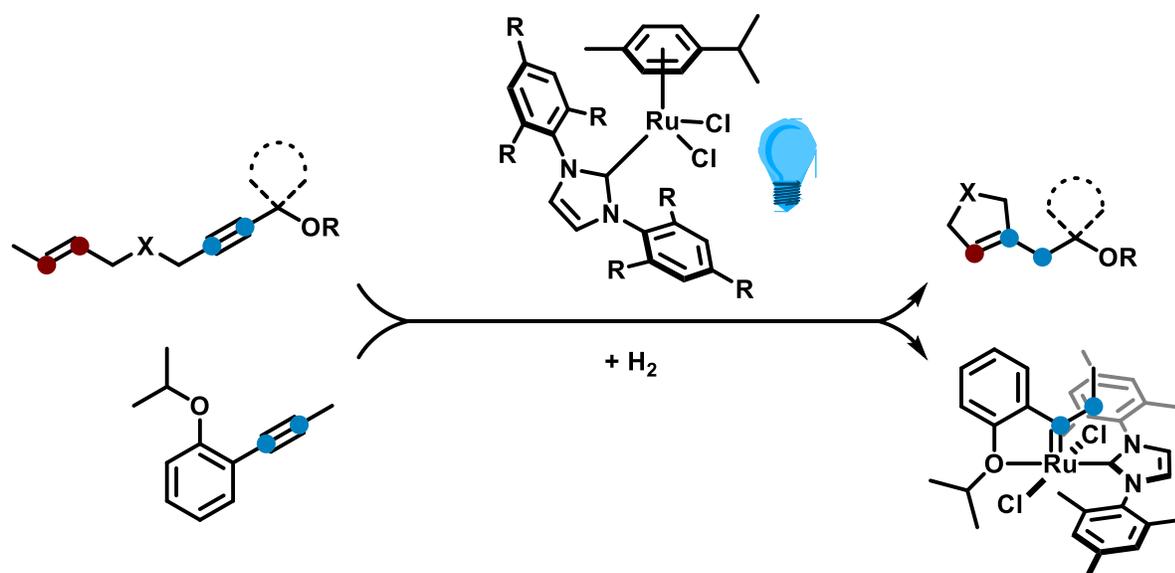
Scheme 2. Control over selectivity can be achieved by the nature of $[\text{Cp}^x\text{Ru}]$ complexes (EDG=electron donating group; EWG=electron withdrawing group).

Moreover, it was demonstrated that cationic carbene complexes formed via *gem*-hydrogenation exhibit different reactivity than compared to their neutral congeners. This finding led to the development of two new catalytic reactions (Scheme 3).



Scheme 3. Hydrogenative Metalla-Prins cyclization and hydrogenative transposition.

The underlying principle of *gem*-hydrogenation appears to be more general than previously thought, as shown by the development of a second catalytic system that imparts this reactivity too. When exposed to UV-A light, complexes of the type $[(\text{NHC})(\eta^6\text{-cymene})\text{RuCl}_2]$ catalyze a hydrogenative metathesis of enynes to cyclic olefins. This reaction proceeds via intermediate Grubbs-Carbenes, as proven by the isolation and crystallographic characterization of a Hoveyda-Grubbs type complex (Scheme 4).



Scheme 4. Light-driven, $[(\text{NHC})(\eta^6\text{-cymene})\text{RuCl}_2]$ mediated *gem*-hydrogenation.

Mechanistic studies unveiled a complex sequence of reaction steps and, amongst other findings, suggested that the ruthenium catalyst maneuvers in different spin states along the catalytic cycle. Finally, the identification of two hydride complexes as decomposition products from the precatalyst $[(\text{NHC})(\eta^6\text{-cymene})\text{RuCl}_2]$ may provide guidance for future reaction optimization. One of the two hydride complexes appears to be the first fully characterized example of an anionic $\sigma\text{-H}_2$ ruthenium complex.

Inhalt

| | |
|---|----|
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1 Katalytische Hydrierung von Alkinen | 3 |
| 1.2 PHIP-NMR-Spektroskopie als analytisches Werkzeug | 4 |
| 1.3 Mechanismus der <i>cis</i> -selektiven Hydrierung | 5 |
| 1.4 Mechanismen der <i>trans</i> -selektiven Hydrierung | 7 |
| 1.5 Die Entdeckung der <i>gem</i> -Hydrierung | 12 |
| 1.6 Katalytische Anwendungen der <i>gem</i> -Hydrierung | 19 |
| 2. Zielsetzung | 22 |
| 3. Ergebnisse | 23 |
| 3.1 <i>gem</i> -Hydrierung mit [Cp ^x Ru]-Systemen | 23 |
| 3.1.1 Synthese und Charakterisierung einer [Cp ^x Ru]-Bibliothek | 23 |
| 3.1.2 PHIP-NMR-Studien | 25 |
| 3.1.3 Festkörper- ¹³ C-NMR-Studien | 29 |
| 3.1.4 Studien zur thermodynamischen Stabilität von [Cp ^x Ru]-Carbenen | 31 |
| 3.1.5 Katalytische Anwendungen der <i>gem</i> -Hydrierung | 35 |
| 3.1.6 Elektronenarme [Cp ^x Ru]-Katalysatoren in der hydrierenden Metathese | 36 |
| 3.1.7 Hydrierende Metalla-Prins Reaktion | 37 |
| 3.1.8 Mechanistische Experimente | 41 |
| 3.1.9 Hydrierende Transposition | 48 |
| 3.1.10 Mechanistische Experimente | 53 |
| 3.1.11 Fazit | 55 |
| 3.2 <i>gem</i> -Hydrierung mit [(NHC)RuCl ₂]-Systemen | 55 |
| 3.2.1 Einleitung | 55 |
| 3.2.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen | 57 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.3 Anwendungsbereich der hydrierenden Metathese | 59 |
| 3.2.4 Isolierung und Charakterisierung eines Hoveyda-Grubbs-artigen Carbenkomplexes | 64 |
| 3.2.5 Untersuchungen zum Wasserstofftransfer in der <i>gem</i> -Hydrierung..... | 70 |
| 3.2.6 Untersuchungen zum Recyclisierungsmechanismus | 72 |
| 3.2.7 Photochemische Aspekte in der <i>gem</i> -Hydrierung..... | 81 |
| 3.2.8 Fazit..... | 83 |
| 3.3 Hydrid-Intermediate der hydrierenden Metathese | 84 |
| 3.3.1 Identifizierung der Hydrid-Intermediate | 84 |
| 3.3.2 Charakterisierung des anionischen Ruthenium σ -H ₂ -Komplexes | 92 |
| 3.3.3 Fazit..... | 104 |
| 4. Zusammenfassung | 105 |
| 4.1 Ligandeneffekte in der <i>gem</i> -Hydrierung mit [Cp ^x Ru]-Komplexen | 105 |
| 4.2 Kationische Rutheniumcarbene in katalytischen Prozessen | 106 |
| 4.3 Ein hydrierender Zugang zu Grubbs-Carbenen..... | 107 |
| 4.4 Hydrid-Intermediate in der hydrierenden Metathese..... | 108 |
| 4.5 Fazit | 108 |
| 5. Experimental..... | 110 |
| 5.1 General..... | 110 |
| 5.2 Synthesis of [Cp ^x Ru] complexes | 112 |
| 5.3 Cyclic Voltametry Studies | 114 |
| 5.4 PHIP NMR Studies..... | 118 |
| 5.5 Studies on the stability of cationic [Cp ^x Ru] carbenes..... | 120 |
| 5.6 Hydrogenative Metathesis..... | 131 |
| 5.7 Hydrogenative Metalla-Prins reaction | 132 |
| 5.8 Mechanistic experiments | 135 |
| 5.9 Hydrogenative Transposition | 144 |

| | |
|--|-----|
| 5.10 Mechanistic Experiments | 150 |
| 5.11 Hydrogenative Metathesis with [(NHC)RuCl ₂] systems | 151 |
| 5.12 Isolation and Characterization of a Hoveyda-Grubbs-type carbene | 159 |
| 5.13 Mechanistic Experiments | 170 |
| 5.14 Hydride intermediates | 184 |
| 6. Appendix | 202 |
| 6.1 Crystallographic data | 202 |
| 6.2 Selected NMR spectra | 210 |
| 6.3 Abkürzungsverzeichnis | 237 |
| 7. Literaturverzeichnis | 240 |

1. Einleitung

“But our despair was of short duration and was changed to a very lively joy, when on opening the U-tube, we perceived, instead of the odor of the original benzene, the special intermediate odor between that of chloroform and that of rose, which belongs to cyclohexane.”^[1]

Dieses Zitat von Paul Sabatier (1856-1941) beschreibt sicherlich eines der wegweisendsten Experimente des 20. Jahrhunderts. Es berichtet von der katalytischen Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan an einem heterogenen Nickel-Katalysator bei 200 °C und markiert den Anfang der Katalyseära.^[2] Gleichzeitig beschreiben diese Arbeiten auch die Geburtsstunde der Hydrierung organischer Verbindungen mit Wasserstoff, für die Sabatier (zusammen mit Victor Grignard) im Jahr 1912 den Nobelpreis in Chemie „für seine Methode, organische Verbindungen bei Gegenwart fein verteilter Metalle zu hydrieren, wodurch der Fortschritt der organischen Chemie in den letzten Jahren in hohem Grad gefördert worden ist“ verliehen bekommen hat. Die immense Relevanz der katalytischen Hydrierung kann nicht überschätzt werden und wird durch eine Vielzahl an Prozessen wie dem Hydrocracking in der Raffinerie, dem Haber-Bosch-Verfahren, dem Härten von ungesättigten Triglyceriden zu Margarine oder der Herstellung von Hexamethyldiamin zur Nylonherstellung, demonstriert.^[3] Die überwiegende Mehrheit aller Hydrierungen in der Industrie werden mithilfe von heterogenen Katalysatoren durchgeführt, da diese ihren homogenen Geschwistern oftmals weit überlegen sind. Kommen allerdings Selektivitätsprobleme zum Tragen, können homogenkatalytische Verfahren bessere Lösungen anbieten. Die ausgiebige Forschung zur enantioselektiven Hydrierung mit gelösten Katalysatoren ließ diese Technologie Einzug in die chemische Industrie erhalten und kulminierte 2001 in dem Nobelpreis für Chemie an William Knowles und Ryoji Noyori (geteilt mit Barry Sharpless) „für ihre Arbeiten über chiral katalysierende Hydrierungsreaktionen“.^[4] Als eines von vielen beeindruckenden Beispielen sei das in Abbildung 1 gezeigte Verfahren genannt, das über die enantioselektive Hydrierung einer C=N Bindung ein wichtiges Intermediat zur Herstellung des Herbizids (S)-Metolachlor darstellt.

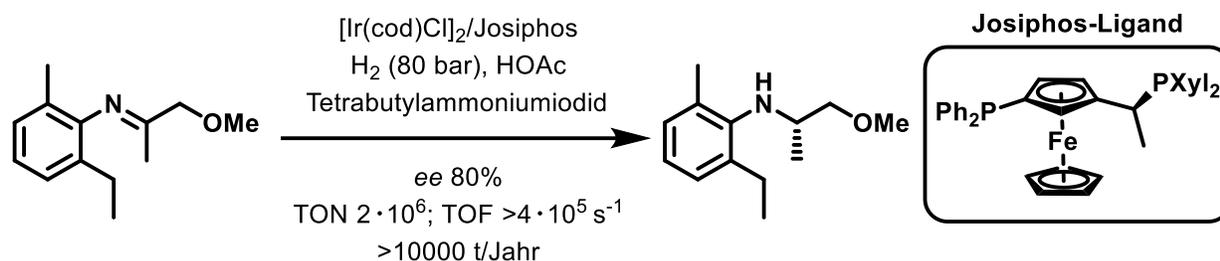


Abbildung 1. Asymmetrische Hydrierung einer C=N-Doppelbindung.

Die Kennzahlen dieses Prozesses mit einer TON von $2 \cdot 10^6$ und einer TOF von $4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ bestehen auch den Vergleich mit heterogenkatalysierten Verfahren. Die verwendeten Mengen der Hauptkomponenten dieser Hydrierung sind gleichermaßen faszinierend: Um 10 Tonnen an Arylimin umzusetzen, werden nur 34 g (!) Iridiumkatalysator benötigt und machen diesen Prozess damit zum Größten seiner Art. Die Firma Syngenta betreibt dieses Verfahren auf einem Maßstab von mehr als 10000 Tonnen pro Jahr.^[5]

In diesem Zusammenhang fast noch interessanter ist die Tatsache, dass bei Initiierung dieses Projektes die enantioselektive katalytische Hydrierung einer C=N-Doppelbindung praktisch keine Präzedenz in der Literatur hatte und es eine Menge Entwicklungsarbeit brauchte, um die heutige Effizienz zu erreichen. Das gesamte Projekt, von der Konzeption der Idee bis zu dem ersten Anlauf der Produktion, umfasste 14 Jahre, was sicherlich die heutigen Deadlines großer Chemiekonzerne sprengen würde. Auf der Metaebene ist dieses (und viele weitere Entdeckungen in der homogenen Katalyse) Unterfangen deswegen auch als ein Appell für Grundlagenforschung zu verstehen. Das Identifizieren von neuen Reaktivitäten ist mitnichten ein planbarer Prozess und kann einem Labyrinth ohne erkennbarem Ziel gleichen. Am Ende dieses Labyrinths, und tatsächlich auch auf dem Weg dahin, wartet jedoch eine Menge *very lively joy*.

1.1 Katalytische Hydrierung von Alkinen

Hydrierungsreaktionen von ungesättigten Verbindungen gehören zu den wichtigsten und meistuntersuchten katalytischen Transformationen.^[6] Wasserstoff (H_2) ist ein vergleichsweise unreaktives, kinetisch inertes Molekül mit einer hohen Bindungsenergie von 436 kJ/mol. Der Vergleich mit den Bindungsenergien für eine C–H- (413 kJ/mol), einer C–C- (348 kJ/mol) oder einer C–F-Bindung (489 kJ/mol) verdeutlicht dies und macht klar, dass geeignete Strategien entwickelt werden mussten, um ungesättigte in gesättigte Verbindungen umzuwandeln. Aufgrund der eminenten Wichtigkeit der Hydrierung für die industrielle Chemie wurden eine Vielzahl von Reaktionen entwickelt, um dies zu bewerkstelligen. Die Aktivierung des Wasserstoffmoleküls kann mittlerweile als gelöstes Problem angesehen werden. Die überwiegende Mehrheit dieser Verfahren beruht auf der metallvermittelten Aktivierung der H–H-Bindung und der damit verbundenen Ausbildung von Metallhydrid-Zwischenstufen. Insbesondere im Kontext der homogenen Übergangsmetallkatalyse sind die mechanistischen Grundlagen für die Hydrierung von ungesättigten Substraten gut verstanden und haben zur Entwicklung von hocheffizienten und selektiven Katalysatoren geführt.^[7] Selektivitätsprobleme können vor allem in der Hydrierung von Alkinen auftreten, da die entstehenden Alkene erneut zu vollständig gesättigten Alkanen reduziert werden können. Es stehen dem synthetischen Anwender jedoch mittlerweile eine breite Auswahl an unterschiedlichen Metallkatalysatoren zur Verfügung, um selektiv ein Alkin zu einem Alken zu reduzieren.^[8] Diese basieren vor allem auf den Metallen Chrom,^[9] Eisen,^[10] Ruthenium,^[11] Osmium,^[12] Rhodium^[13] und Iridium;^[14] jeweils ein Vertreter dieser Präkatalysatoren (1-6) ist in Abbildung 2 gezeigt.

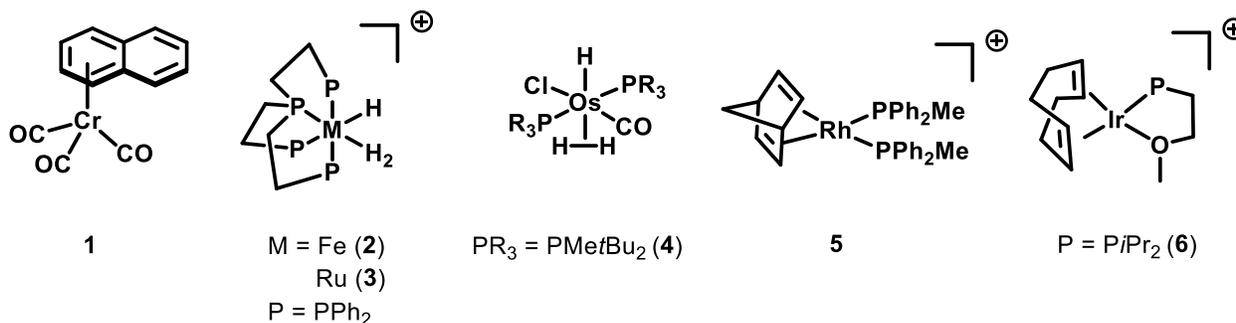


Abbildung 2. Ausgewählte Katalysatoren für die *cis*-selektive Hydrierung von Alkinen.

Weiterhin sind heterogene Katalysatoren, wie das Lindlar-Palladium^[15] oder Nickelborid-Varianten^[16] synthetisch wichtige Methoden für die Semihydrierung von Alkinen.

1.2 PHIP-NMR-Spektroskopie als analytisches Werkzeug

Bevor die mechanistischen Details der Hydrierung eines Alkins besprochen werden, muss zuerst eine wichtige Analysemethode vorgestellt werden, um einige Regeln für die Interpretation der Ergebnisse zu definieren. Die PHIP (*para*-hydrogen induced polarization) NMR-Spektroskopie beruht auf der Verwendung von *para*-Wasserstoff, einem Kernspinisomer von Wasserstoff, und kann für die Detektion von Reaktionsintermediaten in sehr niedriger Konzentration verwendet werden. Unter Standardbedingungen besteht Wasserstoff aus einem 3:1-Gemisch aus, physikalisch-unterscheidbaren, *ortho*- und *para*-Wasserstoff. Im *ortho*-Wasserstoff ist die Drehrichtung (Spin) der Protonen parallel zueinander ausgerichtet, wohingegen die Kernspins im *para*-Wasserstoff in einer Antiparallelstellung besetzt sind. Die Anreicherung von *para*-Wasserstoff eines Wasserstoff-Gemisches erfolgt durch Kühlen auf 36 K an einem paramagnetischen Eisenkatalysator und kann mittlerweile mit kommerziell erhältlichen *para*-Wasserstoff-Generatoren erreicht werden.

Ein Standard NMR-Experiment ist verglichen mit anderen Analysemethoden vergleichsweise unsensitiv, da die Stärke des beobachteten Signals von der Population der Kernspins abhängt. Unter Normalbedingungen sind die Kernspins durch die Boltzmann-Verteilung relativ gleichmäßig verteilt und eine Anregung von einem Zustand in einen anderen ist selten. Die Übertragung der Wasserstoffatome eines *para*-Wasserstoffmoleküls auf ein Substrat bewirkt, dass die Spinzustände ungleichmäßig verteilt sind und somit eine Signalverstärkung von bis zu vier Größenordnungen erzeugt wird. Dieses Verfahren wurde von Weitekamp und Bowers^[17] und Eisenberg^[18] entwickelt und wird heutzutage routinemäßig für spektroskopische Untersuchungen von organometallischen Hydrierkatalysatoren eingesetzt. Um eine Signalverstärkung durch den PHIP-Effekt zu beobachten, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- 1) Die beiden Wasserstoffatome müssen paarweise auf das Substrat übertragen werden.
- 2) Die beiden Wasserstoffatome müssen im Produktmolekül magnetisch inäquivalent sein.
- 3) Die beiden Wasserstoffatome müssen eine magnetische Kopplung zueinander haben.

Wenn ein PHIP-NMR-Experiment mit einer Standard 45°-Puls-Sequenz durchgeführt wird, so werden die signalverstärkten, hyperpolarisierten Signale als Antiphasensignale beobachtet. Die Abfolge der Phase dieses Signals ist diagnostisch: Ein „Down-Up“-Muster der Phasen in Richtung Hochfeld ist charakteristisch für eine ²J-Kopplung, ein „Up-Down“-Muster wird bei einer ³J-Kopplung erwartet. Zusätzlich werden bei diesem Experiment auch alle anderen NMR-aktiven, nicht-hyperpolarisierten

Signale in normaler Intensität beobachtet (Abbildung 3, links). Duckett und Mitarbeiter entwickelten 2007 die OPSY (Only Parahydrogen Spectroscopy) Pulssequenz, die es ermöglicht nur hyperpolarisierte Signale herauszufiltern. Die hyperpolarisierten Signale werden in diesem Experiment nur als Normalphasensignale beobachtet (Abbildung 3, rechts).

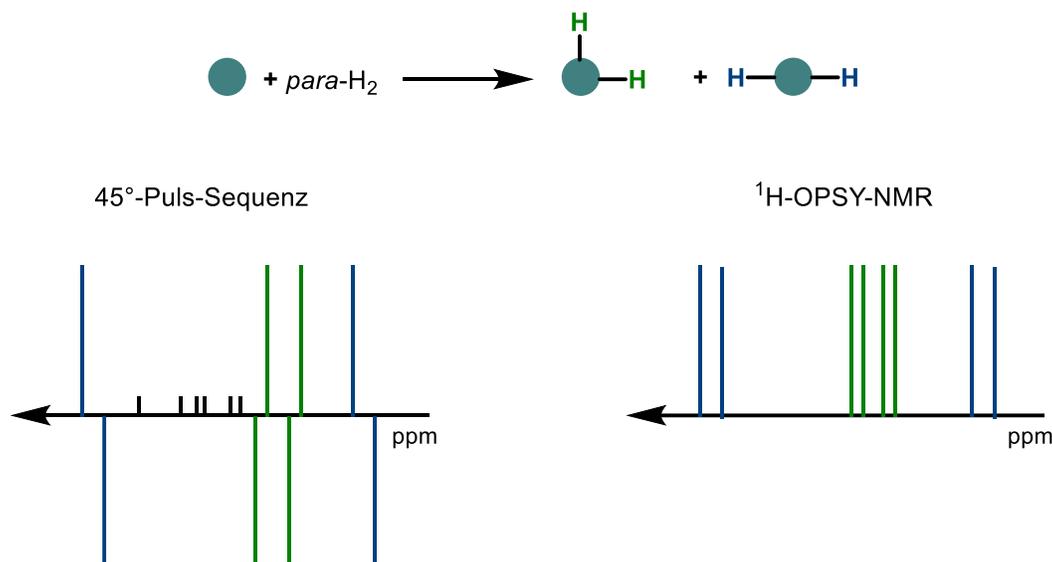
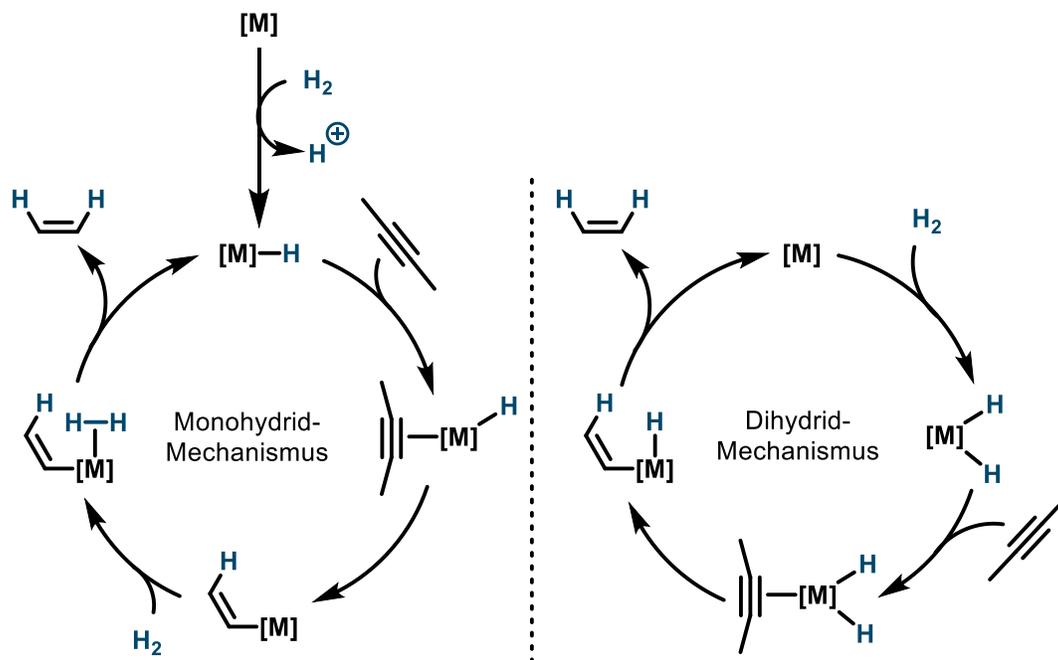


Abbildung 3. Schematische Darstellung eines PHIP-NMR-Experiments. Links: Hyperpolarisierte Signale (blau und grün) erscheinen als Antiphasensignale. Das blaue Signal ist einer ³J-Kopplung zuzuordnen, das grüne Signal einer ²J-Kopplung. Die kleineren, schwarzen Signale sind nicht-hyperpolarisierte Spezies. Rechts: ¹H-OPSY-Experiment filtert nur die hyperpolarisierten Signale als Normalphasensignale heraus.

Die Beobachtung eines PHIP-Effektes wird im Fall von Hydrierungen als ein konzertierter (weil paarweiser) Wasserstofftransfer interpretiert. Zusätzlich können über die oben genannten Bedingungen weitere strukturelle Informationen über die beteiligten Reaktionsintermediate gewonnen werden.

1.3 Mechanismus der cis-selektiven Hydrierung

Wenn mechanistische Feinheiten außen vor gelassen werden,^[19] lassen sich die meisten Hydrierkatalysatoren in zwei große Klassen unterteilen, nämlich als Komplexe, die entweder einem Monohydrid- oder einem Dihydridmechanismus folgen (Schema 1). Typischerweise durchlaufen Eisen-, Ruthenium- und meistens auch Osmiumkomplexe in katalytischen Hydrierungen nur monohydrische Zwischenstufen, wohingegen Rhodium- und Iridiumkatalysatoren diskrete Dihydridkomplexe ausbilden.



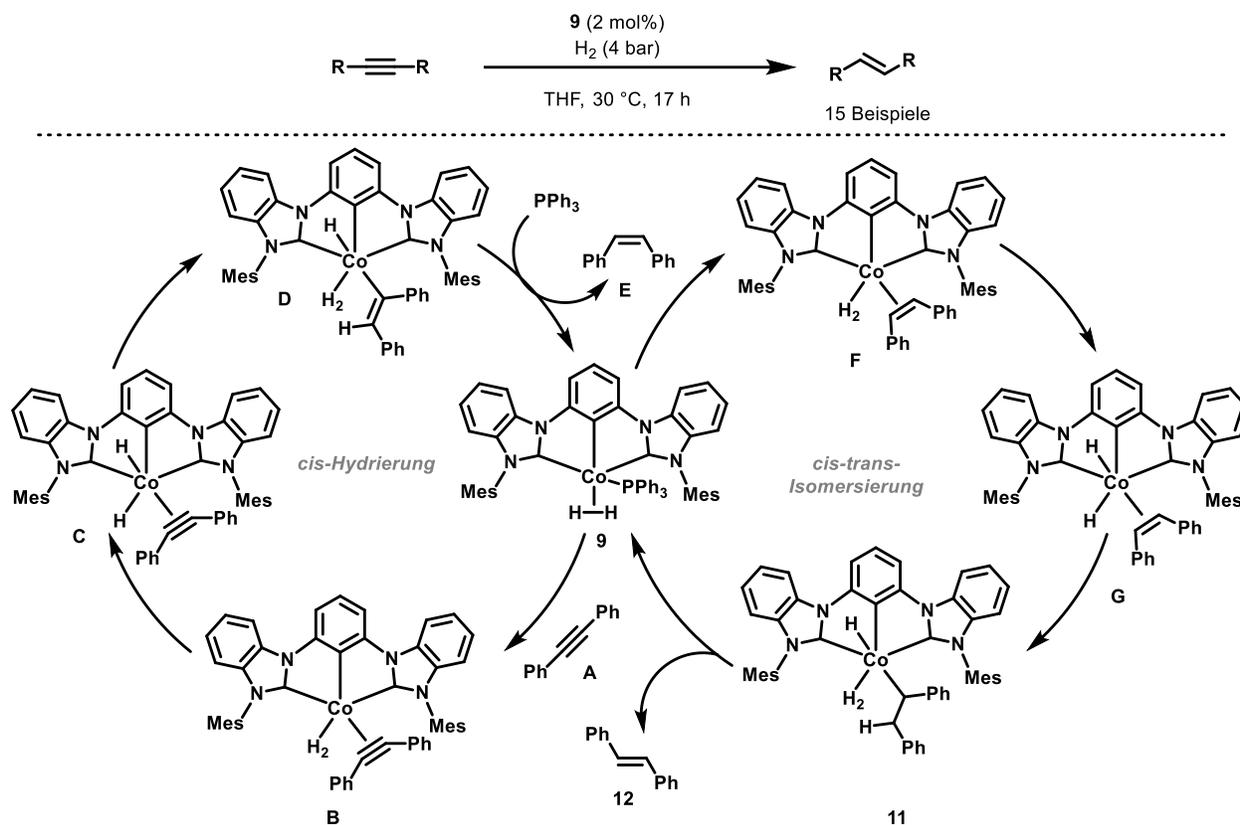
Schema 1. Allgemeine Mechanismen der *cis*-selektiven Hydrierung.

Gemeinsam haben die beiden Mechanismen, dass die Metallhydridkomplexe in die $C\equiv C$ -Bindung des Alkyls im Sinne einer *syn*-Hydrometallierung inserieren. Die resultierende Alkenylmetallspezies spaltet dann entweder durch Protonierung (Monohydrid-Mechanismus) oder durch reductive Eliminierung (Dihydrid-Mechanismus) das Alken ab und schließt den katalytischen Kreislauf. Grundsätzlich verläuft auch die metallvermittelte Hydrierung eines Alkens nach einem ähnlichen Mechanismus und erklärt somit, weshalb die Überreduktion zu einem Alkan eine Nebenreaktion sein kann. Die Ursache für die bemerkenswerte Selektivität von Katalysatoren für die Semihydrierung von Alkinen ist oftmals nicht vollständig verstanden, äußert sich aber in den Geschwindigkeitskonstanten: Studien zum Schrock-Osborn Katalysator **5** zeigten, dass die Semihydrierung von 2-Hexin sehr viel schneller ist als die Hydrierung von *cis*-2-Hexin; dies lässt den Schluss einer stärkeren Koordination des Alkyls an das Metallzentrum zu. Schrock und Osborn berichteten von Selektivitäten von bis zu 99% für die Semihydrierung von 2-Hexin; dies bedeutet, dass zum Ende der Reaktion ein Molekül 2-Hexin mit 99 Molekülen *cis*-2-Hexin erfolgreich um den Katalysator konkurriert.^[13]

Während sich die partielle Hydrierung von Alkinen zu *cis*-Alkenen zu einem etablierten Forschungsgebiet entwickelt hat, ist der hydrierende Zugang zu einem *trans*-Alken eine vergleichsweise junge Errungenschaft in der synthetischen Chemie. Mitverantwortlich für diese Beobachtung ist

1.4 Mechanismen der *trans*-selektiven Hydrierung

hyperpolarisierte Signale zeigte. Im Unterschied zum Schrock-Osborn Katalysator **5** zeichnet den Cobaltkomplex **9** aus, dass er auch aktiv für eine nachfolgende *cis-trans*-Isomerisierung ist. Der Auftaktschritt dieser Sequenz ist eine erneute Hydrometallierung der C=C-Bindung (**10** → **11**). Der Cobaltalkylkomplex **11** kann sich dann durch Drehung um die C–C-Bindung in das thermodynamisch stabilere Isomer umwandeln. Anschließende β-Hydrideliminierung resultiert in der Bildung von *E*-Stilben (**11** → **12**).



Schema 2. Zweistufiger Mechanismus für die *trans*-selektive Hydrierung eines Alkins.

Der überwiegende Anteil von Katalysatoren für die *trans*-selektive Semihydrierung von Alkinen unterliegt dem in Schema 2 exemplarisch gezeigten zweistufigen Mechanismus. Ein effizienter Katalysator muss also sowohl eine hohe Aktivität für die initiale Semihydrierung als auch für die *cis-trans*-Isomerisierung besitzen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch andere Strategien zur selektiven Bildung von *E*-Alkenen existieren, wie beispielsweise radikalische Hydridadditionen^[23] oder Birch-artige Protokolle.^[24] Propargylalkohole können selektiv mit Lithiumaluminiumhydrid **13** zu *trans*-Allylalkoholen reduziert werden.^[25] Eine zweistufige Sequenz bestehend aus einer *trans*-Hydrosilylierung^[26] mit anschließender Protodesilylierung wurde bereits in der Totalsynthese von

Naturstoffen eingesetzt.^[27] Alle Verfahren besitzen jedoch ihre Schwächen hinsichtlich der *cis/trans*-Selektivität, der Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen oder der generellen Effizienz, wodurch deren breite Anwendung in der synthetischen Chemie bisher verhindert wurde.

Eine direkte, „echte“ *trans*-selektive Hydrierung eines Alkins ist nicht nur aufgrund obiger Limitierungen eine attraktive Lösung, sondern auch aus mechanistischer Sichtweise eine interessante Reaktivität. Eine Literaturrecherche zeigte, dass die direkte *trans*-Hydrierung eines Alkins wenig erforscht ist und nur fünf Katalysatorsysteme existieren, die diesem Anspruch (teilweise) genügen (Abbildung 6).

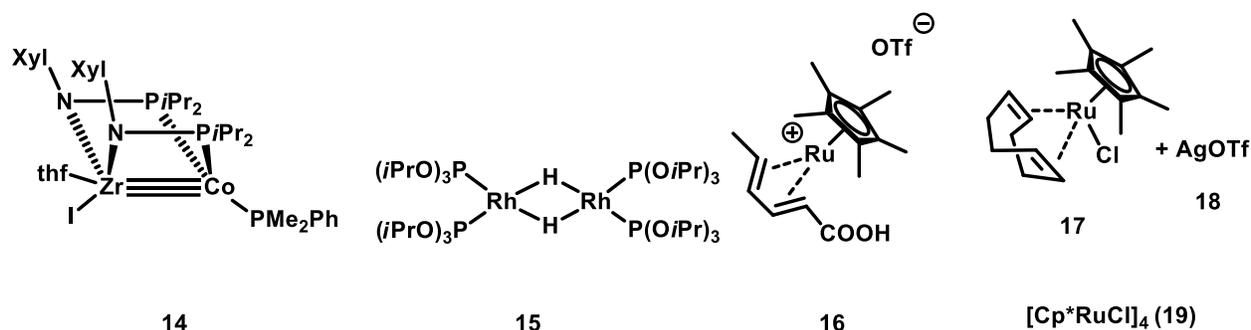
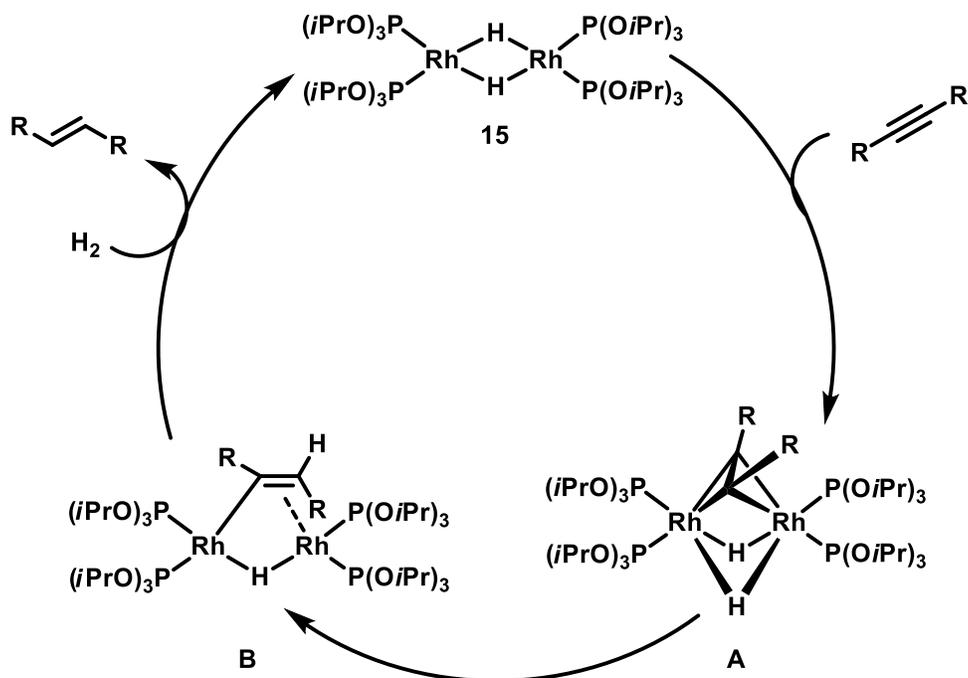


Abbildung 6. Literaturbekannte Komplexe, die eine „echte“ *trans*-Hydrierung katalysieren.

Der Zirconium-Cobalt-Komplex **14** wurde von Thomas und Mitarbeitern entwickelt. In einer ersten Publikation im Jahr 2019 berichtete diese Gruppe von der katalytischen Hydrierung von Diphenylacetylen zu einem 1:1 Gemisch aus *cis*- und *trans*-Stilben.^[28] Vorläufige mechanistische Experimente zeigten, dass der Komplex **14** nur moderat aktiv für die *cis* → *trans*-Isomerisierung ist und dass das *trans*-Stilben auch zu einem frühen Zeitpunkt in der Reaktion gebildet wird. Diese Daten könnten für eine direkte *trans*-Hydrierung sprechen, jedoch sind weitere Studien abzuwarten, bevor dieses interessante Ergebnis interpretiert werden sollte. Von einem synthetischen Standpunkt betrachtet sind diese Resultate jedoch bisher wenig relevant.

Muetterties und Williams berichteten bereits 1983 von der Hydrierung mit dem dimeren Rhodium-Katalysator **15**, der 3-Hexin und Diphenylacetylen zu den korrespondierenden *trans*-Alkenen umsetzt.^[29] Auch diese Methode besitzt keinen synthetischen Nutzen, da der verwendete Katalysator nur am Anfang der Reaktion eine hohe *trans*-Selektivität aufweist und bereits nach fünf Minuten durch Zersetzungsreaktionen andere Rhodiumspezies freisetzt, die zu *cis*-selektiver Hydrierung führen. Exzellente mechanistische Studien in dieser Arbeit ließen es zu, ein gutes Verständnis der elementaren

Schritte zu erlangen (Schema 3) und machten deutlich, dass der Verlauf als eine andersartige Inkarnation des klassischen Dihydridmechanismus angesehen werden kann. Die Stereochemie der Hydrierung ist eine Konsequenz der dimeren Natur des Katalysators.



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus über bimetallische Zwischenstufen zur direkten *trans*-Hydrierung.

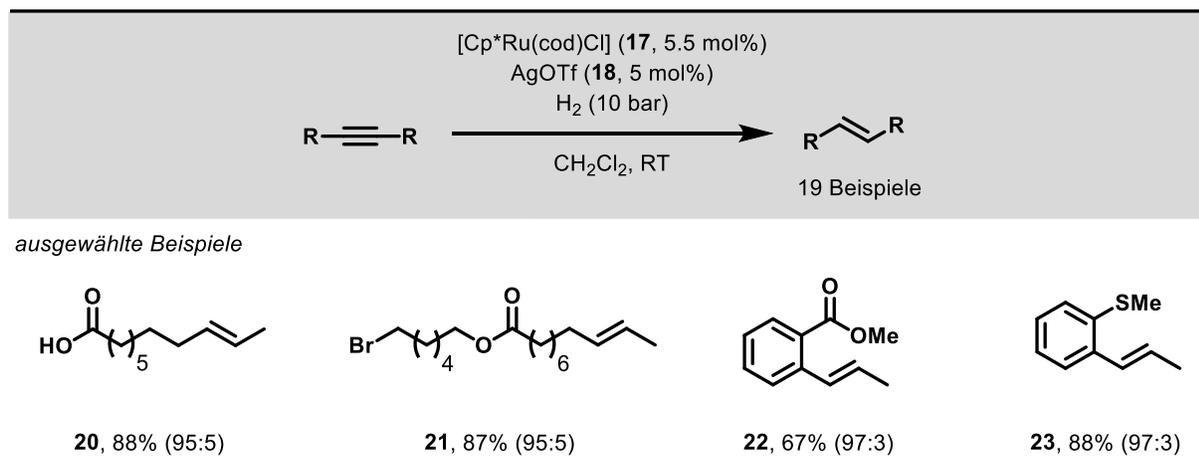
Der Präkatalysator bildet mit einem Alkin einen $\mu\text{-}\eta^2$ verbrückten Alkinkomplex (**15** \rightarrow **A**), der NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Anschließend erfolgt der erste Hydridtransfer zu einem $\mu\text{-}\eta^2$ verbrückten Alkenylkomplex (**A** \rightarrow **B**), der vollständig über Röntgenbeugungsexperimente charakterisiert werden konnte. Die Stereochemie dieses Komplexes ermöglicht den zweiten reduktiven Hydridtransfer auf die gegenüberliegende Seite des Vinyligenanden unter Ausbildung des *E*-Alkens (**B** \rightarrow **15**).

Auch der von Bargon und Mitarbeitern beschriebene [Cp**Ru*]-Komplex **16** hydriert Phenylpropin selektiv zum *trans*-Alken.^[30] Das synthetische Potential dieser Methode kann nicht bewertet werden, da keine Anwendungsstudien durchgeführt worden sind. Mittels PHIP-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass eine direkte Bildung des *trans*-Alkens ohne vorherige *cis/trans*-Isomerisierung abläuft. Auf Basis der Arbeiten von Muetterties und Williams postulierte Bargon einen ähnlichen Reaktionsmechanismus, der über eine dimere Rutheniumspezies die *trans*-Stereochemie erklärt.

1.4 Mechanismen der *trans*-selektiven Hydrierung

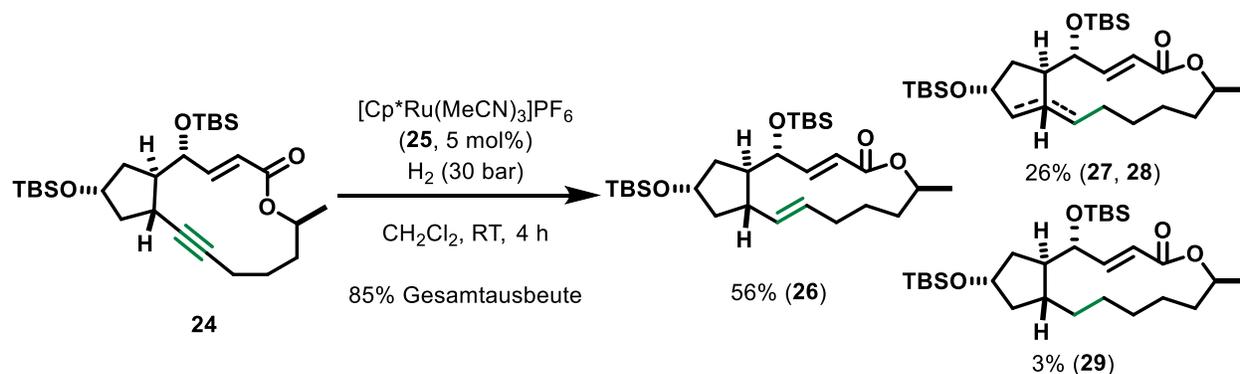
Inspiziert von den Arbeiten zur *trans*-Hydrosilylierung von Trost^[26c] wurde die einzige, breit anwendbare Methodik für die direkte *trans*-Hydrierung eines Alkins erstmalig 2013 von Fürstner beschrieben und 2018 von derselben Gruppe erweitert.^[31] Ähnlich zu den Arbeiten von Trost und Bargon basiert dieses Verfahren auf [Cp**Ru*]-Komplexen; entweder wird eine Kombination aus [Cp**Ru*(cod)Cl] **17** und Silber(I)-triflat **18** oder der tetramere [Cp**Ru*Cl]₄ **19** Katalysator verwendet (Tabelle 1). In den folgenden Jahren konnten Fürstner und Mitarbeiter demonstrieren, dass die beobachtete *trans*-Selektivität eine intrinsische Eigenschaft des [Cp**Ru*]-Systems ist.^[32] Dies führte zu der Entwicklung mehrerer synthetisch wertvoller *trans*-Additionen an interne Alkine, wie der Hydroborierung,^[33] Hydrostannierung,^[34] Hydrogermylierung,^[34b, 35] Hydroalkynylierung und Chloroalkynylierung.^[36]

Tabelle 1. *trans*-Hydrierung von Fürstner und ausgewählte Beispiele des Anwendungsbereiches.



Isolierte Ausbeuten in %. Werte in den Klammern geben *trans/cis*-Selektivitäten an.

Die *trans*-Hydrierungs-Methodik zeichnet sich durch ihre exzellente funktionelle Gruppentoleranz und hohe *cis/trans*-Selektivität aus und bestand auch einen ersten Test als Schlüsselschritt in der Totalsynthese von Brefeldin A.^[37] Die *trans*-Hydrierung von Substrat **24** gelang mit einer moderaten Ausbeute von 56% unter Verwendung des [Cp**Ru*(MeCN)₃]PF₆ Katalysators **25** (Schema 4). Es ist bemerkenswert, dass reduzierbare Gruppen wie die Enoat-Funktionalität oder das säurelabile Lacton in **24** unter den Reaktionsbedingungen intakt blieben.



Schema 4. *Trans*-Hydrierung am Beispiel der Totalsynthese von Brefeldin A.

Trotz dieses Erfolges zeigte diese Studie auch die Schwächen der *trans*-Hydrierung auf. Die nur moderate Ausbeute von 56% an **26** war der Tatsache geschuldet, dass auch die isomeren Produkte **27** und **28** gebildet wurden, die eine thermodynamisch stabilere, trisubstituierte Doppelbindung enthalten. Zusätzlich wurden 3% des überhydrierten Produktes **29** isoliert. Vorläufige Studien zeigten, dass diese Produkte nicht durch sekundäre Prozesse ausgehend vom *trans*-Alken **26**, sondern größtenteils direkt aus dem Alkin **24** entstanden. Diese unerwartete Beobachtung animierte die Fürstner Gruppe zu umfangreichen mechanistischen Studien, um diese Aspekte näher zu beleuchten.^[38]

1.5 Die Entdeckung der gem-Hydrierung

Inspiziert von den Arbeiten von Bargon starteten diese Untersuchungen unter Verwendung der PHIP-NMR-Spektroskopie, da mit dieser Methode auch kurzlebige Intermediate in geringer Konzentration beobachtet werden können. Im Einklang mit den Ergebnissen von Bargon zeigten erste Experimente jedoch nur, dass $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -Komplexe 3-Hexin direkt zu *trans*-3-Hexen hydrieren. Weitere katalytisch relevante Intermediate konnten nicht detektiert werden.^[39] Erst als der tertiäre Propargylalkohol **30** untersucht wurde, konnten neben den immer noch auftretenden hyperpolarisierten Signalen für das *trans*-Alken **31** auch zwei weitere Signalsätze im aliphatischen Bereich beobachtet werden (Abbildung 7). Der erste Signalsatz stammt von zwei miteinander koppelnden Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}}=18.8$ Hz. Der zweite Signalsatz ist weniger intensiv und zeigt ein komplexeres Kopplungsmuster zu jeweils zwei anderen Wasserstoffkernen. Über ein ^1H -OPSY-COSY-Experiment gelang es die zwei Signalsätze zuzuordnen. Die vergleichsweise große geminale Kopplungskonstante von 18.8 Hz ist charakteristisch für eine Methylengruppe in einer cyclischen Struktur und führte somit zu dem einzig sinnvollen Strukturvorschlag eines Rutheniumcarbena **32**.

1.5 Die Entdeckung der gem-Hydrierung

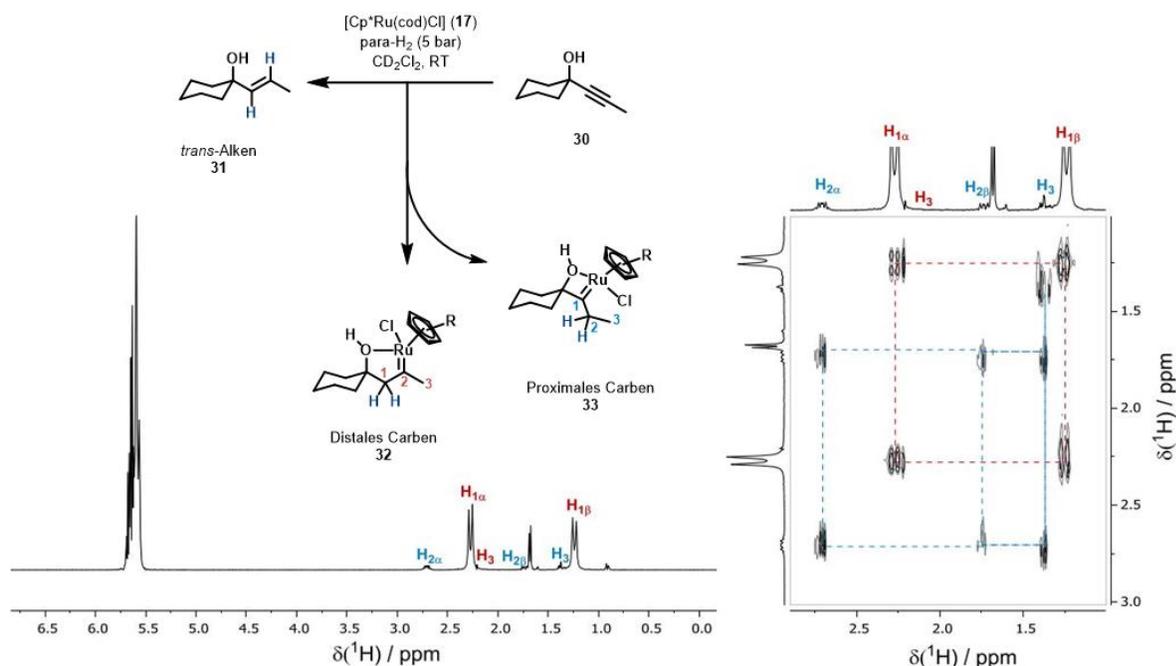


Abbildung 7. Links: ^1H -OPSY-NMR Spektrum von **30**; rechts: zugehöriges ^1H -OPSY-COSY-Spektrum.

Der weniger intensive Signalsatz ist konsistent mit einem regioisomeren Rutheniumcarben **33**. Diese Hypothese war zu dieser Zeit gewagt, da eine solche Art der Hydrierung eines Alkins nicht bekannt war. Durch ein weiteres Experiment konnte diese Annahme allerdings unterstützt werden. Propargylalkohol **34** zeigte im PHIP-NMR-Experiment nur eine einzige Spezies, die ebenfalls zwei miteinander gekoppelte Dubletts mit einer großen Kopplungskonstante aufwies. Durch die Installation einer weiteren stabilisierenden Gruppe erhielt der Carbenkomplex **35** eine ausreichende Lebensdauer und konnte vollständig durch NMR-spektroskopische Messungen charakterisiert werden (Abbildung **8**). Ein Kreuzpeak der Methylenprotonen mit dem charakteristischen Carbensignal bei $\delta^{13}\text{C} = 335.6$ ppm im ^1H , ^{13}C -HMBC-Experiment stützt ebenfalls die Formulierung der Struktur **35**.

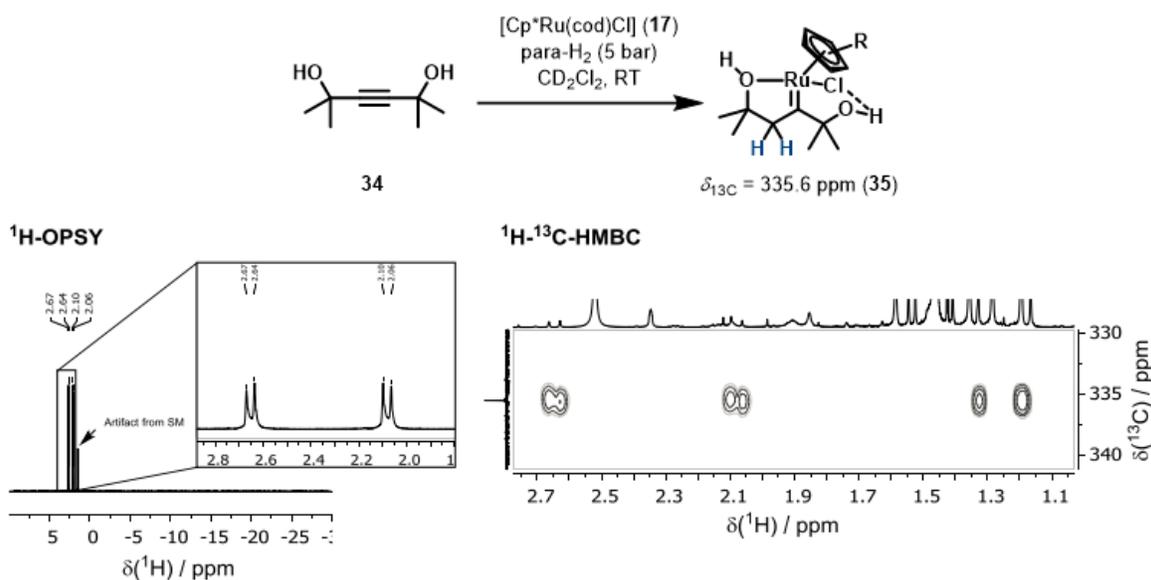
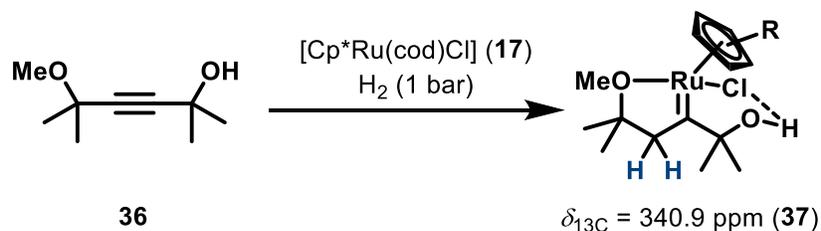


Abbildung 8. Links: ^1H -OPSY-NMR von **34**; rechts: zugehöriges ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum.

Letztlich wurden alle Zweifel an der postulierten Struktur widerlegt, als die monomethylierte Verbindung **36** durch Hydrierung in den Carbenkomplex **37** überführt wurde (Schema 5), der röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnte (Abbildung 9).^[38] Die Ru1–C1-Bindung ist mit 1.883(2) Å in der Größenordnung von typischen Metallcarbenkomplexen.^[40] Die cyclische Struktur dieser Verbindung ist durch eine starke Ru1–O1-Bindung (2.230 Å) gekennzeichnet. Ein weiteres stabilisierendes Element dieser Struktur ist die Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxygruppe und der Ru–Cl Bindung (Cl1–H2 3.19 Å). Dass die Bedingungen für die Beobachtung des PHIP-Effektes gegeben sind, lässt sich gut an der Kristallstruktur erkennen. Die Diastereotopizität der beiden Methylenwasserstoffe H2a und H2b ist durch die aufgespannte Ebene des Oxaruthenacyclus bedingt. Die beiden Seiten dieser Ebene kreieren eine signifikant unterschiedliche chemische Umgebung und machen H2a und H2b damit chemisch unterscheidbar und magnetisch inäquivalent.



Schema 5. Synthese eines diskreten Rutheniumcarbenkomplexes **37** durch *gem*-Hydrierung.

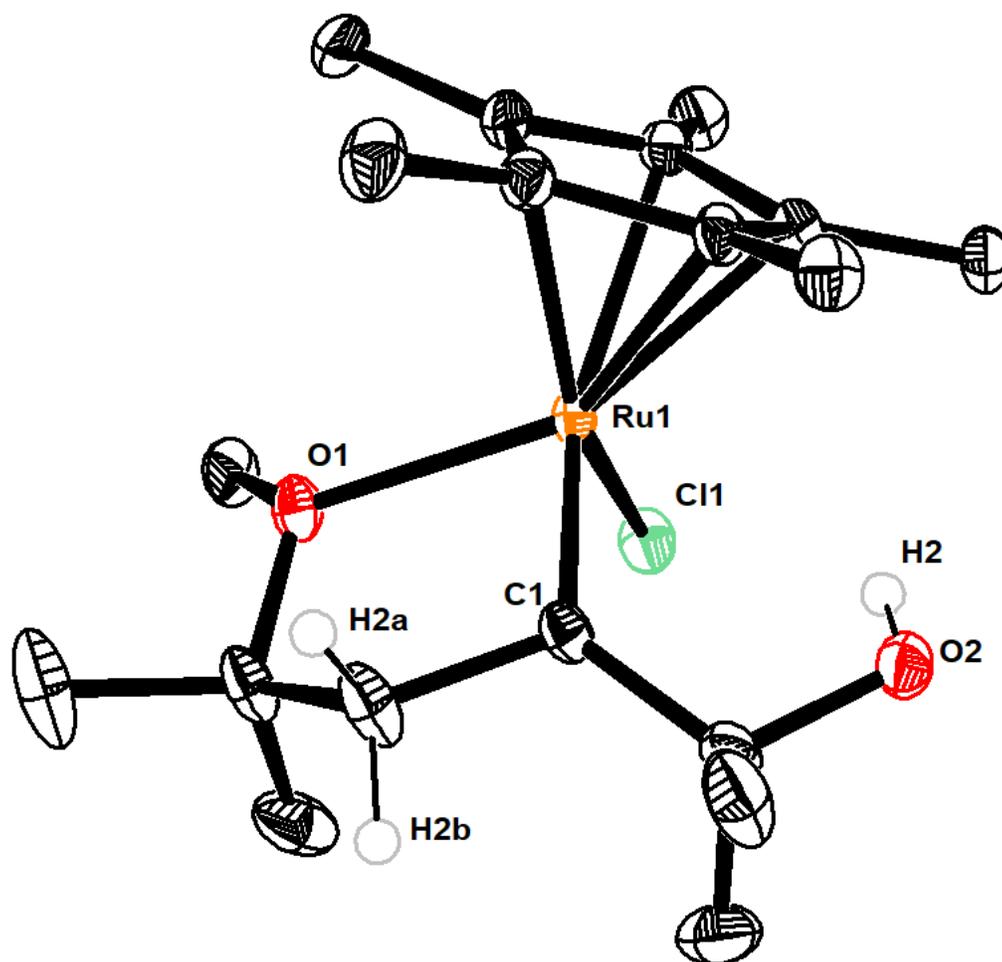
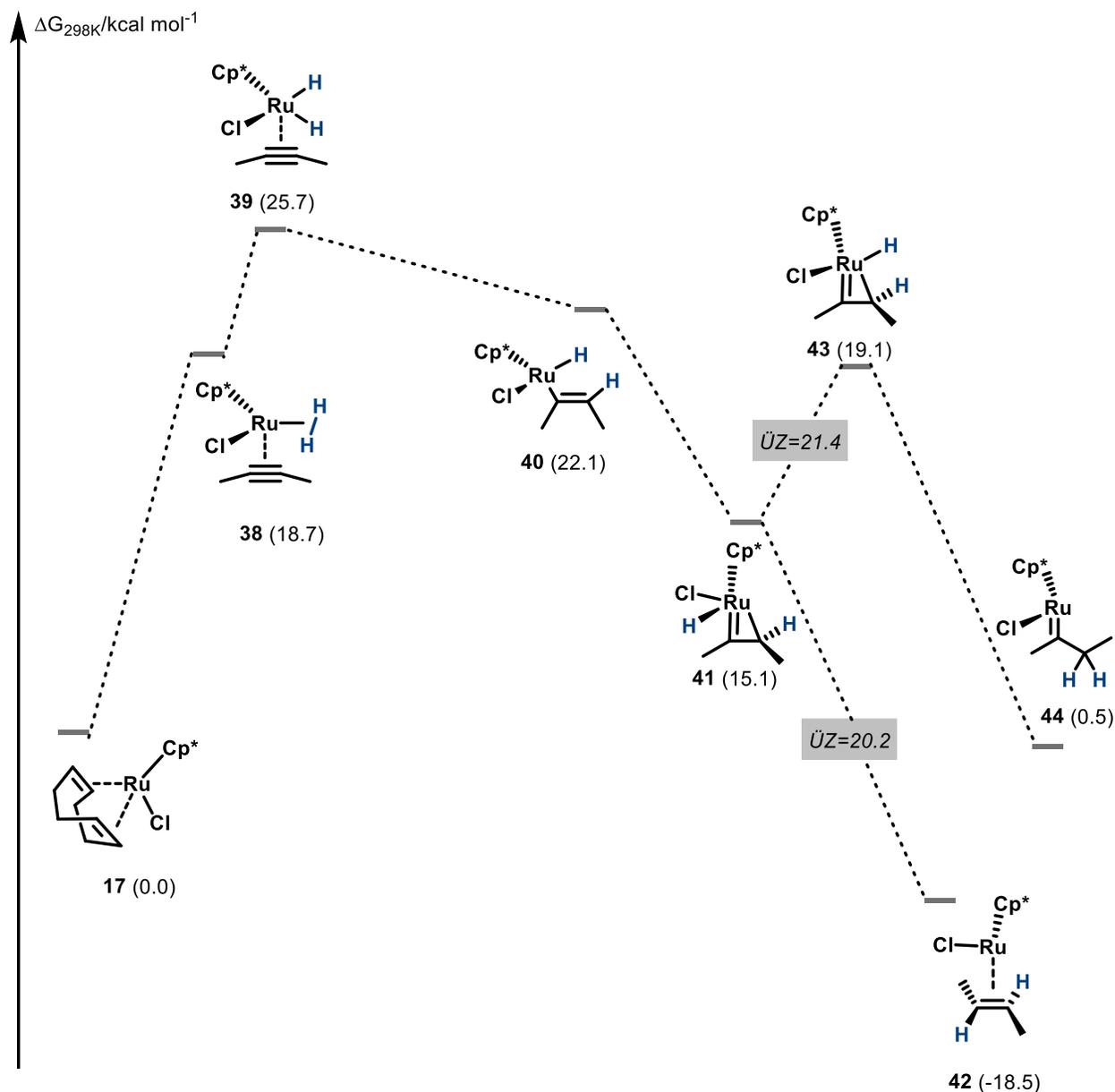


Abbildung 9. Röntgenkristallstruktur des Komplexes 37.

Computerchemische Studien in Zusammenarbeit mit der Thiel Gruppe, sowohl mit DFT- als auch mit CCSD(T)-Methoden, lieferten wertvolle Erkenntnisse, die in voller Übereinstimmung mit den PHIP-NMR-Experimenten sind (Schema 6) und dadurch ein sehr genaues Bild dieser neuen Hydrierungsreaktivität zeichnen konnten.^[31b]

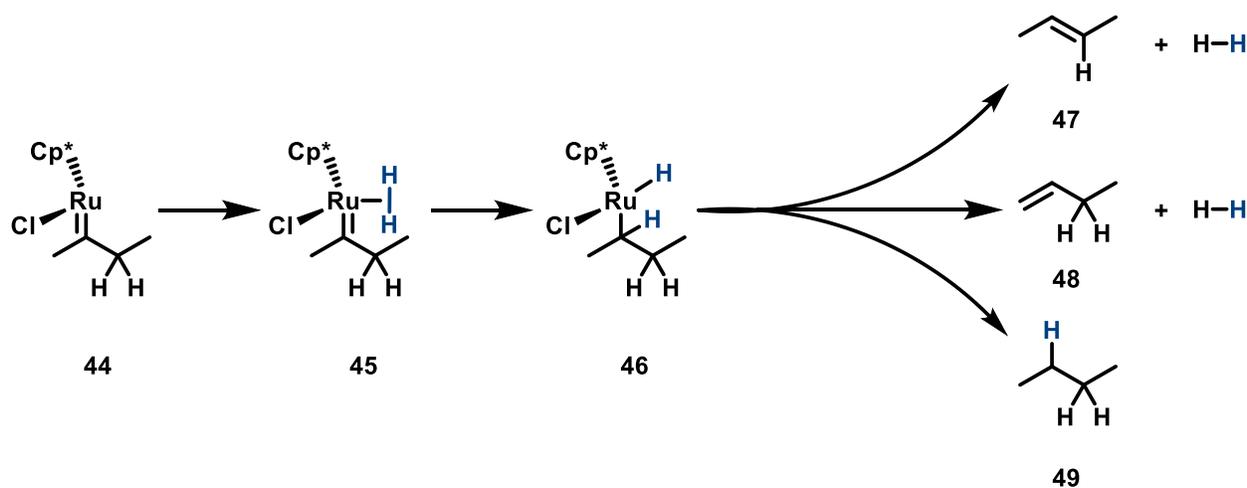


Schema 6. Vereinfachtes freies Energieprofil der Hydrierung von 2-Butin als Modells substrat bei 298 K. Die Übergangszustände wurden zur Verdeutlichung weggelassen

Der Präkatalysator $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}]$ reagiert zunächst mit 2-Butin und Wasserstoff unter Ligandenaustausch zum beladenen Komplex ($17 \rightarrow 38$). Anschließend wird durch oxidative Addition der Dihydridkomplex generiert ($38 \rightarrow 39$), der über einen niedrig gelegenen Übergangszustand in die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung insertiert, um den η^1 -Vinylkomplex zu bilden ($39 \rightarrow 40$). Von elementarer Bedeutung ist, dass es einen fast barrierelosen Reaktionspfad für die Isomerisierung zum η^2 -Vinylkomplex (auch Metallacyclopropen^[41] genannt) gibt ($40 \rightarrow 41$), das sich als Schlüsselintermediat für die *trans*-Hydrierung herausstellte. Ausgehend vom Metallacyclopropen wurden zwei kinetisch und

thermodynamisch relevante Reaktionspfade identifiziert: Die reduktive Eliminierung des Hydridliganden hat einen energetisch niedrigen Übergangszustand (5.1 kcal/mol) und führt zum *trans*-Alken-Rutheniumkomplex (**41** → **42**). Wesentlich überraschender ist jedoch, dass das Metallacyclopropen über einen ähnlich niedrigen Übergangszustand (6.2 kcal/mol) in ein isomeres Metallacyclopropen übergehen kann (**41** → **43**), das anschließend über reduktive Eliminierung des Hydridliganden einen thermodynamisch stabilen Rutheniumcarbenkomplex erzeugt (**43** → **44**). Im Gegensatz zu dem *vicinalen* Hydridtransfer in einer ordinären Hydrierung eines Alkins liegt hier also ein *geminaler* Hydridtransfer (im Folgenden *gem*-Hydrierung genannt) auf ein Alkin vor; dies stellt eine konzeptionell neue Reaktivität in der Hydrierungschemie dar. Interessanterweise wurde später festgestellt, dass der hier diskutierte Mechanismus der *trans*-Hydrierung auch für die anderen von Fürstner entwickelten *trans*-Additionen gültig ist.^[42] Allerdings wurde im Falle der *trans*-Hydrostannierung durch computerchemische Arbeiten herausgefunden, dass die Ausbildung eines Rutheniumcarbenkomplexes im Sinne einer *gem*-Hydrostannierung kinetisch nicht möglich ist.^[34d]

Relevant im Kontext der beobachteten Nebenreaktionen in der Brefeldin A Synthese ist die Entdeckung, dass der Rutheniumcarbenkomplex **44** durch das Binden eines weiteren Wasserstoffmoleküls einen Weg für Nebenreaktionen eröffnet (Schema 7).

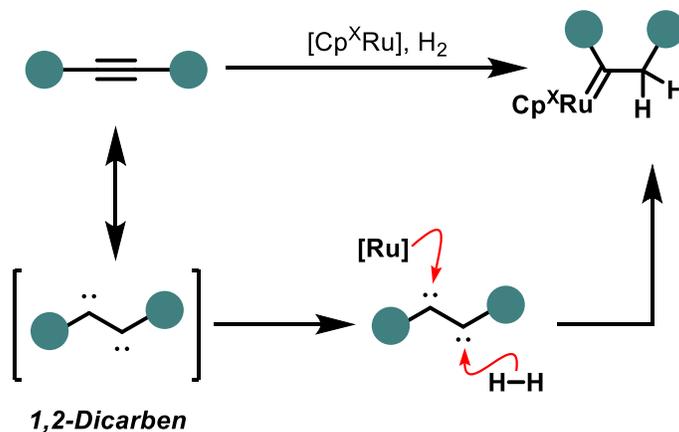


Schema 7. Hydrogenolyse der Ru=C-Bindung führt zu unterschiedlichen Produkten.

Durch die Ausbildung des σ -H₂-Komplexes **45** und der nachfolgenden 1,2-Insertion des Wasserstoffmoleküls in die Ru=C-Bindung, entsteht ein Alkylrutheniumkomplex (**45** → **46**), der durch β -Hydrideliminierung die Bildung der beiden isomeren Alkenprodukte **47** und **48** erklärt. Reduktive Eliminierung führt zum überreduzierten Produkt (**46** → **49**). OPSY-EXSY-Experimente sind im

Einklang mit den computerchemischen Studien und zeigten, dass die Nebenprodukte über den Rutheniumcarbenkomplex mit dem *trans*-Alken in Verbindung stehen.

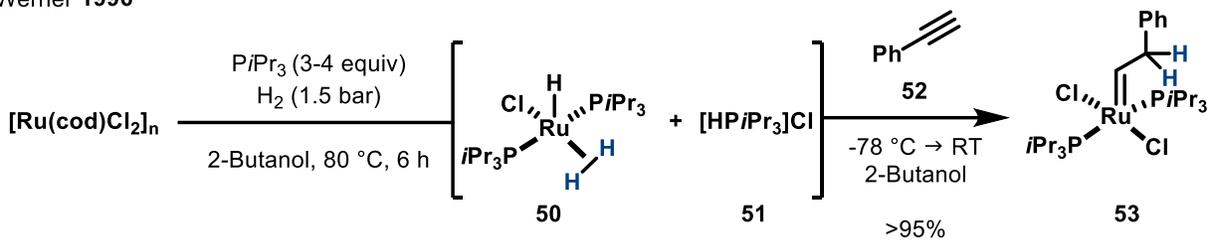
Die formale Analyse der *gem*-Hydrierungsreaktivität zeigt, dass das Alkin als ein 1,2-Dicarbon-Synthon fungiert.^[43] Eines der vicinalen Carbene wird durch das [Cp^{*}Ru]-Fragment stabilisiert, das andere insertiert in die H–H-Bindung des H₂ Moleküls (Schema 8).



Schema 8. Unterliegender Formalismus der *gem*-Hydrierung.

Ein hydrierender Zugang zu Metallcarbenkomplexen ausgehend von Alkinen ist eine äußerst vielversprechende Reaktivität mit potentiell weitreichenden Anwendungen. Es ist daher überaus erstaunlich, dass die *gem*-Hydrierungsreaktivität in mehr als 100 Jahren Forschung zur Hydrierung nicht früher entdeckt wurde. In diesem Kontext sind zwei relevante Arbeiten zu nennen, die mit der *gem*-Hydrierungsreaktivität Gemeinsamkeiten besitzen (Abbildung 10). In einer Reihe von Publikationen demonstrierte Werner bereits 1996, dass ein Gemisch aus dem σ -H₂-Komplex **50** und dem Phosphoniumsalz **51** geeignet ist, Phenylacetylen **52** zu dem Alkylidenkomplex **53** zu hydrieren.^[44] Diese Reaktivität entspricht formal einer *gem*-Hydrierung, jedoch konnten Werner und Mitarbeiter zeigen, dass diese Transformation stufenweise über die Protonierung eines Rutheniumvinyliden Intermediats verläuft.

Werner 1996



Esteruelas 2011

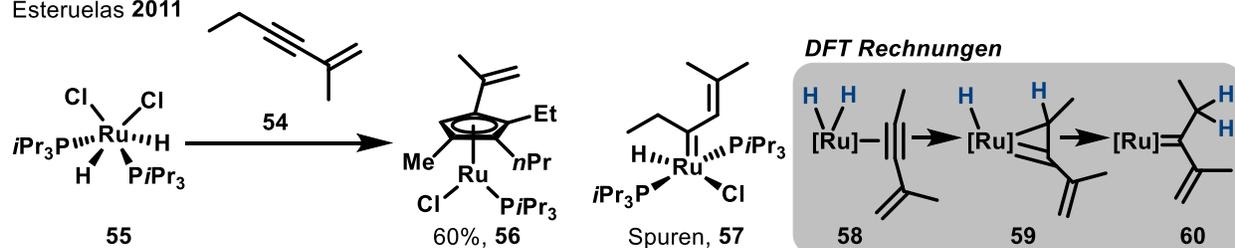
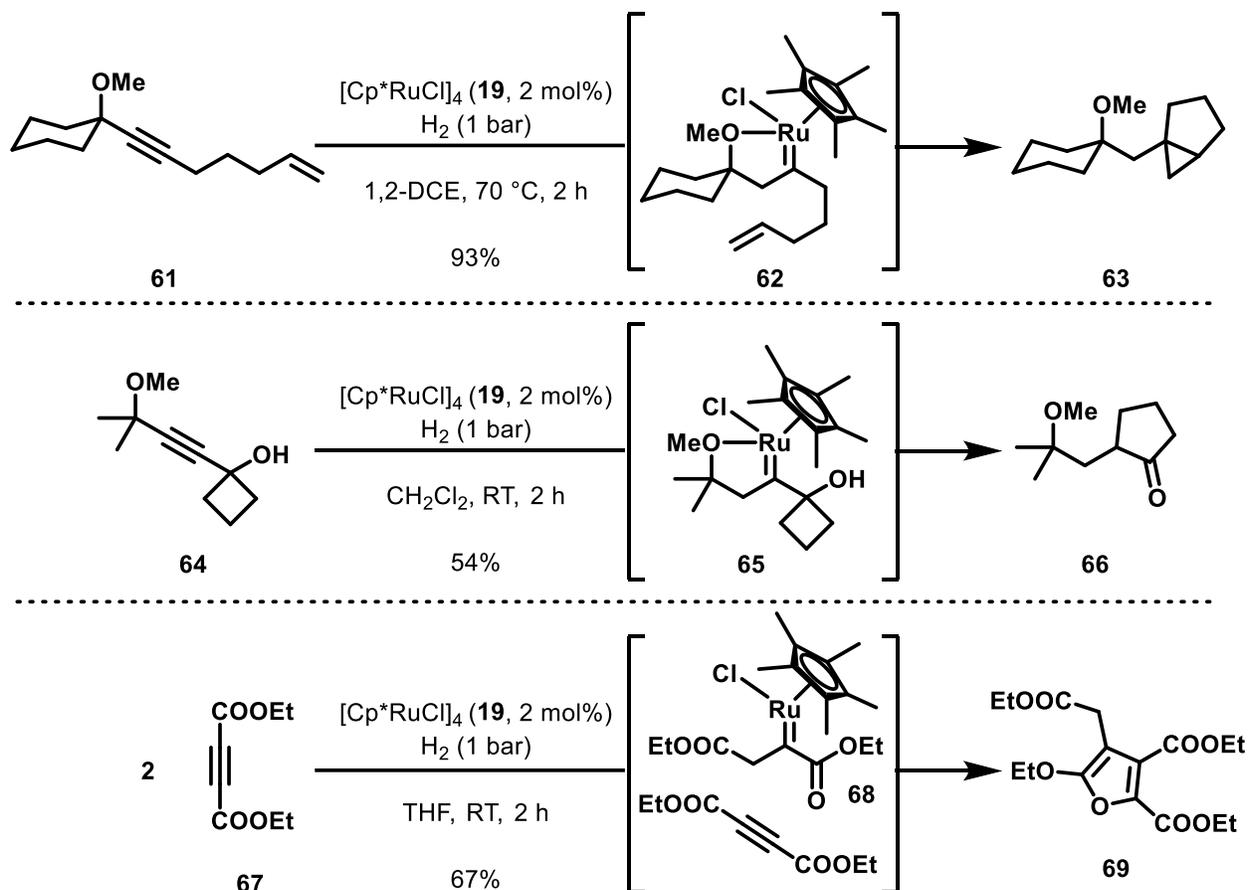


Abbildung 10. In der Literatur beschriebene Reaktionen, die einer *gem*-Hydrierung ähneln.

Die Gruppe um Esteruelas berichtete von einer Dimersierung des Enins **54** am Dihydridkomplex **55** zum Cyclopentadienylkomplex **56**.^[45] Interessanterweise wurde als Nebenprodukt dieser Reaktion auch der Rutheniumcarbenkomplex **57** isoliert und vollständig charakterisiert, dessen Struktur ebenfalls formal einer *gem*-Hydrierung entspricht. DFT Studien in derselben Publikation legten prinzipiell den gleichen Reaktionspfad über ein Ruthenacyclopropen-Intermediat **59** nahe. Die Relevanz dieser Beobachtung wurde in dieser Arbeit nicht diskutiert.

1.6 Katalytische Anwendungen der *gem*-Hydrierung

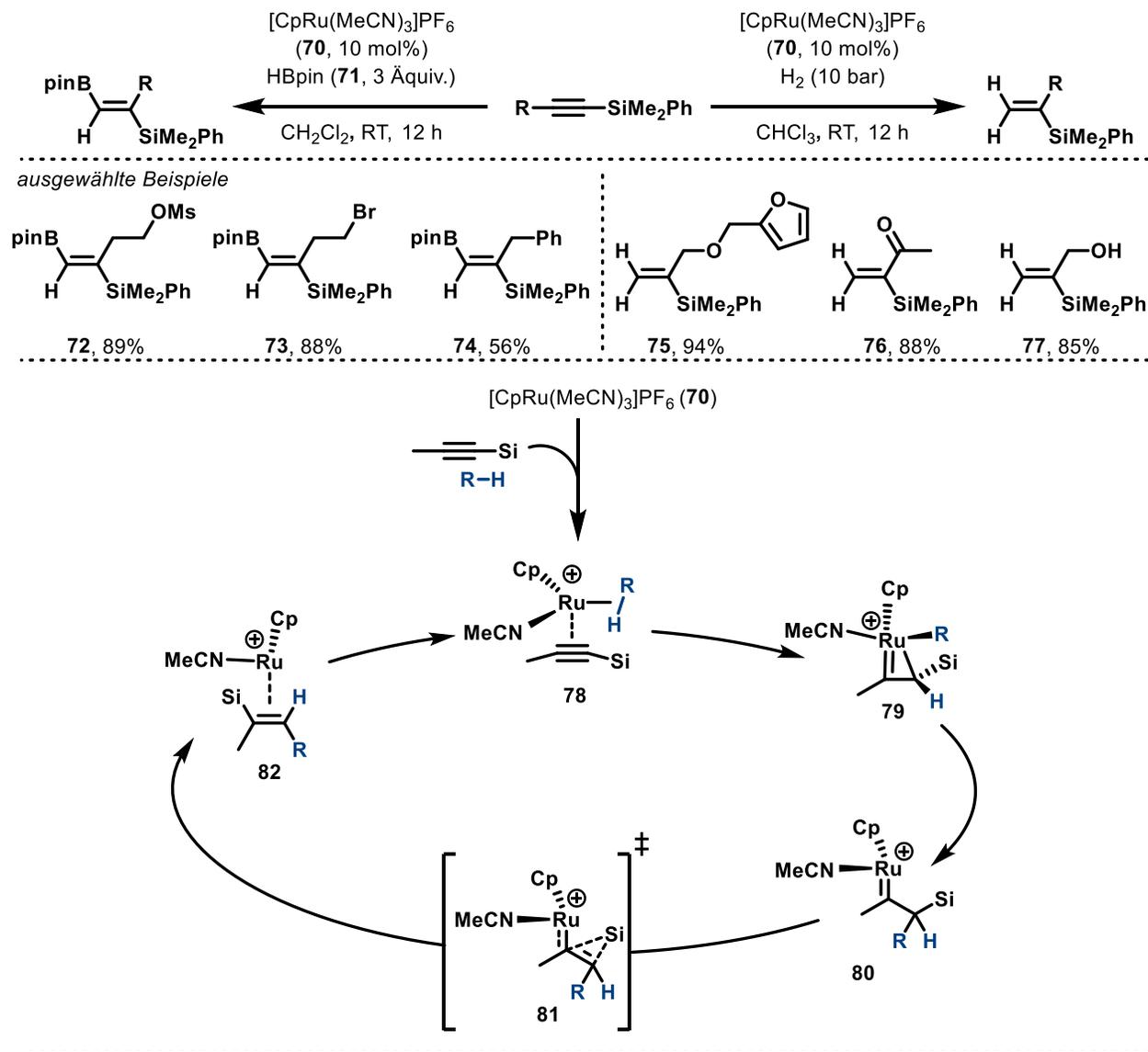
Die aus der *gem*-Hydrierung generierten Carbenkomplexe können in katalytischen Transformationen genutzt werden, wenn die Folgereaktion des Carbens schneller ist als die zweite Wasserstoffaktivierung (vgl. Schema 7). Die Fürstner Gruppe entwickelte als erste katalytische Anwendungen der *gem*-Hydrierung und berichtete unter anderem von einer hydrierenden Cyclopropanierung von Eninen des Typs **61**.^[31b] Die Umsetzung dieses Substrats mit $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ **19** generiert das Intermediat **62**, das schnell genug mit dem Alken eine intramolekulare Cyclopropanierung eingeht, um Produkt **63** zu bilden. Eine hydrierende Ringerweiterung von Substrat **64** über Intermediat **65** führt zum Cyclopentenon **66**. Dass die $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -Carbene aus der *gem*-Hydrierung auch stabil genug für intermolekulare Reaktionen sind, zeigt die hydrierende [3+2]-Cycloaddition von Acetylendicarboxylat **67**. Ein Äquivalent des Diesters wird in den intermediären Carbenkomplex **68** überführt, der mit einem weiteren Äquivalent Diester zum tetrasubstituierten Furan **69** reagieren kann.



Schema 9. Erste katalytische Anwendungen der *gem*-Hydrierung.

Erst im Jahr 2019 berichtete die Gruppe von Sun, dass Silylalkine ebenfalls an einer durch $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (**70**) vermittelten *gem*-Hydrierung teilnehmen; das intermediäre β -Silylcarben ist instabil und zersetzt sich unter Silylwanderung in synthetisch interessante Vinylsilane.^[46] Wenig später berichtete dieselbe Gruppe auch von der ersten *gem*-Hydroborierung von Silylalkinen.^[47] Ebenfalls unter Verwendung von $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ können Silylalkine mit Pinakolboran **71** behandelt werden, um Silylvinylboronate zu erhalten. Beide Transformationen verlaufen unter milden Bedingungen und haben einen großen Anwendungsbereich. Diese Studien zeigen, dass die *gem*-Hydrierung von Alkinen keine Singularität darstellt und es weitere *gem*-Additionen zu entdecken gibt, da der Mechanismus der *gem*-Hydroborierung laut experimentellen und computerchemischen Studien dem selben generellen Mechanismus zu folgen scheint (Schema 10).

1.6 Katalytische Anwendungen der gem-Hydrierung



Schema 5. *gem*-Hydroborierung und *gem*-Hydrierung von Silylalkinen (R = H, Bpin).

2. Zielsetzung

Das Ziel dieser Doktorarbeit war es, detaillierte mechanistische und synthetische Studien zur *gem*-Hydrierung durchzuführen, um ein genaueres Bild dieser Reaktivität zu erlangen. Insbesondere sollte untersucht werden, was die Voraussetzungen und Limitierungen für die *gem*-Hydrierung eines Alkins sind und wo die Grenze zur ordinären *cis*-Hydrierung beziehungsweise *trans*-Hydrierung verläuft. Zu Beginn dieser Arbeit konnte die *gem*-Hydrierung als Kuriosität der Organometallchemie angesehen werden; die folgenden Ergebnisse sind dafür bestimmt, das zugrunde liegende Konzept dieser Reaktivität zu finden und in einen größeren Kontext zu setzen.

3. Ergebnisse

3.1 gem-Hydrierung mit [Cp^xRu]-Systemen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist die Entdeckung der *gem*-Hydrierungsreaktivität als ein Meilenstein in der Hydrierchemie anzusehen. Da eine umfassende Literaturrecherche ergab, dass das zu Grunde liegende Konzept dieser Transformation vergleichsweise rar ist, sollte anfänglich untersucht werden, wie generell die beobachtete Reaktivität im Hinblick auf den Cyclopentadienylliganden ist.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung einer [Cp^xRu]-Bibliothek

Ligandeneffekte in Transformationen, die mit Cyclopentadienyl-basierten Metallkomplexen vermittelt werden, sind hinreichend dokumentiert,^[48] weswegen eine Bibliothek aus hauptsächlich literaturbekanntem [Cp^xRu]-Komplexen synthetisiert wurde (Abbildung 11).^[48d, 49]

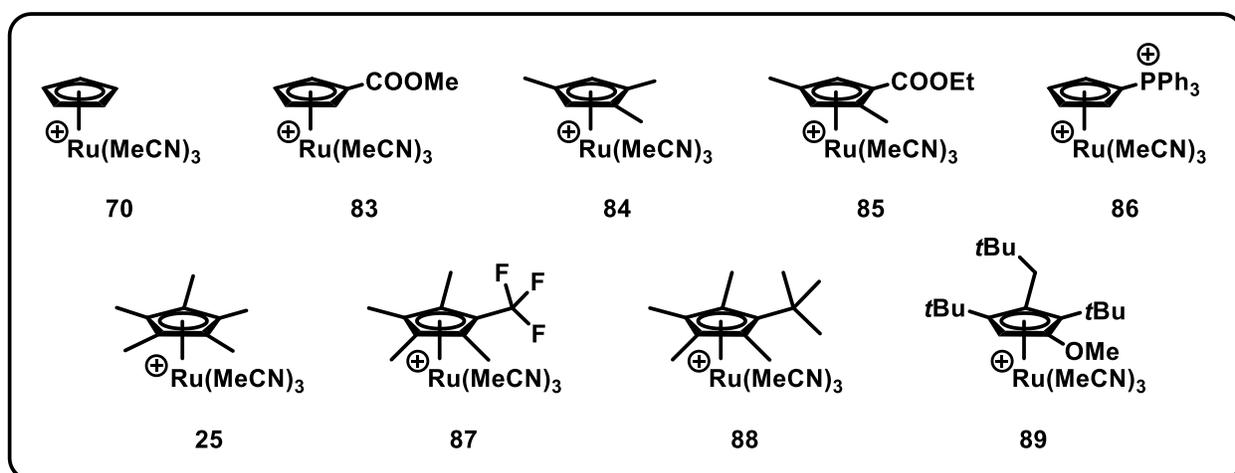


Abbildung 11. Synthetisierte Bibliothek von [Cp^xRu(MeCN)₃]⁺PF₆⁻-Komplexen.

Die etablierten Synthesemethoden liefern die [Cp^xRu]-Komplexe **25**, **70** und **83-89** in kationischer Form der Zusammensetzung [Cp^xRu(MeCN)₃]⁺PF₆⁻. Um die elektronischen Eigenschaften dieser [Cp^xRu]-Komplexe zu charakterisieren, wurde das Verfahren der cyclischen Voltammetrie benutzt,^[50] da mithilfe dieser Methode ohne weitere Derivatisierung der [Cp^xRu]-Komplexe eine schnelle und vergleichsweise genaue Aussage über die Elektronendichte am Rutheniumatom getroffen werden kann. Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Studie, die es ermöglichte, die synthetisierten Komplexe relativ zueinander ihrer Elektronik nach zu sortieren.

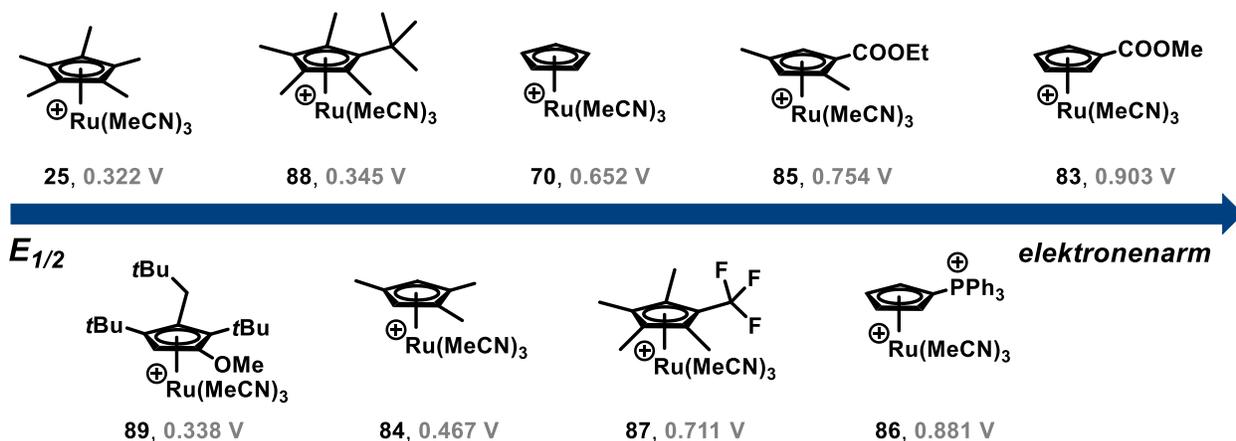


Abbildung 12. Ergebnisse der Cyclovoltammetrie-Studie. Das Gegenion in allen Komplexen ist PF₆⁻.

Interessanterweise stellten sich während der Studie einige unerwartete Erkenntnisse heraus: Die Komplexe **88** und **89** waren mit der Intention synthetisiert worden, elektronenreichere Komplexe als den klassischen [Cp^{*}Ru(MeCN)₃]PF₆ **25** in die Bibliothek aufzunehmen. Die Redoxpotentiale $E_{1/2}$ von jeweils 0,338 V und 0,345 V implizieren jedoch, dass diese Komplexe elektronenärmer sind als [Cp^{*}Ru(MeCN)₃]PF₆ ($E_{1/2}$ =0,322 V). In der Tat ist aus Studien zu substituierten Zirconocenen ein ähnlicher Effekt bekannt:^[51] In der Reihe [(Cp^x)₂ZrCl₂] nimmt die Elektronendichte am Zirconium in der Reihenfolge: X = Et > Me > *i*Pr > *t*Bu > H ab. Dies ist erstaunlich, da dieses Verhalten aus den Hammett Parametern σ_{meta} nicht zu erwarten ist und eigentlich die *tert*-Butylgruppe einen stärkeren induktiven Effekt ausüben sollte. Es sei an dieser Stelle jedoch auch angemerkt, dass in der Reihe [(Cp^x)₂Zr(CO)₂] über IR-Spektroskopie eine andere Reihenfolge der Substituenten mit X = *t*Bu > *i*Pr = Et = Me > H gefunden wurde. Dies zeigt, dass sich die elektronischen Eigenschaften von Substituenten am [Cp^x]-Ring dynamisch anpassen können und dass Methoden zur Bestimmung der Elektronendichte am Metall grundsätzlich mit Vorsicht interpretiert werden sollten.

Weiterhin stellte sich heraus, dass Ester-substituierte Cyclopentadienylliganden einen starken Elektronenzug ausüben, wie an den Komplexen **83** und **85** erkennbar ist. Die elektronenziehende Wirkung eines Estersubstituenten spiegelt sich auch in der Kristallstruktur des [Cp^TRu]-Komplexes **85** wider (Abbildung **13**): Es ist ersichtlich, dass die Carbonylgruppe des Estersubstituenten in derselben Ebene wie der Cyclopentadienylring liegt. Diese Konformation ermöglicht es, dass ein effektiver Überlapp des leeren C=O- π^* -Orbitals mit dem gefüllten π -System des aromatischen Cyclopentadienylrings stattfindet und somit Elektronendichte aus diesem abgezogen wird.

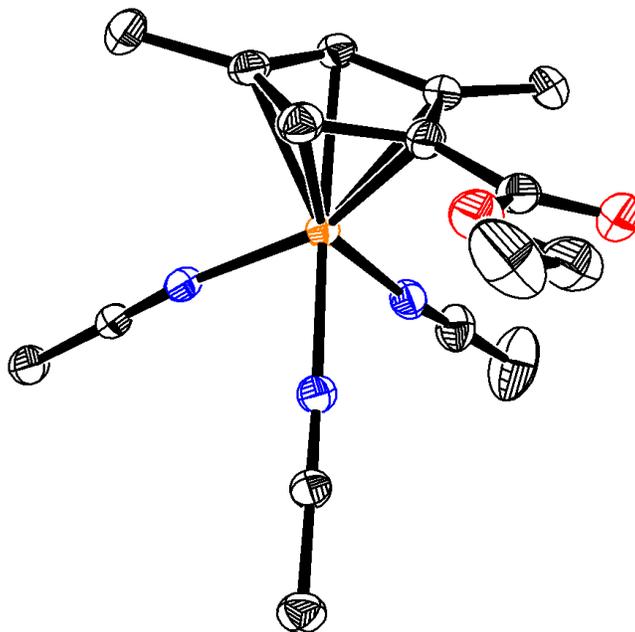


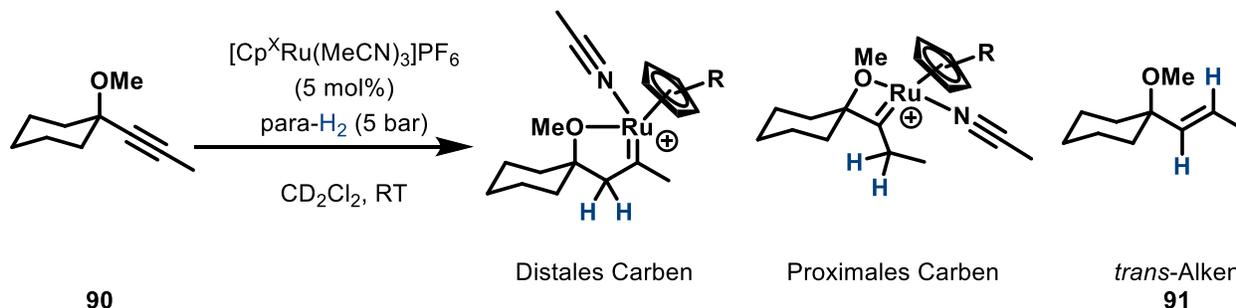
Abbildung 13. Kristallstruktur des $[\text{Cp}^{\text{T}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ **85** ($\text{T} =$ Shigetoshi Takahashi, der Entdecker des Komplexes **85**).^[52]

3.1.2 PHIP-NMR-Studien

Mit der synthetisierten $[\text{Cp}^{\text{X}}\text{Ru}]$ -Bibliothek wurde zuerst die *gem*-Hydrierungsreaktivität als eigenständige Transformation untersucht. Hierzu wurde die Methode der PHIP-NMR-Spektroskopie angewandt, da mithilfe dieses Verfahrens auch metastabile Reaktionsintermediate in vergleichsweise kleiner Konzentration nachgewiesen werden können.^[53] Schon zu Beginn dieses Projekts war aus vorherigen Arbeiten aus dem Arbeitskreis Fürstner bekannt, dass die PHIP-NMR-Spektroskopie ein exzellentes analytisches Verfahren ist, um die *gem*-Hydrierung zu studieren.^[38] Ein hyperpolarisiertes Signal in einem PHIP-NMR-Experiment ist nur unter sehr spezifischen Bedingungen zu erwarten. Grundvoraussetzung für die Beobachtung eines hyperpolarisierten Signals ist der paarweise Transfer der beiden Wasserstoffatome aus ein und demselben Wasserstoffmolekül auf das Substrat. Es ist hierbei wichtig zu beachten, dass das PHIP-NMR-Experiment vor allem Aussagen über die anfängliche Kinetik einer Reaktion treffen kann. Nachgelagerte Gleichgewichte oder Folgereaktionen der Reaktionsintermediate werden typischerweise nicht beobachtet.

Als Modellreaktion für die PHIP-NMR-Studien wurde die partielle Hydrierung von Propargylether **90** gewählt, da aus vorherigen Studien^[31b] bekannt war, dass dieses Strukturmotiv die *gem*-Hydrierung begünstigt. Grundsätzlich ist zu erwarten, dass bei dem geplanten PHIP-NMR-Experiment maximal drei verschiedene Intermediate beobachtbar sind, da nur diese die Bedingungen (vgl. Kapitel 1.2) für

eine Hyperpolarisierung erfüllen. Zum einen sind die beiden regioisomeren Metallcarbenkomplexe zu erwarten, die jeweils durch *gem*-Hydrierung entstehen können. Hierbei ist das Carben, das das Metallcarben distal zum propargylischen Substituenten trägt, vermutlich das Hauptprodukt, wie sich aus den Regioselektivitäten in katalytischen Reaktionen schließen lässt. Da die *gem*-Hydrierung und die *trans*-Hydrierung mechanistisch eng miteinander verzahnt sind (vgl. Kapitel 1.5), ist auch zum anderen das entsprechende *trans*-Alken **91** ein Produkt, das beobachtet werden könnte (Schema 11).^[38]



Schema 11. Geplantes PHIP-NMR-Experiment und zu erwartende Intermediate.

Abbildung 14 zeigt die aufgenommenen ^1H -OPSY NMR Spektren der PHIP NMR Studie, die mit Propargylether **90** und den verschiedenen $[\text{Cp}^{\text{X}}\text{Ru}]$ -Komplexen durchgeführt wurde. Das distale Carben kann an den charakteristischen Dubletts mit einer großen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H,H}} \sim 20$ Hz im Bereich von 3.1-1.6 ppm erkannt werden. Es ist bekannt, dass die geminale 2J -Kopplungskonstante in cyclischen Systemen vergleichsweise große Werte annehmen kann.^[54] Geminale 2J -Kopplungen in acyclischen Systemen, wie im proximalen Carben sind im Vergleich kleiner. Entsprechend sind die Signale des proximalen Carbens weniger charakteristisch, was zusätzlich durch die 3J -Kopplung zur Methylgruppe erschwert wird und in einer Multipletstruktur resultiert. Das *trans*-Alken **91** ist gut durch die chemische Verschiebung und durch das charakteristische Kopplungsmuster identifizierbar.

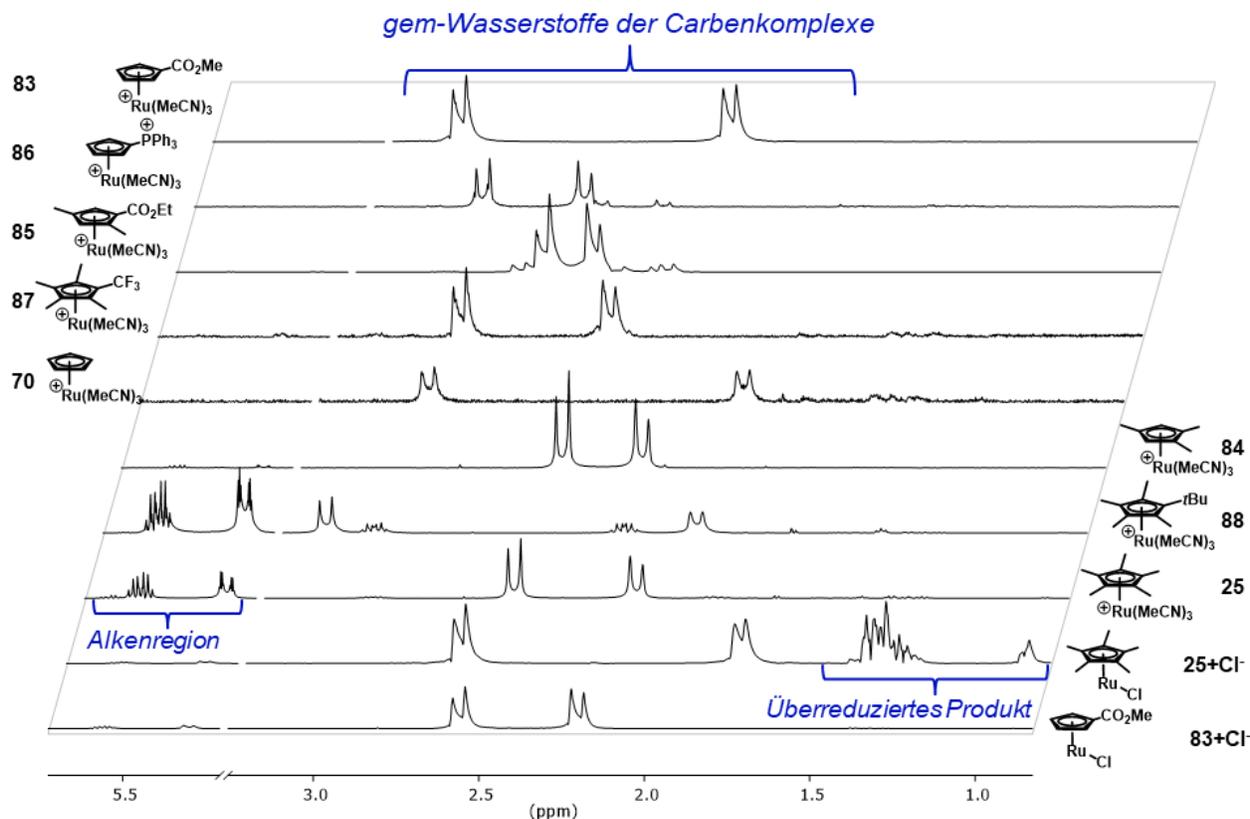
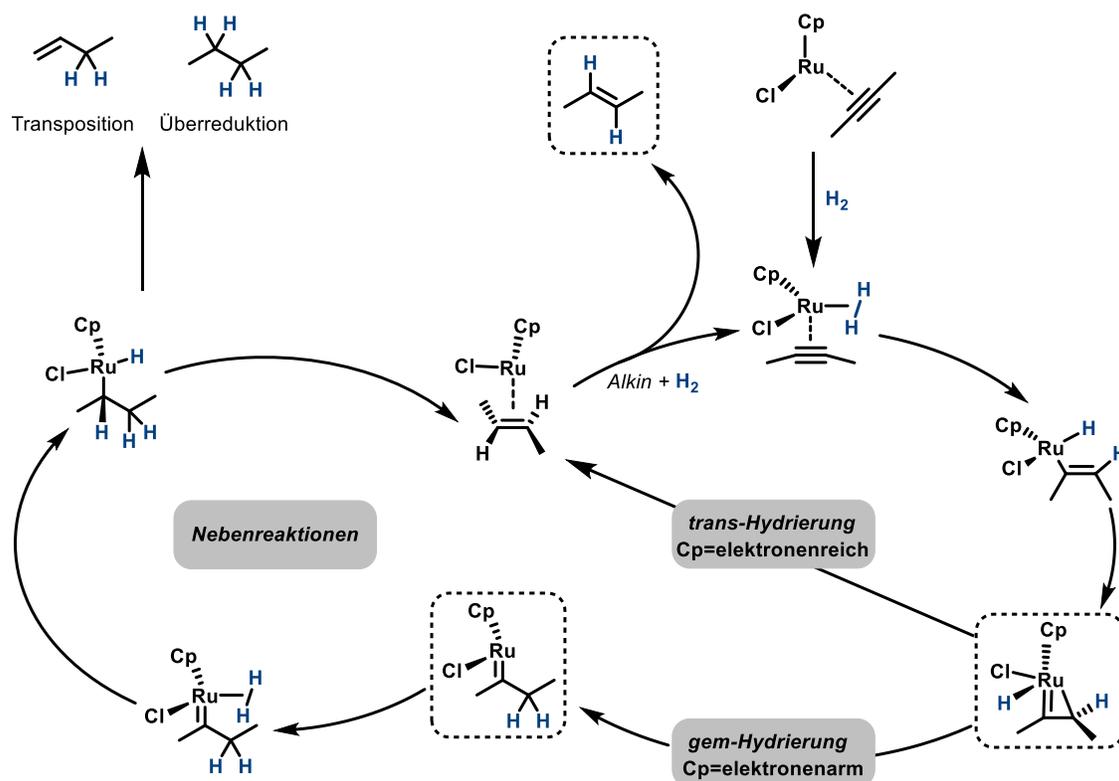


Abbildung 14. ^1H -OPSY-NMR der jeweiligen $[\text{Cp}^{\text{X}}\text{Ru}]$ -Komplexe mit Propargylether **90** (zusammen mit Markus Leutzsch). Tetrabutylammoniumchlorid **92** wurde als Chloridquelle verwendet.

Die PHIP-NMR-Studie lieferte wertvolle Erkenntnisse über grundlegende Eigenschaften der *gem*-Hydrierung. So ist zuerst festzustellen, dass alle verwendeten Katalysatoren aktiv in der *gem*-Hydrierung sind und den Propargylether **90** vorzugsweise in das distale Carben überführen. Nur im Falle des $[\text{Cp}^{\text{tBuMe}_4}\text{Ru}]$ -Komplexes **88** sind signifikante Mengen des proximalen Carbens zu erkennen (proximal:distal=3:7). Von größter Bedeutung ist die signifikante Bildung des *trans*-Alkens, wenn die beiden elektronenreichsten Katalysatoren **25** und **88** verwendet werden. Auch im Falle von **84**, der der viert-elektronenreichste $[\text{Cp}^{\text{X}}\text{Ru}]$ -Komplex ist, lassen sich noch Spuren des *trans*-Alkens beobachten. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass alle Katalysatoren, die elektronenärmer als **84** sind, den Propargylether **90** ausschließlich in der *gem*-Hydrierung umsetzen und die *trans*-Hydrierungsreaktivität ausgeschaltet zu sein scheint. Interessanterweise zeigten zusätzliche Versuche, dass auch die neutralen $[\text{Cp}^{\text{X}}\text{RuCl}]_n$ -Komplexe deutliche Ligandeneffekte in der Semihydrierung von Propargylether **90** aufweisen. Der elektronenreichste Katalysator $[\text{Cp}^{\text{tBuMe}_4}\text{RuCl}]_4$ **19** (*in situ* hergestellt aus **25**+ *n*Bu₄Cl **92**) setzt den Propargylether **90** zum distalen Carben um, jedoch werden auch signifikante Mengen des

überreduzierten Alkans **92** detektiert. Dieser Überreduktionskanal wird bei Verwendung des elektronenärmsten Katalysators **83** unter Hinzugabe von *n*Bu₄NCl vollkommen unterdrückt und die selektive Bildung des neutralen, distalen Carbens beobachtet. In diesem Kontext ist es interessant zu erwähnen, dass die Fout Gruppe kürzlich über elektronische Modifikationen an hydrieraktiven Cobaltkatalysatoren des Typs **9** berichtete, die ebenfalls zur Verminderung der Überreduktion führten.^[55]

Es ist festzuhalten, dass der kinetisch kontrollierte Reaktionsverlauf der Semihydrierung von Propargylether **90** durch die Verwendung von elektronenarmen [Cp^xRu]-Komplexen zugunsten der *gem*-Hydrierung beeinflusst werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass neutrale Rutheniumcarbenkomplexe mit elektronenarmen Cyclopentadienylliganden nicht zur Überreduktion zum Alkan neigen (Schema 12). Die Verwendung von elektronenarmen [Cp^xRu]-Komplexen scheint also sinnvoll, wenn die *gem*-Hydrierung in katalytischen Anwendungen genutzt werden soll, wohingegen elektronenreiche [Cp^xRu]-Komplexe für die *trans*-Hydrierung von Alkinen geeignet sind.



Schema 12. Etablierter mechanistischer Zusammenhang zwischen *gem*-Hydrierung und *trans*-Hydrierung.

3.1.3 Festkörper-¹³C-NMR-Studien

Ergänzend zu den PHIP-NMR-Studien (vgl. Kapitel 3.1.2) wurden in Kollaboration mit der Copéret Gruppe ¹³C-Festkörper-NMR-Studien und DFT-Studien durchgeführt, um die elektronische Natur der [Cp^XRu]-Carbenkomplexe besser zu verstehen.

Prinzipiell ist die chemische Verschiebung δ_{iso} nur ein Mittelwert, der in einem typischen Flüssig-NMR-Experiment ermittelt wird. Dieser δ_{iso} Wert setzt sich in der Tat aus drei Komponenten, den chemischen Shifttensoren (CST) δ_{ii} ($\delta_{11} > \delta_{22} > \delta_{33}$) zusammen, die über Festkörper-NMR-Messungen bestimmt werden können. Diese Shifttensoren sind direkt mit dem Abschirmungstensor σ_{ii} ($\delta_{ii} = \sigma_{\text{iso}} - \sigma_{ii}$) verknüpft, der wiederum durch *ab initio* Methoden berechnet werden kann. Die Zerlegung des Abschirmungstensors in $\sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} = \sigma_{ii}$ kann Aufschlüsse über die relativen Energien und Ausrichtungen von Grenzorbitalen geben. Während σ_{dia} ein Parameter ist, der größtenteils durch kernnahe Elektronen beeinflusst wird und zur Abschirmung eines Atomkerns beiträgt, ist σ_{para} ein Maß für die magnetische Entschirmung eines Atomkerns. Das Ausmaß von σ_{para} hängt von der Energiedifferenz der für die Entschirmung verantwortlichen Orbitale ab und wird größer, je kleiner die Energiedifferenz wird. Am Beispiel eines Metallcarbena, dessen Grenzorbitale ein $\sigma(\text{M}-\text{C})$ -HOMO und ein $\pi^*(\text{M}=\text{C})$ -LUMO sind, kommt auch die Entschirmung durch die magnetische Kopplung dieser Orbitale zustande. Die Bestimmung von σ_{para} gibt also Auskunft über die Energiedifferenz zwischen $\sigma(\text{M}-\text{C})$ und $\pi^*(\text{M}=\text{C})$. Da auch genau diese Orbitale die Reaktivität von Metallcarbenen weitgehend bestimmen, lassen sich Aussagen zu deren elektronischer Natur treffen. Die Copéret Gruppe hat eine Vielzahl an Carbenkomplexen mittels dieser Methode charakterisiert und festgestellt, dass es systematische Muster für die zwei großen Familien, Fischer- und Schrock-Carbene, gibt. Mittels dieser Methode kann ein Carbenkomplex aufgrund seiner ¹³C-NMR-Tensoren (nach einem Fingerabdruck-Prinzip) klassifiziert werden.^[56] Zusätzlich kann mit dieser Methode auch die Reaktivität von Metallkomplexen erklärt werden.^[57] Die Anwendung dieser Methode auf zwei isolierte Carbenkomplexe **93** und **94** ist in Abbildung 15 gezeigt.^[58]

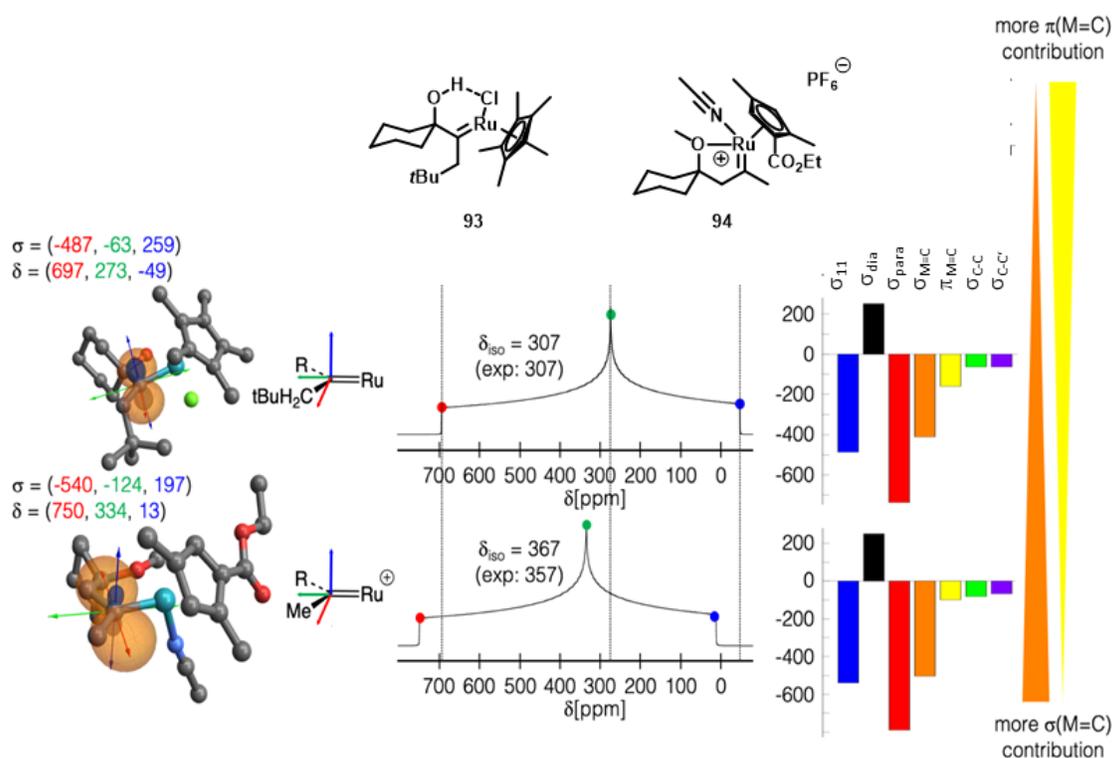


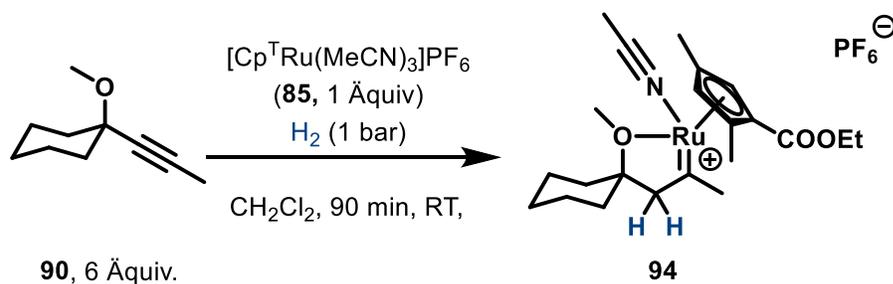
Abbildung 15. CST-Analyse von Komplex **93** und **94** (zusammen mit Alexandre Guthertz und Christopher Gordon).

Die CST-Analyse für das neutrale [Cp*⁺Ru]-Carben **93** zeigt erwartungsgemäß eine starke Entschirmung von δ_{11} (697 ppm). Diese Entschirmung ist größtenteils mit einer starken Kopplung des $\sigma(\text{Ru-C})$ Orbitals mit dem $\pi^*(\text{Ru=C})$ -Orbital assoziiert, was charakteristisch für Fischer-Carbene ist. Interessanterweise ist aber auch ein nicht zu vernachlässigender Anteil zu δ_{11} von der Kopplung von $\pi(\text{Ru=C})$ zu $\sigma^*(\text{Ru-C})$ verursacht. Diese Interaktion ist eher charakteristisch für ein Grubbs-Carben.^[56] Alle Shifttensoren für das kationische [Cp*⁺Ru]-Carben sind noch mehr entschirmt (bspw. $\delta_{11}=750$ ppm). Der Großteil der Entschirmung ist durch die Kopplung des $\sigma(\text{Ru-C})$ -Orbitals mit dem $\pi^*(\text{Ru=C})$ -Orbital verbunden und impliziert damit einen sehr stark elektrophilen Charakter des Carbenkohlenstoffs. Die Kopplung von $\pi(\text{Ru=C})$ zu $\sigma^*(\text{Ru-C})$ ist dementsprechend geringer, was das kationische Carben **94** zu einem klassischen Fischer-Carben macht. Mit anderen Worten ist die Rückbindung im Grubbs-artigen Carben **93** stärker ausgeprägt als im Fischer-artigen Carben **94**.

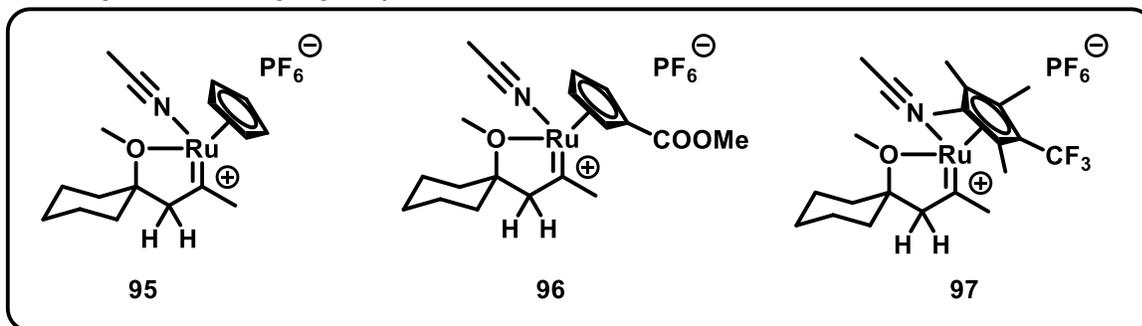
Zusammenfassend sprechen die Ergebnisse dieser Studie dafür, dass beide Carbenkomplexe größtenteils vom Fischer-Typ sind. Komplex **93** hat aber auch elektronische Eigenschaften, die einem Grubbs-Carben ähneln. Interessanterweise äußerte sich diese Interpretation auch in der Reaktivität der neutralen [Cp*^xRu]-Carbene in katalytischen Anwendungen (vgl. Kapitel **3.1.6**).

3.1.4 Studien zur thermodynamischen Stabilität von [Cp^xRu]-Carbenen

Im vorangehenden Kapitel wurde erläutert, dass elektronenarme Cyclopentadienylliganden zu einer kinetischen Bevorzugung für die *gem*-Hydrierung gegenüber der *trans*-Hydrierung führen. Im Folgenden werden die Erkenntnisse aus Arbeiten zur thermodynamischen Stabilität dieser Komplexe dargestellt. NMR-Experimente zeigten, dass einige kationische [Cp^xRu]-Carbenkomplexe nicht nur im PHIP-NMR-Experiment, sondern auch präparativ hergestellt werden können. Interessanterweise wurde jedoch festgestellt, dass nur Carbene mit elektronenarmen Cyclopentadienylliganden, beginnend mit dem unsubstituierten Cp-Liganden, hinreichend stabil für eine präparative Synthese sind. In der Praxis wird der jeweilige [Cp^xRu(MeCN)₃]PF₆-Komplex in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit einem Überschuss Propargylether **90** unter einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) gerührt. Eine Aufarbeitung durch Triturieren mit Pentan liefert die metastabilen Carbenkomplexe, die nur für kurze Zeit stabil sind und sich rasch zersetzen.



unter gleichen Bedingungen synthetisiert



Schema 13. Synthese von kationischen [Cp^xRu]-Carbenkomplexen.

Die isolierten Carbenkomplexe wurden nachfolgend in deuteriertem Methylenchlorid gel\u00f6st und deren Zersetzung bei Raumtemperatur per ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Dazu wurde ein geeignetes Signal des Carbens integriert und dessen zeitliche Abnahme als Ma\u00df f\u00fcr die Zersetzung genommen. Aus den gemessenen Daten wurde ein Konzentrations-Zeit-Diagramm erstellt (Abbildung 16), das die

zunehmende Stabilität von elektronenarmen $[\text{Cp}^x\text{Ru}]$ -Carbenen demonstriert. Um die Zerfallsgeschwindigkeit zu quantifizieren, wurde anschließend eine logarithmische Auftragung der Konzentrations-Zeit Daten durchgeführt, was in einem ansatzweise linearen Profil resultiert (Abbildung 16) und typisch für Reaktionen erster Ordnung ist. Die Steigung einer linearen Fitfunktion liefert die negative Geschwindigkeitskonstante k_{obs} dieser Zersetzungsreaktion. Auf diesem Wege wurde k_{obs} für alle hergestellten $[\text{Cp}^x\text{Ru}]$ -Carbene bestimmt, wodurch eine vergleichende, quantitative Betrachtung der thermodynamischen Stabilität möglich ist.

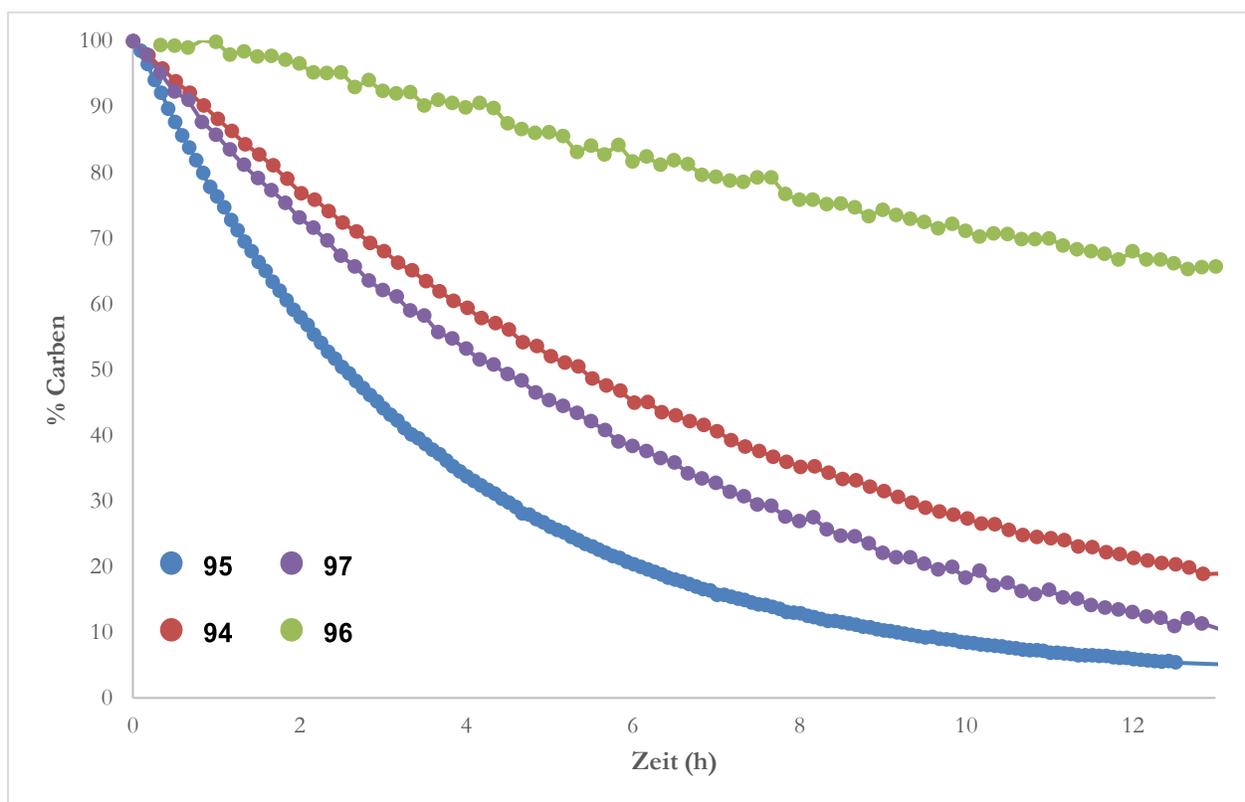


Abbildung 16. Zerfallskinetik der $[\text{Cp}^x\text{Ru}]$ -Carbene (zusammen mit Markus Leutsch).

3.1.4 Studien zur thermodynamischen Stabilität von [Cp^xRu]-Carbenen

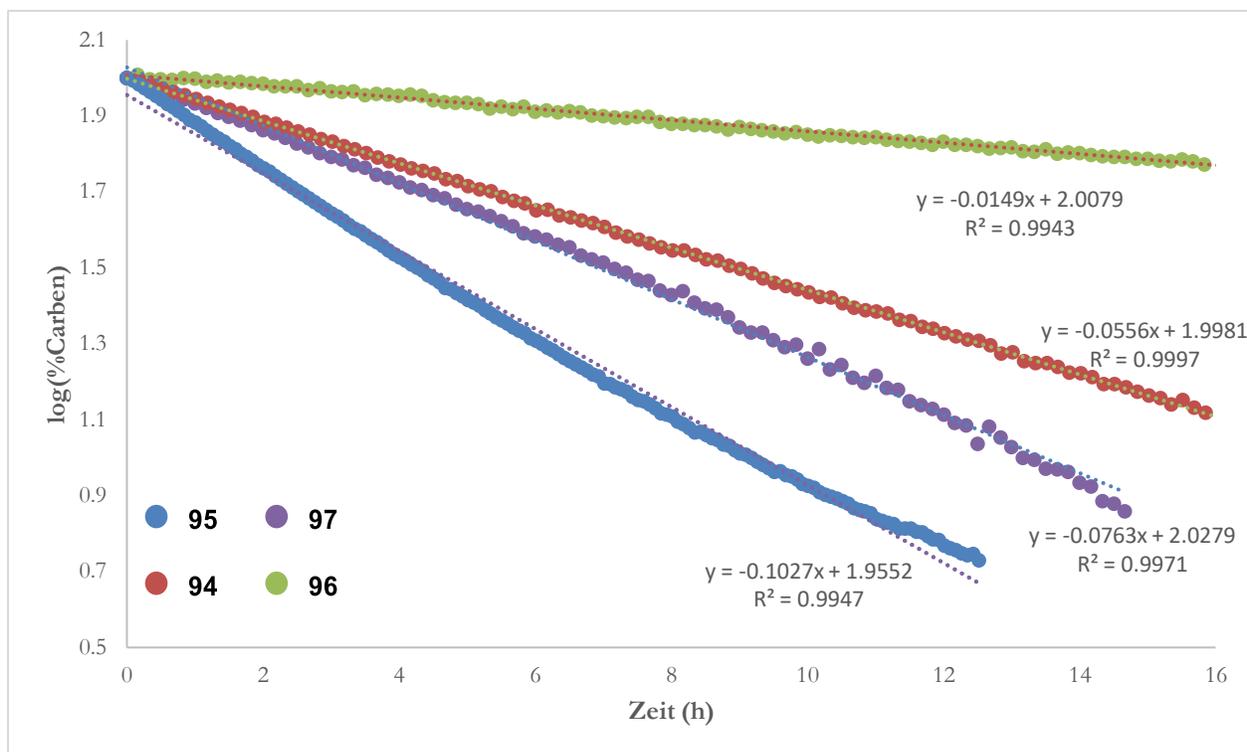


Abbildung 17. Logarithmische Auftragung der Zerfallskinetik.

Tabelle 2 zeigt eine vergleichende Darstellung der $E_{1/2}$ Werte der jeweiligen [Cp^xRu(MeCN)₃]PF₆ Komplexe, die k_{obs} Werte der Zersetzungen, sowie die relativen Geschwindigkeitskonstanten k_{rel} , normiert auf die schnellste Zersetzungsreaktion des [Cp^{COOMe}Ru]-Carbens **96**. Die Analyse der k_{rel} Daten verdeutlicht den stabilisierenden Effekt der elektronenarmen [Cp^x]-Liganden; das [Cp^{COOMe}Ru]-stabilisierte Carben **96** ist 6.9 mal so stabil wie das [CpRu]-stabilisierte Carben **95**.

Tabelle 2. $E_{1/2}$, k_{obs} und k_{rel} Werte für die isolierten Carbenkomplexe.

| | 95 | 97 | 94 | 96 |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $E_{1/2}$ (V) | 0.652 | 0.711 | 0.754 | 0.903 |
| k_{obs} (h ⁻¹) | 0.1027 | 0.0763 | 0.0556 | 0.0149 |
| k_{rel} | 6.9 | 5.0 | 3.6 | 1 |

Dass die Elektronik des [Cp^x]-Rings tatsächlich ein maßgebender Faktor für die thermodynamische Stabilität der Carbene ist, wird zusätzlich verdeutlicht, indem die $E_{1/2}$ Werte gegen die k_{obs} Werte aufgetragen werden (Abbildung 18). Eine sinnvolle Korrelation der beiden Parameter wird durch das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0.98$ angezeigt und unterstützt die These, dass elektronenarme Cp^x Ringe auch die thermodynamische Stabilität der Carbene entscheidend beeinflussen.

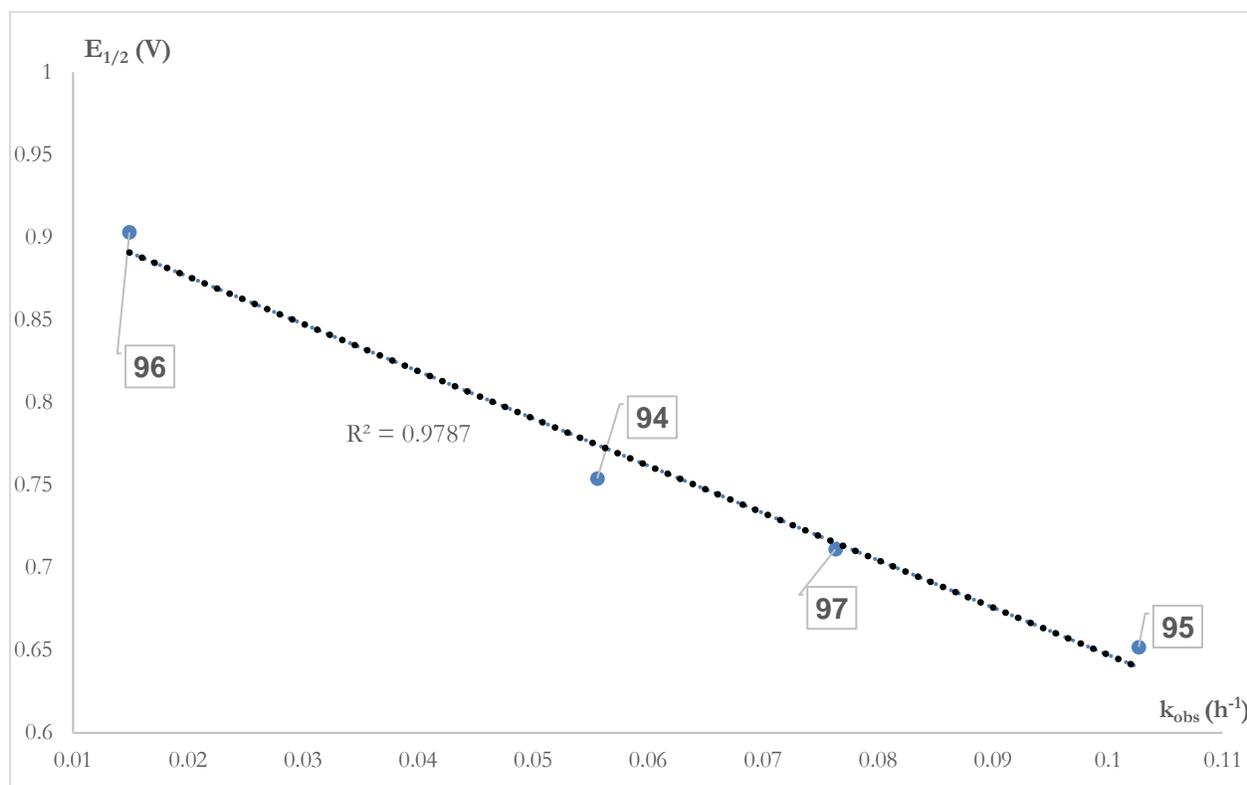
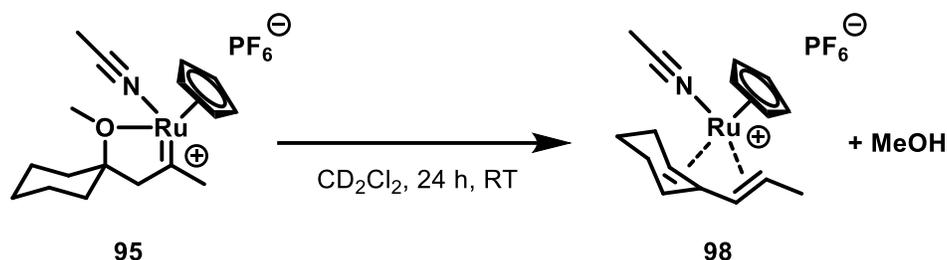


Abbildung 18. Graphische Korrelation von $E_{1/2}$ mit k_{obs} .

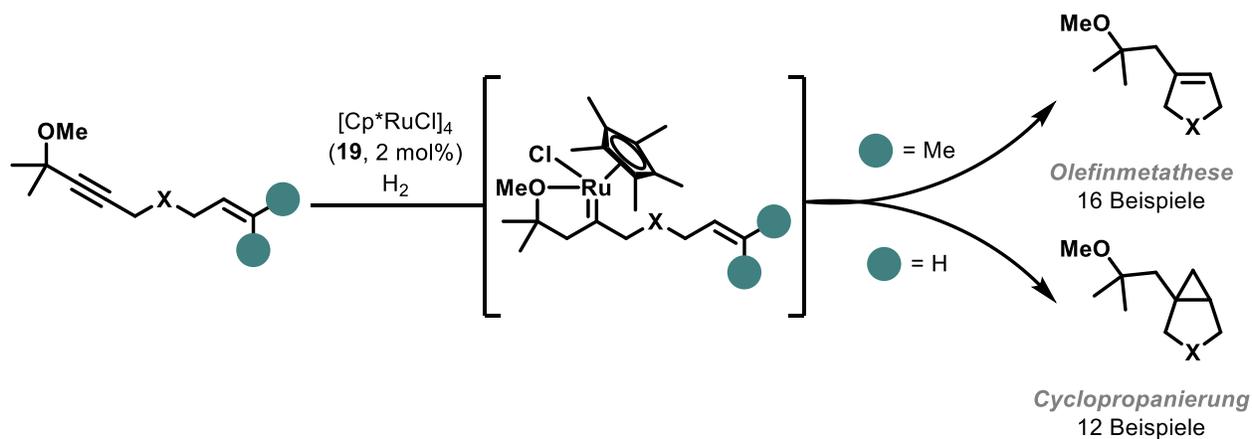
NMR-Spektroskopische Experimente legen nahe, dass das kationische [CpRu]-Carben **95** hauptsächlich zu dem deoxymethylierten Dienkomplex **98** zerfällt (Schema 14). Eine solche Reaktivität unter Verlust der Methoxygruppe wurde bereits in katalytischen Anwendungen der *gem*-Hydrierung beobachtet.^[59] Es ist jedoch wichtig zu erwähnen, dass der Zerfallsweg der kationischen Carbenkomplexe nicht vollständig aufgeklärt werden konnte, da das Hexafluorophosphat-Anion sich in andere, unbekannte phosphorhaltige Spezies zersetzt (vgl. Kapitel 5.5).



Schema 14. Zersetzungsreaktion des Carbenkomplexes **90** zum Dienkomplex **98** (zusammen mit Markus Leutsch).

3.1.5 Katalytische Anwendungen der gem-Hydrierung

Die vorherigen Abschnitte befassten sich mit kinetischen und thermodynamischen Aspekten der *gem*-Hydrierung und den daraus resultierenden Carbenkomplexen. Das synthetische Potential in der homogenen Katalyse von metallstabilisierten Carbenen wird von einer Vielzahl an möglichen Transformationen demonstriert.^[60] Erste Versuche im Arbeitskreis Fürstner deuteten bereits darauf hin, dass auch die Carbene der *gem*-Hydrierung in katalytischen Prozessen genutzt werden können (vgl. Abschnitt 1.6).^[31b, 61] Bis zu diesem Punkt wurden vor allem propargylische Enine umgesetzt, in denen der Alkinteil in einer *gem*-Hydrierung das entsprechende Carben liefert und anschließend in einer intramolekularen Reaktion mit einem Alken reagieren kann. Konzeptionell interessant ist, dass in dieser Reaktion die Substitution des Alkenteils entscheidende Auswirkungen auf die Selektivität der Folgereaktion hat: Enine mit terminalem Olefin reagieren in einer hydrierenden Cyclopropanierung, wohingegen *gem*-dimethylsubstituierte Alkene in einer hydrierenden Metathese umgesetzt werden (Schema 15).^[59, 62]

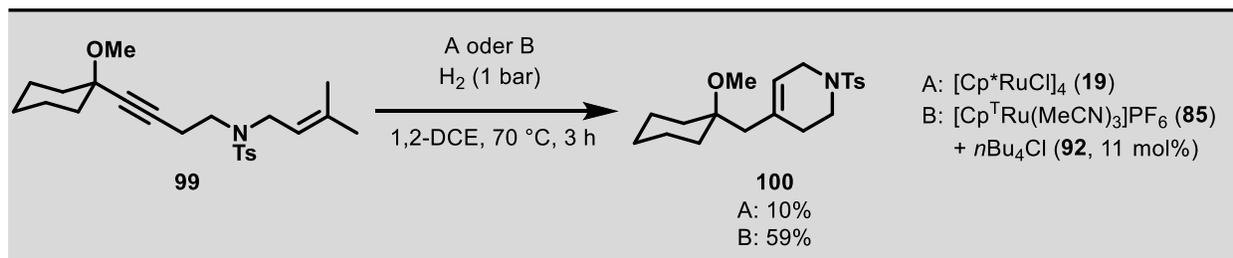


Schema 15. Enine in der *gem*-Hydrierung (entwickelt von Sebastian Peil).

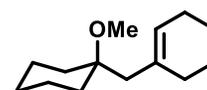
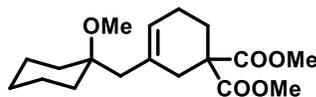
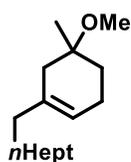
3.1.6 Elektronenarme [Cp^xRu]-Katalysatoren in der hydrierenden Metathese

Eine signifikante Limitierung der entwickelten hydrierenden Metathese war, dass mit dem verwendeten Katalysatorsystem [Cp^{*}RuCl]₄ **19** nur fünfgliedrige cyclische Olefine synthetisiert werden konnten. Wenn die homologen Enin-Substrate unter den Standardreaktionsbedingungen umgesetzt wurden, konnten die gewünschten cyclischen Produkte nicht isoliert werden; anstelle dessen wurden hauptsächlich die typischen *trans*-Hydrierungsprodukte beobachtet. Diese Ergebnisse ließen vermuten, dass die gebildeten Carbene nicht ausreichend stabil sind, um mit dem Alkenteil in einer kinetisch langsameren Cyclisierungsreaktion abzureagieren. Die zweite Wasserstoffaktivierung des Carbens wird somit kinetisch relevant und verhindert die Produktbildung (vgl. Schema 7). Um diesen Reaktionspfad zu unterdrücken, erschien es aussichtsreich, elektronenärmere [Cp^xRuCl]_n-Komplexe auch für katalytische Anwendungen einzusetzen. In praktischer Hinsicht ist es wichtig zu erwähnen, dass [Cp^{*}RuCl]₄ **19** einer der wenigen isolierbaren, neutralen [Cp^xRuCl]_n-Komplexe ist. Typischerweise werden diese Komplexe *in situ* aus den [Cp^xRu(MeCN)₃]PF₆-Komplexen unter Hinzugabe von Tetrabutylammoniumchlorid **92** hergestellt. Die genaue chemische Beschaffenheit der neutralen Komplexe hinsichtlich der Aggregation in Lösung ist nicht bekannt. Kontrollexperimente zeigten aber, dass die Komplexe mindestens dimer vorliegen (vgl. Kapitel 5.4).^[58]

Die experimentellen Befunde in Tabelle 3 beweisen, dass in der Tat der neutrale, elektronenärmere, [Cp^TRuCl]_n-Komplex einen Zugang zu den sechsgliedrigen cyclischen Produkten **100**, **101** und **102** verschafft. Im Vergleich zu [Cp^{*}RuCl]₄ sind die isolierten Ausbeuten in allen Fällen signifikant höher. An dieser Stelle sei angemerkt, dass der kationische Präkatalysator [Cp^TRu(MeCN)₃]PF₆ **85** keine selektiv ablaufende Reaktion ermöglichte. Erst die Hinzugabe von Tetrabutylammoniumchlorid eröffnete den Zugang zu den sechsgliedrigen cyclischen Produkten. Dass mit dieser Strategie jedoch nicht alle Limitierungen adressiert werden konnten, zeigt das nur in Spuren erhaltene Produkt **103**. Es ist vermutlich der fehlende Thorpe-Ingold-Effekt und die damit einhergehende verlangsamte Cyclisierung dieses Substrats, die für das Scheitern der Reaktion verantwortlich sind. Trotzdem unterstreicht dieser Vorstoß die getroffenen Aussagen in Kapitel 3.1.2 und 3.1.4, dass elektronenärmere [Cp^xRu]-Komplexe privilegierte Katalysatoren für die *gem*-Hydrierung sind.

Tabelle 3. Erweiterter Anwendungsbereich der hydrierenden Metathese (Ergebnisse von Sebastian Peil).

unter gleichen Bedingungen synthetisiert

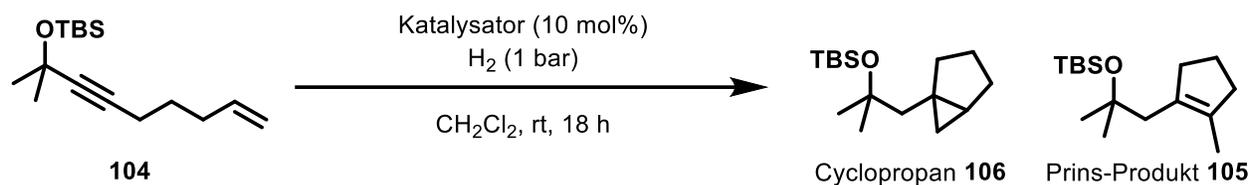


Bedingungen: 0.1 mmol Ansatzgröße, 1,2-DCE 0.1 M, 1 bar Wasserstoffatmosphäre mittels Standard-Ballontchnik
Isolierte Ausbeuten in %.

3.1.7 Hydrierende Metalla-Prins Reaktion

Während die hydrierende Cyclopropanierung und die hydrierende Metathese von Eninen mit dem kommerziell erhältlichen, neutralen Katalysator [Cp*RuCl]₄ **19** durchgeführt werden, waren katalytische Anwendungen mit kationischen Carbenkomplexen bisher nicht studiert worden. Die Synthese der [Cp^XRu(MeCN)₃]PF₆-Bibliothek ermöglichte es, eine umfangreiche Untersuchung der *gem*-Hydrierung mit kationischen [Cp^XRu]-Komplexen zu unternehmen. Aus diesen Arbeiten ergaben sich mehrere relevante Erkenntnisse, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

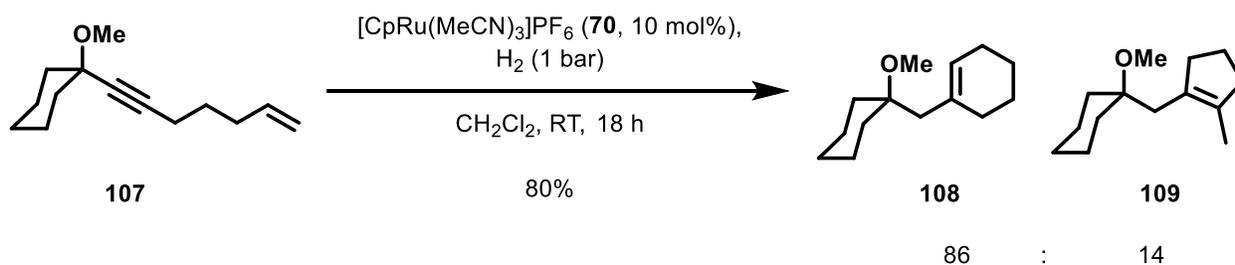
Die Hydrierung des Enins **104** mit terminalem Olefin mit dem kationischen [Cp*Ru(MeCN)₃]PF₆-Komplex **25** resultierte in einem unerwarteten Ergebnis (Tabelle 4): Das cyclische, tetrasubstituierte Olefin **105** wurde als Hauptprodukt erhalten, während das erwartete Cyclopropan **106** nur als Nebenprodukt beobachtet (**105:106** = 82:18) wurde (Eintrag 2). Wenn der elektronenarme [CpRu(MeCN)₃]PF₆-Komplex **70** eingesetzt wird, kann die Cyclopropanierungsreaktivität vollkommen unterdrückt werden und es wird in nahezu quantitativer Ausbeute das cyclische Olefin **105** erhalten (Eintrag 3). Der Einsatz des Takahashi-Katalysators [Cp^TRu(MeCN)₃]PF₆ resultierte gleichermaßen in hoher Selektivität zugunsten des „Prins-Produktes“ **105** (Eintrag 4).

Tabelle 4. Katalysatorabhängige Selektivität in der Hydrierung von Enin **104**.

| Eintrag | Katalysator | 106:105 |
|---------|---|---------|
| 1 | [Cp [*] RuCl] ₄ 19 | 100:0 |
| 2 | [Cp [*] Ru(MeCN) ₃]PF ₆ 25 | 18:82 |
| 3 | [CpRu(MeCN) ₃]PF ₆ 70 | 0:100 |
| 4 | [Cp ^T Ru(MeCN) ₃]PF ₆ 85 | 0:100 |

Bedingungen: 0.2 mmol Ansatzgröße, CH₂Cl₂ 0.1 M, 1 bar Wasserstoffatmosphäre mittels Standard-Ballontechnik, Produktverhältnisse mit ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

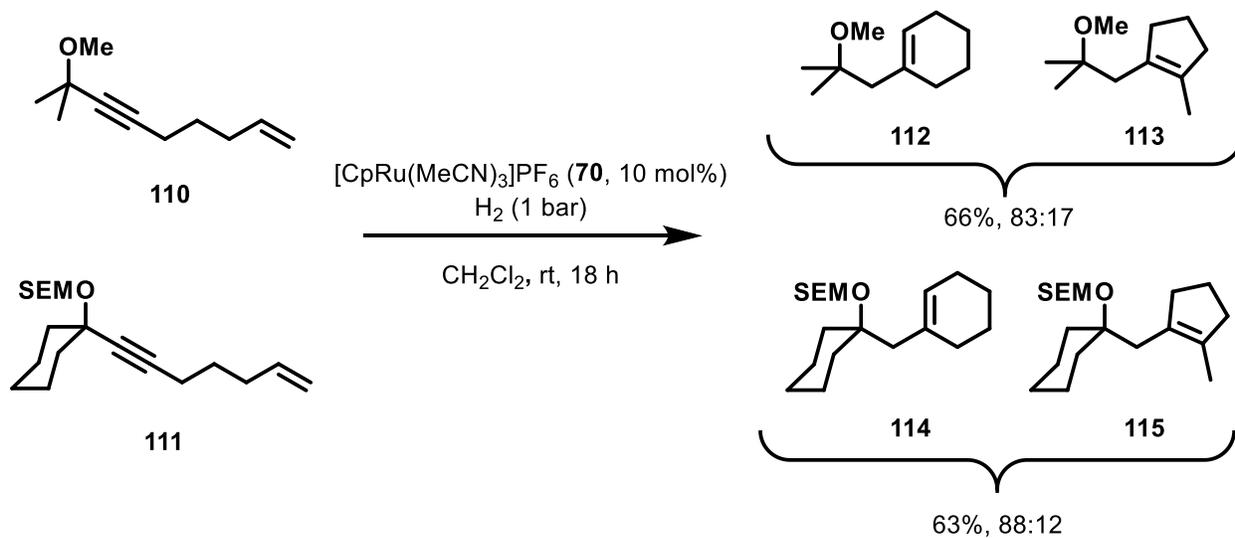
Aufgrund der Vermutung, dass der Mechanismus dieser Reaktion mit dem nucleophilen Angriff des Alkens auf den (carbonylanalogen) Carben-Kohlenstoff beginnen könnte, wurde der Begriff „Metalla-Prins Reaktion“ eingeführt.^[63] Eine detaillierte mechanistische Diskussion ist in Abschnitt **3.1.8** zu finden. Weitere Studien zeigten, dass der propargyliche Substituent des Enins entscheidend ist. Wenn anstelle des Silylethers ein Methylether, wie im Falle des Enins **107**, installiert wurde, resultierte dies erneut in einer Umkehr der Selektivität: Das sechsgliedrige cyclische Olefin **108** wurde als Hauptprodukt gebildet, das fünfgliedrige, cyclische Olefin **109** hingegen nur als Nebenkomponente beobachtet (80%, **108:109** = 86:14, Schema **16**).

Schema 16. Hydrierende Metalla-Prins Reaktion mit Enin **107**.

Die Struktur beider isomerer Produkte lässt darauf schließen, dass die *gem*-Hydrierung der initiale Schritt der Transformation ist und die unterschiedliche Konnektivität von einem Angriff des Alkens auf den internen bzw. terminalen Kohlenstoff herrührt. Ein Produktgemisch von fünf- und sechsgliedrigen Ring wurde bei dem Silylether Enin **104** nicht beobachtet. Dass dieser Reaktivität ein

3.1.7 Hydrierende Metalla-Prins Reaktion

generelles Prinzip zugrunde zu liegen scheint, wird durch den Umsatz der beiden Substrate **110** und **111** gezeigt. Auch diese alkylsubstituierten propargylischen Enine resultierten in Isomerenmischen der beiden cyclischen Olefine.

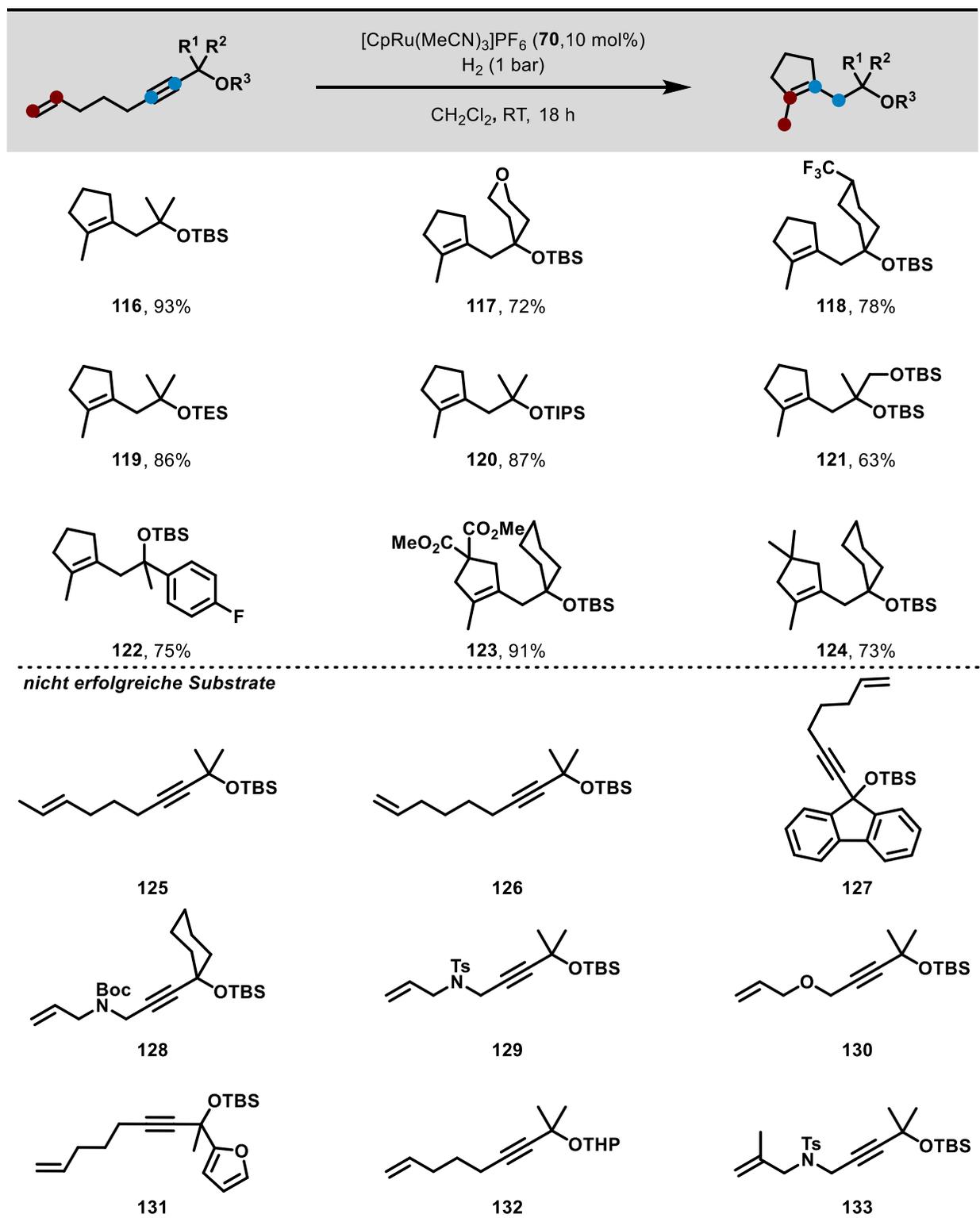


Schema 17. Hydrierende Metalla-Prins Reaktion mit Enin **110** und **111**.

Aufgrund der schwierigen präparativen Trennung der jeweiligen Isomere mittels Säulenchromatographie wurde von einer weiteren Untersuchung der alkylsubstituierten propargylischen Enine abgesehen, da die gebildeten Produktgemische den synthetischen Nutzen verringern. Von größerem Interesse ist die Verwendung der silylsubstituierten Analoga, weswegen eine genauere Untersuchung des Anwendungsbereiches dieser Reaktion unternommen wurde (Tabelle 5).

3.1.7 Hydrierende Metalla-Prins Reaktion

Tabelle 5. Anwendungsbereich der hydrierenden Metalla-Prins Cyclisierung.

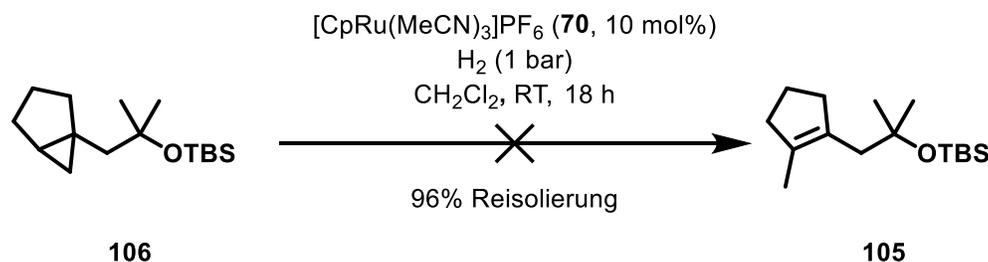


Bedingungen: 0.2 mmol Ansatzgröße, CH₂Cl₂ 0.1 M, 1 bar Wasserstoffatmosphäre mittels Standard-Ballontechnik, Isolierte Ausbeuten in %.

Das verwendete Katalysatorsystem $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ **70** wurde aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit gewählt und erwies sich als moderat tolerant gegenüber funktionellen Gruppen. Cyclische Ether **117**, Trifluoromethylgruppen **118**, Malonate **123** und geminale Dimethylgruppen **124** waren unter den Reaktionsbedingungen stabil. Auch konnte der Silylether variiert werden (**119**, **120**, **121**). Eine bekannte Limitation des $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ Katalysatorsystems ist, dass elektronenreiche Aromaten mit einem Substrat um die verbleibenden freien Koordinationstellen des Rutheniumkomplexes konkurrieren können.^[49g, 52, 64] Das elektronenarme Substrat konnte zum gewünschten Produkt **122** umgesetzt werden, jedoch wurde bei Einsatz von Enin **127** keine Reaktion festgestellt, was vermutlich auf obige Deaktivierungsreaktion zurückzuführen ist. Weiterhin war es nicht möglich, Substrate mit internen Alkenen **125** oder mit einem längeren Alkyltether **126** zu verwenden. Ernüchternd war gleichermaßen, dass einige polare Gruppen wie *N*-Tosylsulfonamide **129**, *N*-Carbamate **128**, Allyl ether **130**, Acetale **132** und Furane **131** unter Zersetzung reagierten und die gewünschten Produkte nur in Spuren detektiert werden konnten. Auf mögliche Ursachen wird in der folgenden mechanistischen Diskussion eingegangen.

3.1.8 Mechanistische Experimente

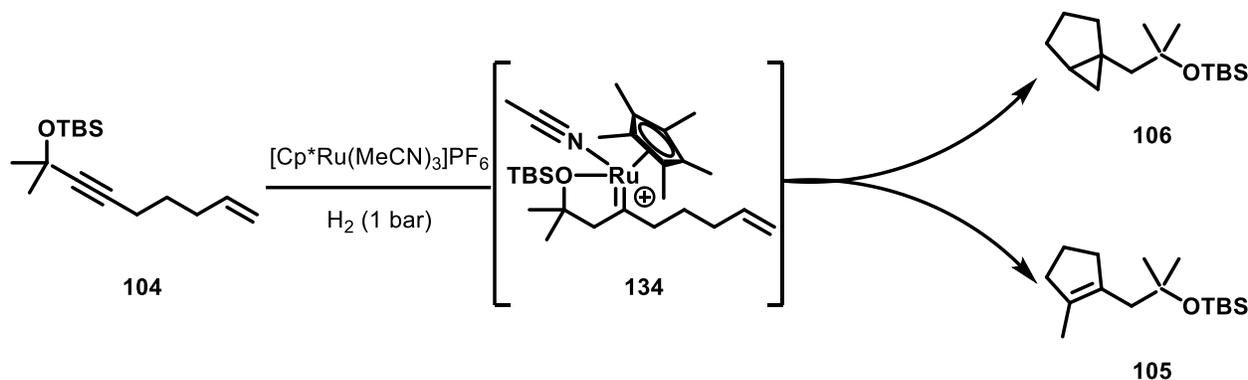
Aufgrund der Tatsache, dass unter den Reaktionsbedingungen für die Metalla-Prins Reaktion mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ als Katalysatorsystem signifikante Mengen des Cyclopropanierungsproduktes entstanden sind, lag die Vermutung nahe, dass beide Prozesse mechanistisch miteinander verknüpft sein könnten. Um diesen Aspekt zu untersuchen wurde authentisches Cyclopropanierungsprodukt **106** den Reaktionsbedingungen ausgesetzt, um eine etwaige Isomerisierung zum Prins-Produkt **105** zu beobachten.



Schema 18. Cyclopropan **106** isomerisiert nicht unter den Reaktionsbedingungen zu Produkt **105**.

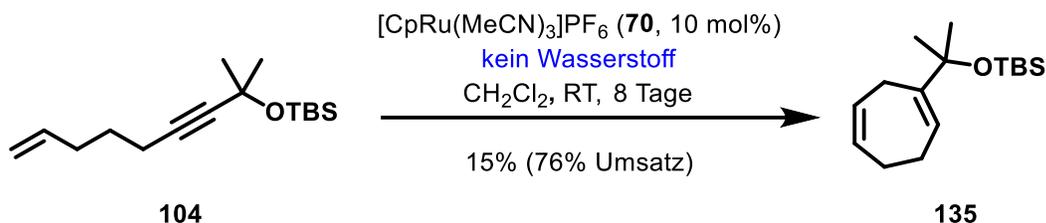
Die Analyse des Reaktionsgemisches offenbarte jedoch, dass keine Isomerisierung stattgefunden hat und nur das ursprüngliche Cyclopropan **106** in 96% Ausbeute reisoliert wurde. Dieses Ergebnis legt dementsprechend nahe, dass die Bildung des Produktes **105** kein Folgeprozess nach vorangegangener

Cyclopropanierung darstellt, sondern die elektronischen Eigenschaften des Katalysators über den Reaktionsverlauf entscheiden. Interessant ist hierbei, dass im Falle des $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ Katalysators zwei Produkte entstehen, die aus demselben Rutheniumcarben-Intermediat **134** stammen müssen. Das energetische Profil der Reaktionskoordinate scheint in diesem Fall derart „flach“ zu sein, dass sowohl Cyclopropanierung als auch Metalla-Prins Reaktion vergleichbare Barrieren besitzen (Schema 19).



Schema 19. Divergente Reaktivität des Carben-Intermediates **134**.

Eine Kontrollreaktion mit Enin **104** unter Standardbedingungen in Abwesenheit von Wasserstoff offenbarte, dass eine Cycloisomerisierung durch $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ vermittelt wird (Schema 20).^[65] Diese Transformation ist jedoch vergleichsweise langsam und erreicht in sieben Tagen einen Umsatz von nur 76%, weswegen sie in der Praxis keine störenden Nebenreaktionen verursachte. Das Produkt **135** konnte in nur geringer Ausbeute isoliert werden, da es sich in Lösung und als Reinstoff zersetzt.



Schema 20. Cycloisomerisierung von Substrat **104** zu Produkt **135**.

Um sicherzustellen, dass tatsächlich Rutheniumcarbenkomplexe Intermediate der hydrierenden Metalla-Prins Reaktion sind, wurde einmal mehr auf die Methode der PHIP-NMR-Spektroskopie zurückgegriffen. Der Silylpropargylether **136** wurde als Modellsubstrat ausgewählt, um einen intermediären Carbenkomplex zu beobachten; dessen charakteristische Dublett-Signale wurden in der Tat identifiziert.

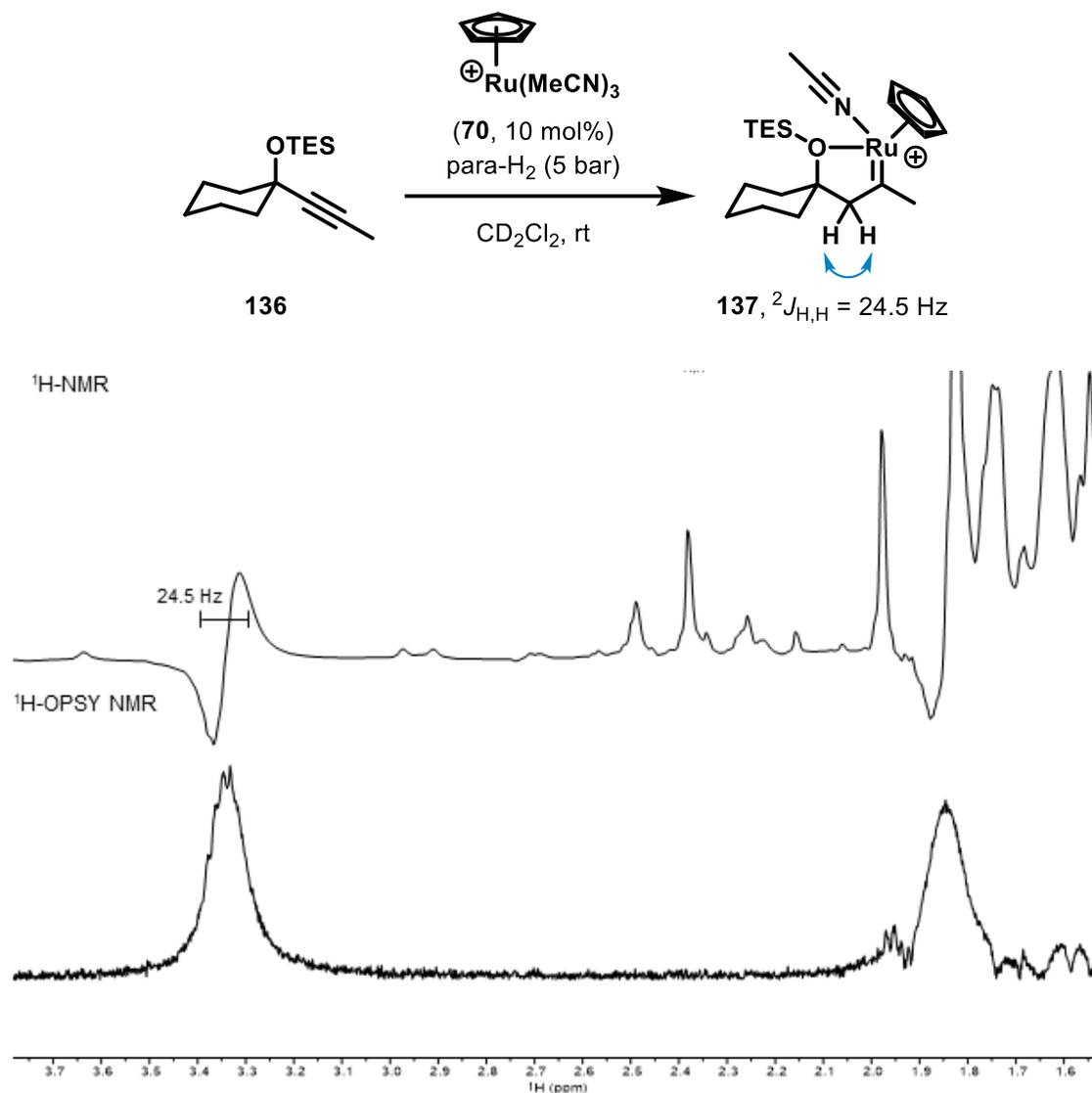
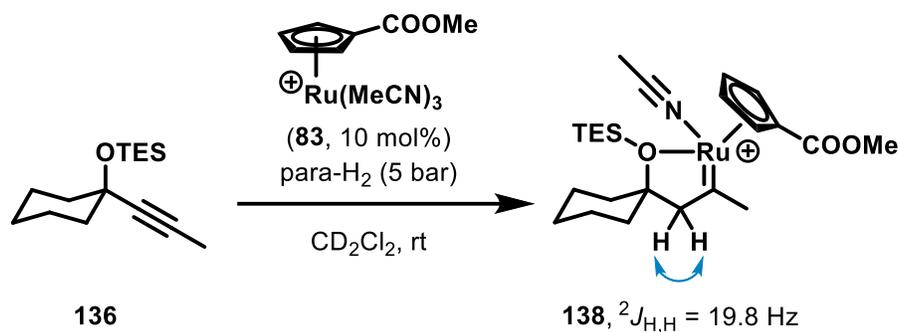


Abbildung 19. ${}^1\text{H-OPSY-NMR}$ der Hydrierung von **136** mit Katalysator **70** (zusammen mit Markus Leutsch).

Abbildung 19 zeigt das PHIP-NMR-Experiment mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ als Katalysator. Im Standard ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ein Dublett mit einer 2J -Kopplungskonstante von 24.5 Hz bei 3.3 ppm zu erkennen. Auch das dazugehörige Dublett bei 1.9 ppm ist erkennbar. Die Zuordnung wird zusätzlich erleichtert, da die für eine 2J -Kopplung charakteristischen Antiphasen-Signale mit der Orientierung „down-up“ beim Dublett bei 3.3 ppm klar zu erkennen sind. Im OPSY-Experiment sind die Antiphasensignale als Normalphasensignale zu erkennen. Das vergleichsweise schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis der breiten Signale ist sprechen für eine auf der NMR-Zeitskala kurzlebige Spezies **137**. Um auch ein qualitativ besseres Signal im OPSY-NMR zu beobachten, wurde das Experiment mit $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ als Katalysator durchgeführt, da mit diesem System ein stabileres Carben

3.1.8 Mechanistische Experimente

gebildet werden sollte (vgl. Abschnitt 3.1.2 und 3.1.4). Tatsächlich lassen die aufgenommenen Spektren vermuten, dass die analoge Spezies **138** generiert wurde. Das OPSY-NMR-Spektrum zeigt nun ein gut aufgelöstes Dublett, das dieselbe chemische Verschiebung wie das Antiphasen-Dublett besitzt (Abbildung 20). Die hier vorgestellten Daten lassen vermuten, dass auch Silylpropargylether in einer *gem*-Hydrierung reagieren und intermediäre Rutheniumcarbenkomplexe bilden.



$^1\text{H-NMR}$

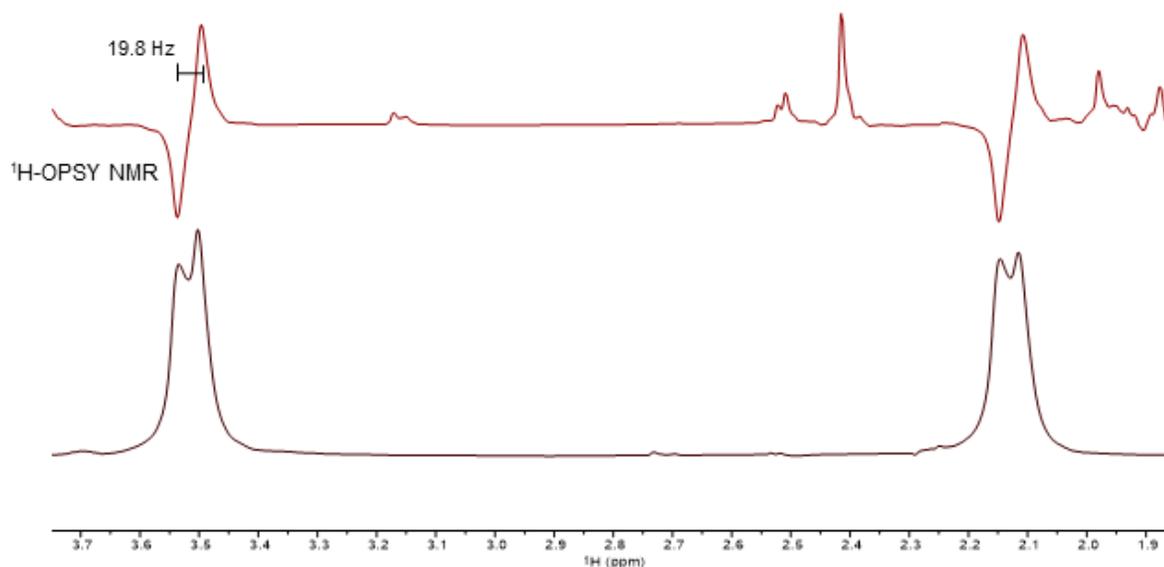
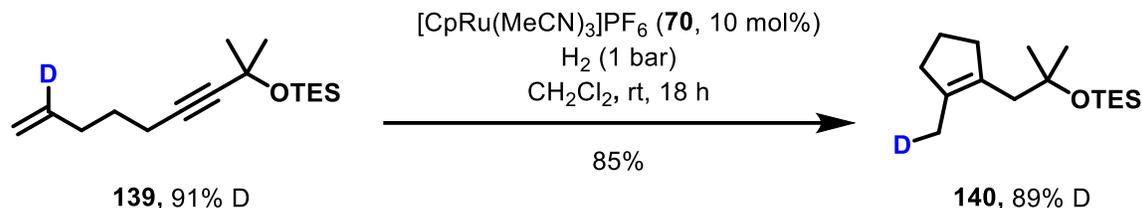


Abbildung 20. $^1\text{H-OPSY-NMR}$ der Hydrierung von **136** mit Katalysator **83** (zusammen mit Markus Leutzsch).

Die Analyse der Konnektivität des Prins-Produktes **105** macht offensichtlich, dass während der Bindungsknüpfung zu einem Zeitpunkt das interne vinyliche Wasserstoffatom formal in einem H-Shift zur sich ausbildenden vinylichen Methylgruppe wandern muss. Um Informationen über die Natur dieses Wasserstofftransfers zu erlangen, wurde das deuterierte Enin **139** synthetisiert.^[66] Die

Umsetzung dieses Substrates unter Standardbedingungen und nachfolgende Analyse des Deuterierungsgrades zeigte, dass eine fast quantitative Wanderung des Deuteriumatoms zur Methylgruppe erfolgt (Schema 21).



Schema 21. Deuteriertes Enin **139** in der hydrierenden Metalla-Prins Cyclisierung (zusammen mit Markus Leutzsch).

Die gesammelten mechanistischen Daten sind im Einklang mit (mindestens) zwei plausiblen Reaktionsverläufen (Schema 22). Zum einen ist der bereits erwähnte schrittweise Prins-artige Angriff des Alkens auf das Carben ein denkbarer Auftakt, zum anderen könnte auch eine klassische [2+2]-Cycloaddition den Anfang darstellen. Die PHIP-NMR-Studien legen nahe, dass die *gem*-Hydrierung der initiale Schritt ist und das reaktive Intermediat bildet (**A** → **B**). Es ist sinnvoll anzunehmen, dass die Elektrophilie des gebildeten Carben-Intermediats **B** durch die Ru–O-Bindung moduliert wird: Silylether sind weniger lewisbasisch als Alkylether, da durch negative Hyperkonjugation die nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs in das antibindende Orbital der Si–C- σ -Bindung delokalisiert werden. Diese Interaktion schwächt die Ru–O-Bindung und erhöht die Elektrophilie am Rutheniumzentrum und dem Carbenkohlenstoff. Im Falle eines Methylethers ist diese Hyperkonjugation schwächer ausgeprägt und das Carben somit weniger elektrophil. Dieser elektronische Unterschied bedingt die unterschiedliche Selektivität der propargylischen *O*-Silyl- und *O*-Alkyl-Enine. Das vergleichsweise elektrophile Rutheniumcarben mit -OSiR₃ Ligand wird unter kinetischer Kontrolle im Sinne eines 5-*exo*-trig-Ringschlusses vom Alken angegriffen (**B** → **C**).^[67] Ein intermediäres primäres Carbokation stabilisiert sich rasch über einen [1,2]-H-Shift, der experimentell durch die Deuteriummarkierung nachgewiesen werden konnte. Das resultierende Intermediat **D** kann den kationischen Katalysator [CpRu]⁺ verlieren, um den Kreislauf zu schließen und das beobachtete Produkt **E** auszubilden. Im Falle des weniger elektrophilen Rutheniumcarbena mit *O*-Alkyl Liganden ist der 6-*exo*-trig Angriff des Alkens thermodynamisch kontrolliert und bildet ein intermediäres sekundäres Carbokation-Intermediat aus (**B** → **K**), welches sich in analoger Weise in das sechsgliedrige Olefin umsetzt (**K** → **J** → **I**). Alternativ zu diesem Vorschlag könnte das Rutheniumcarben auch in einer [2+2]-Cycloaddition unter Ausbildung eines Ruthenacyclobutans (**B** → **F** oder **G**) abreagieren. Eine nachfolgende β -Hydrideliminierung (**F** → **H**) liefert den Rutheniumhydridkomplex, der über eine

reduktive Eliminierung (**H** → **E**) das Produkt ausbilden kann. Es ist nicht möglich, die beiden Mechanismen mittels der experimentellen Daten zu unterscheiden, jedoch gibt es mehrere Plausibilitätsargumente für den schrittweisen Prins-artigen Mechanismus. Um sowohl das Fünfring- als auch das Sechsringprodukt mittels einer [2+2]-Cycloaddition zu erklären, muss das Olefin einmal mit [1,2] und einmal mit [2,1]-Orientierung mit dem Carben reagieren. Im Falle der [2,1]-Orientierung entsteht ein ungünstiges, hochgespanntes Ruthenacyclobutan **G**. (PHIP)-NMR-Studien legten nahe, dass die kationischen Rutheniumcarbenkomplexe einen Acetonitrilliganden besitzen. Es ist daher wenig plausibel, dass der OR-Ligand in einem hypothetischem 18VE Rutheniumcarben-Alken-Komplex einen entscheidenden Einfluss auf die Selektivität der [2+2]-Cycloaddition nimmt, da es in einem solchen Komplex vermutlich keine Ru-OR Interaktion geben kann (Abbildung 21). Dass die Substitution des Sauerstoffs einen Einfluss auf das fünf Bindungen entfernte Reaktionszentrum nehmen kann, ist schwer vorzustellen. Selbst wenn der OR-Ligand den Acetonitrilliganden verdrängen würde, gibt es keine offensichtliche Erklärung für die unterschiedliche Selektivität der [2+2]-Cycloaddition. Ein weiteres Argument, das gegen die [2+2]-Cycloaddition spricht, besteht darin, dass das Ruthenacyclobutan **F** zwei β -Kohlenstoffe mit zu eliminierenden Wasserstoffatomen besitzt. Das Methin-Wasserstoffatom in **F** könnte nur unter starker Verzerrung des Ruthenacyclobutans eine *syn*-Stellung mit dem Rutheniumatom einnehmen.^[68] Die Methylenwasserstoffe sind geometrisch für eine β -Hydrid-Eliminierung zugänglich; dies führt jedoch nicht zur Ausbildung des beobachteten Produktes **E**.

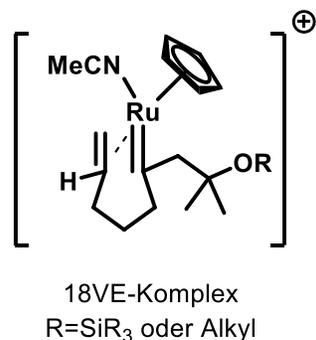
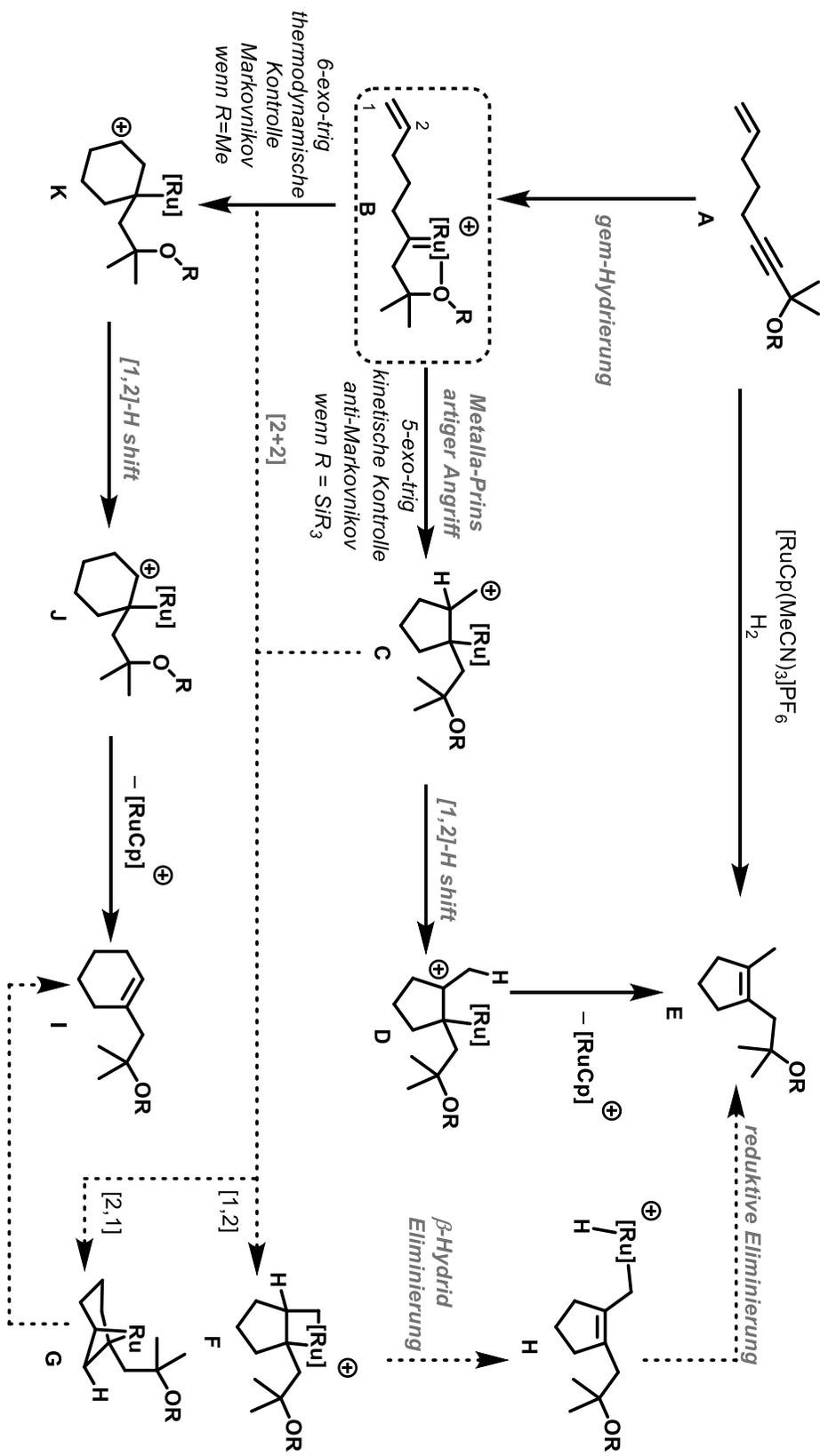


Abbildung 21. Intermediärer Ruthenium-Carben-Alken-Komplex besitzt wahrscheinlich keine Ru-OR Interaktion.

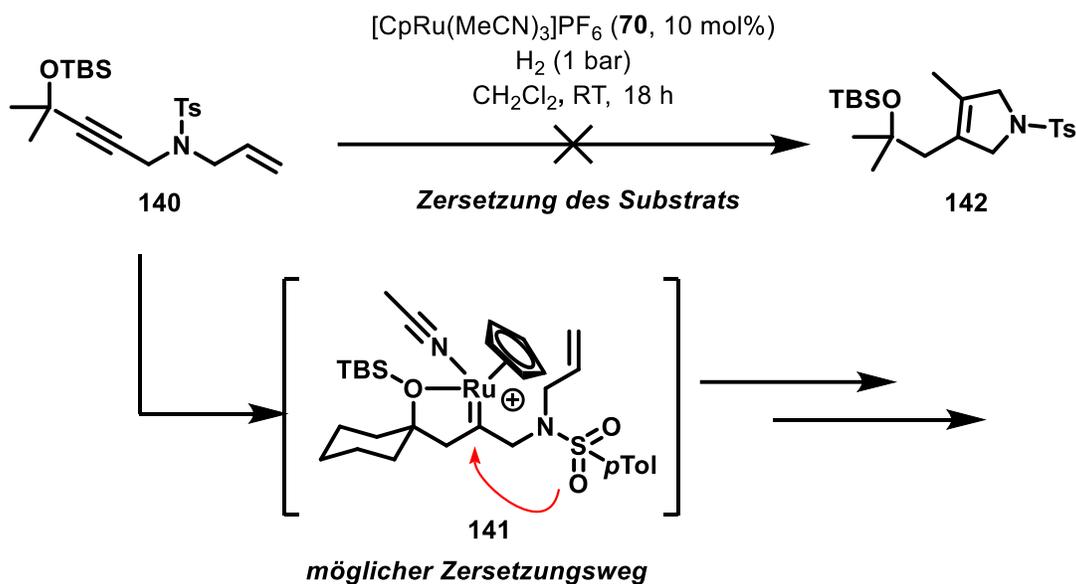
Ein Argument gegen den schrittweisen Metalla-Prins Mechanismus ist die Ausbildung eines ungünstigen, primären Carbokations im Intermediat **C**. Dieser Effekt könnte jedoch durch den schnellen [1,2]-H-Shift zum stabileren, tertiären Carbokation in Intermediat **D** ausbalanciert werden.



Schema 22. Plausible Reaktionspfade für die hydrierende Metalla-Prins Cyclisierung.

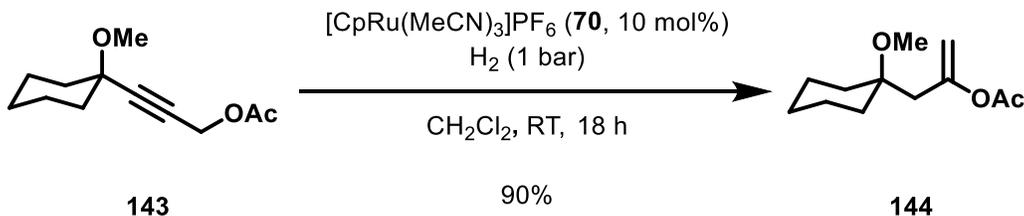
3.1.9 Hydrierende Transposition

Wie bereits in Abschnitt 3.1.7 angedeutet, war es zunächst überraschend, dass Substrate mit polaren, lewisbasischen Funktionalitäten statt in der Metalla-Prins Reaktion unter Zersetzung reagierten, da sehr ähnliche Substrate in anderen katalytischen Anwendungen der *gem*-Hydrierung gute Ergebnisse lieferten.^[59] Das wachsende mechanistische Verständnis der Metalla-Prins Reaktion führte jedoch zu der Vermutung, dass auch polare Funktionalitäten mit dem elektrophilen Carben interagieren könnten, wie es beispielsweise in Schema 23 skizziert ist.



Schema 23. Möglicher Mechanismus der Zersetzung während der Hydrierung von Substrat **140**.

Um eine solche Reaktivität von anderen Folgereaktionen abzukoppeln, wurde das Substrat **143** synthetisiert und unter den Standardreaktionsbedingungen mit $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ als Katalysator eingesetzt. Erfreulicherweise wurde das Produkt **144** in 90% Ausbeute isoliert. Die Struktur des Alkenylacetats zeigt die formale [1,2]-Wanderung der Acetatgruppe. Mechanistische Überlegungen werden in Abschnitt 3.1.10 besprochen.

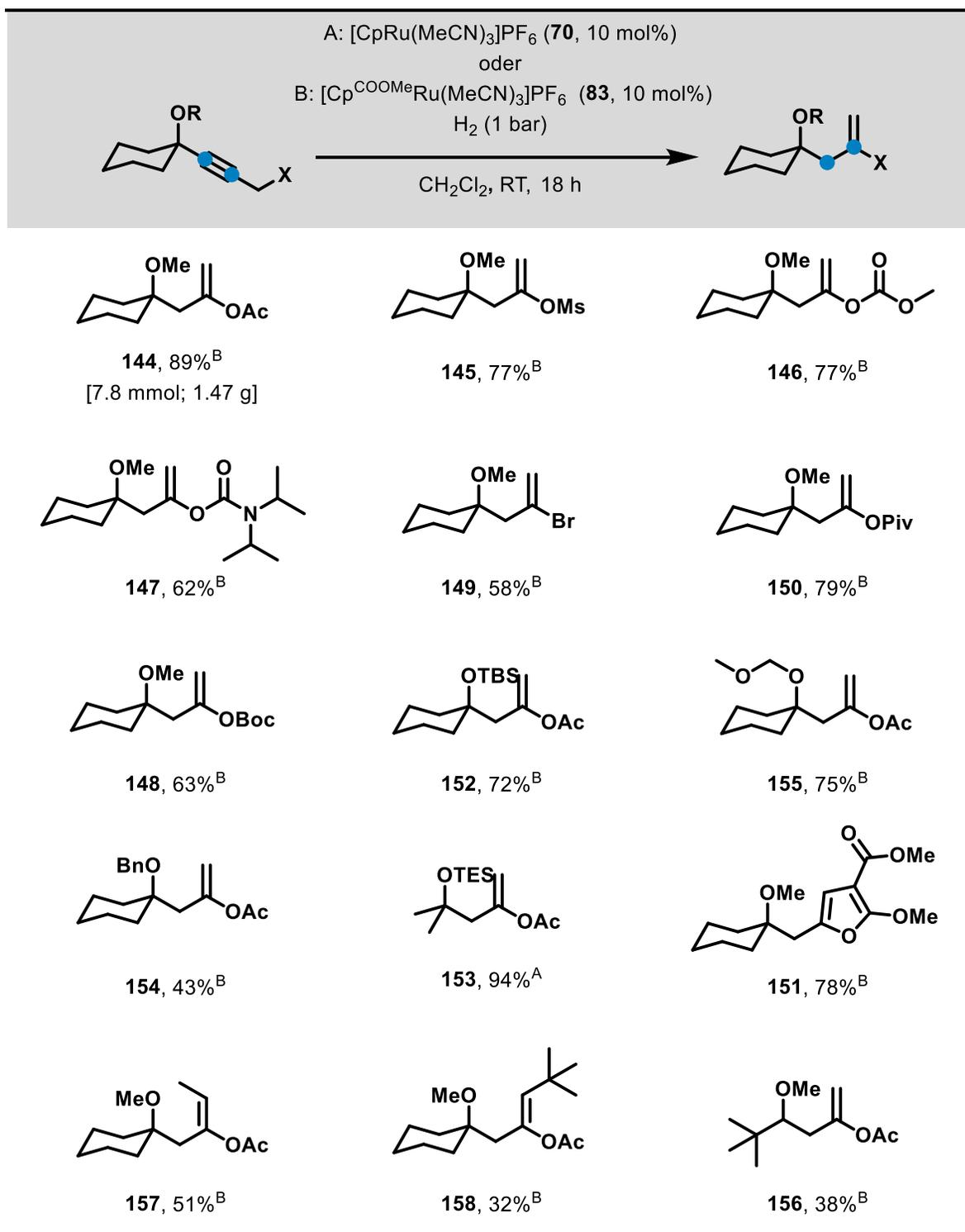


Schema 24. Hydrierung von Substrat **143** unter [1,2]-Transposition der Acetatgruppe.

Da Alkenylacetate und generell Alkenylelektrophile wichtige Intermediate in der organischen Synthesechemie sind,^[69] wurde diese Reaktion näher untersucht (Tabelle 6). Es stellte sich heraus, dass eine Vielzahl von Substraten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen unter den Reaktionsbedingungen eine hydrierende Transposition eingehen. Die Reaktion wurde entweder mit $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ **70** oder mit $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ **83** als Katalysator durchgeführt; letzterer hat den Vorteil, dass die konkurrierende *trans*-Hydrierung der Substrate größtenteils unterdrückt wurde (vgl. Abschnitt 3.1.2 und 3.1.6). Neben Acetat wurden auch Mesylate **145**, Carbonate **146**, *N*- und *O*-Carbamate (**147** und **148**), Bromide **149**, Pivalate **150** und Enine **151** erfolgreich in der hydrierenden Transposition umgesetzt. Die Effizienz dieser Reaktion wurde mit der Umsetzung von Standardsubstrat **143** im Gramm-Maßstab demonstriert. Wie bereits aus früheren Arbeiten bekannt war, lässt sich der propargylische Substituent gegen andere Reste wie Silylgruppen (**152** und **153**), Benzylether **154** und Acetale **155** austauschen. Weiterhin war es möglich, die sekundären propargylischen Substrate, sowohl auf der Seite des Ethers **156** als auch auf der Seite des wandernden Substituenten (**157** und **158**) zu verwenden. Es ist interessant, dass die Produkte **157** und **158** unterschiedliche Stereochemie besitzen. Die genauen Ursachen dafür sind nicht geklärt.

3.1.9 Hydrierende Transposition

Tabelle 6. Anwendungsbereich der hydrierenden Transposition (zusammen mit Stephan Hess).

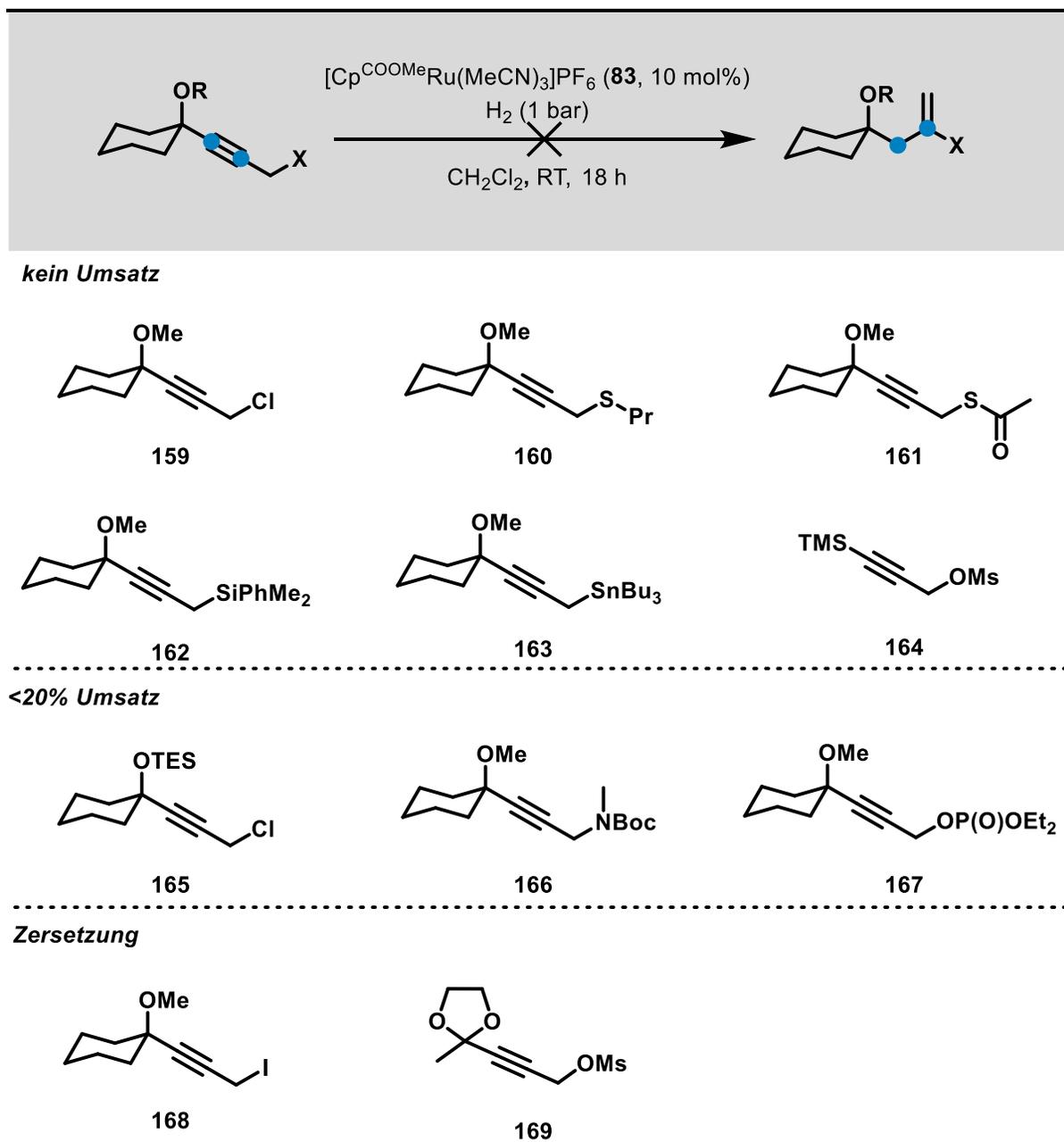


Bedingungen: 0.2 mmol Ansatzgröße, CH₂Cl₂ 0.1 M, 1 bar Wasserstoffatmosphäre mittels Standard-Ballonteknik, Isolierte Ausbeuten in %.

3.1.9 Hydrierende Transposition

Limitierungen der entwickelten Methodik sind in Tabelle 7 gezeigt und umfassen propargyliche Substituenten wie Chloride **159**, Thioether **160**, Thioester **161**, Silane **162** und Stannane **163**. Besonders relevant in diesem Kontext ist, dass das Silan **162** keine Reaktion zeigte. Dies ist in gewisser Weise überraschend, da Sun und Mitarbeiter kürzlich eine sehr ähnliche Reaktivität beschrieben haben,^[46] die über ein ähnliches Intermediat verläuft (vgl. Abschnitt 1.6).

Tabelle 7. Limitierungen der hydrierenden Transposition (zusammen mit Stephan Hess).

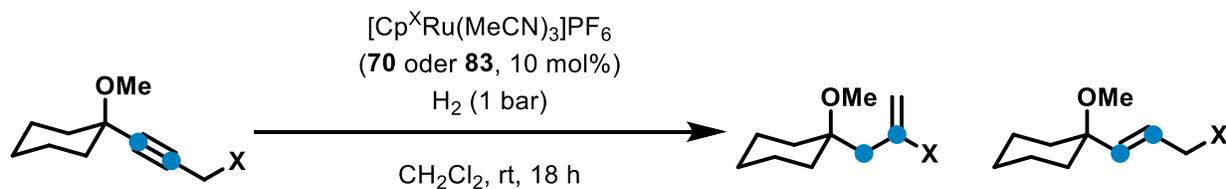


3.1.9 Hydrierende Transposition

Interessant ist auch zu beachten, dass das *O*-Silylpropargylchlorid **165** zwar nicht sauber zum gewünschten Produkt reagierte, jedoch schon signifikante Mengen im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nachgewiesen werden konnten, wohingegen das *O*-Methylpropargylchlorid **159** keinen Umsatz zum gewünschten Produkt zeigte. Dies ist im Einklang mit der Vermutung, dass silylsubstituierte Carbene elektrophiler und dementsprechend reaktiver gegenüber Nukleophilen sind (vgl. Abschnitt **3.1.8**).

Wie bereits erwähnt, ist die *gem*-Hydrierung mechanistisch eng mit der *trans*-Hydrierung verknüpft (vgl. Abschnitt **1.5**). Diese enge Beziehung kann grundsätzliche Konsequenzen für die Selektivität der untersuchten Transformation haben und Produktgemische liefern, die *trans*-hydrierte Verunreinigungen enthalten. Dieses Phänomen wurde vergleichsweise stark bei der hydrierenden Transposition beobachtet. Glücklicherweise lassen sich die Selektivitätsprobleme oftmals beheben, wenn elektronenärmere [Cp^XRu]-Komplexe verwendet werden (vgl. Abschnitt **3.1.2** und **3.1.6**). Dies wurde auch für den vorliegenden Fall studiert, wie in Tabelle **8** für drei exemplarische Substrate zusammengefasst ist.

Tabelle 8. Produktverhältnisse während der Hydrierung von propargylischen Elektrophilen.



| Eintrag | Katalysator | Propargylischer Rest | Transposition: <i>trans</i> -Hydrierung |
|---------|---|--|---|
| 1 | [CpRu(MeCN) ₃]PF ₆ 70 | OC(O)OMe 146 | 90:10 |
| 2 | [Cp ^{COOMe} Ru(MeCN) ₃]PF ₆ 83 | OC(O)OMe 146 | 96:4 |
| 3 | [CpRu(MeCN) ₃]PF ₆ 70 | OC(O) <i>t</i> Bu 150 | 92:8 |
| 4 | [Cp ^{COOMe} Ru(MeCN) ₃]PF ₆ 83 | OC(O) <i>t</i> Bu 150 | 96:4 |
| 5 | [CpRu(MeCN) ₃]PF ₆ 70 | OC(O)N <i>i</i> Pr ₂ 147 | 88:12 |
| 6 | [Cp ^{COOMe} Ru(MeCN) ₃]PF ₆ 83 | OC(O)N <i>i</i> Pr ₂ 147 | 95:5 |

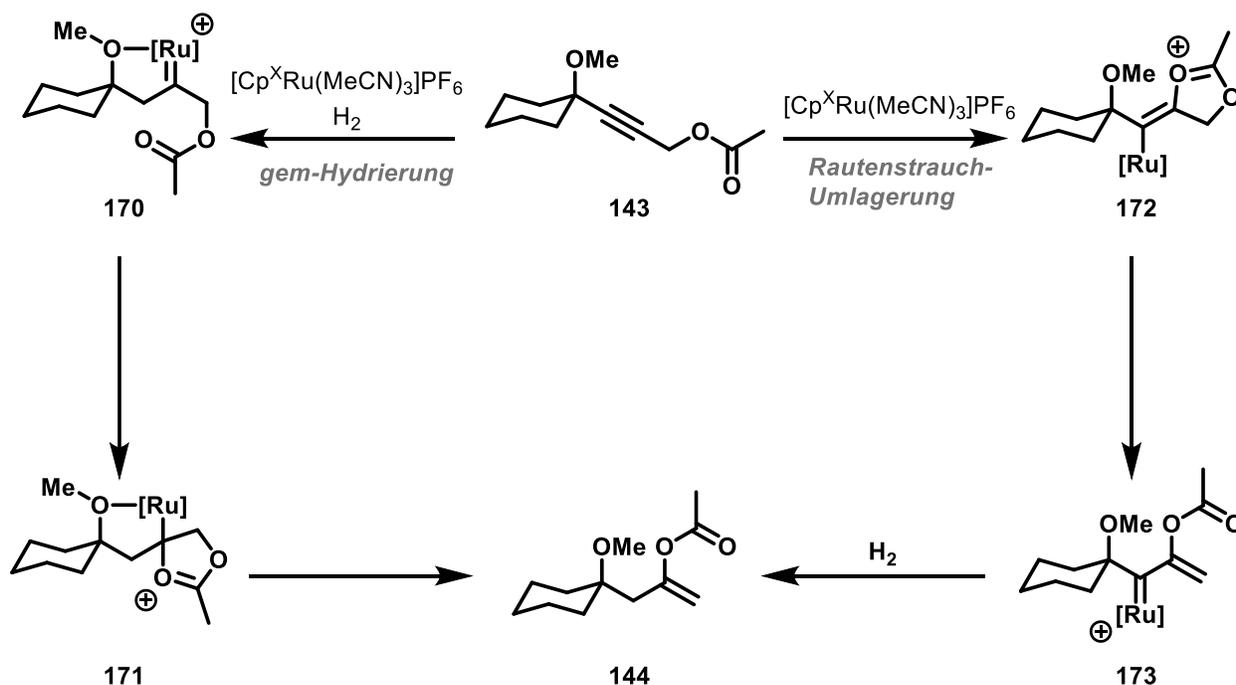
Bedingungen: 0.2 mmol Ansatzgröße, CH₂Cl₂ 0.1 M, 1 bar Wasserstoffatmosphäre mittels Standard-Ballontechnik, Produktverhältnisse mit ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

Die vorgestellten Daten lassen klar erkennen, dass der elektronenreichere Katalysator [CpRu(MeCN)₃]PF₆ in jedem Fall schlechtere Produktselektivitäten lieferte. Typischerweise wurde circa 10% *trans*-hydriertes Nebenprodukt gebildet, das sich nicht nur negativ auf die isolierte Ausbeute

auswirkte, sondern oftmals nicht vollständig über klassische Säulenchromatographie vom Transpositionsprodukt abtrennen ließ. Die Verwendung von $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ als Katalysator konnte die Bildung des *trans*-Alkens signifikant unterdrücken, sodass nur maximal 5% Verunreinigung im Rohprodukt enthalten war. Mit Bezug auf Abschnitt 3.1.2 ist dieser Ligandeffekt nicht überraschend und bestätigt die Erkenntnis, dass elektronenarme $[\text{Cp}^{\text{X}}\text{Ru}]$ -Komplexe die *gem*-Hydrierung bevorzugen.

3.1.10 Mechanistische Experimente

Der mechanistische Verlauf der hydrierenden Transposition verdient genauere Untersuchung, da potentiell zwei Reaktionspfade plausibel sind (Schema 25). *Gem*-Hydrierung des Propargylacetats liefert den intermediären Carbenkomplex (143 \rightarrow 170), der nukleophil vom Carbonyl-Sauerstoff angegriffen wird und ein cyclisches Intermediat bildet (170 \rightarrow 171). Die anschließende, formal E2-artige Eliminierung des kationischen $[\text{Cp}^{\text{X}}\text{Ru}]^+$ Fragments schließt den Katalysecyclus und gibt das Produkt 144 frei. Alternativ sind propargylische Acetate jedoch auch dazu befähigt, in einer als Rautenstrauch-Umlagerung bezeichneten Reaktion unter π -Säure-Aktivierung ein Vinylcarben auszubilden (143 \rightarrow 172 \rightarrow 173).^[70] Das resultierende Vinylcarben könnte dann anschließend hydrogenolytisch in das Produkt überführt werden (173 \rightarrow 144).^[61]



Schema 25. Plausible Mechanismen für die hydrierende Transposition.

3.1.10 Mechanistische Experimente

Eine exzellente analytische Methode, um die beiden mechanistischen Vorschläge voneinander zu unterscheiden, ist einmal mehr die PHIP-NMR-Spektroskopie. In diesem konkreten Fall ist es sinnvoll, keine Modellssubstrate, sondern direkt die katalytischen Reaktionen zu untersuchen. Abbildung 22 zeigt die aufgenommenen OPSY- ^1H -NMR-Spektren von vier unterschiedlichen Substraten.

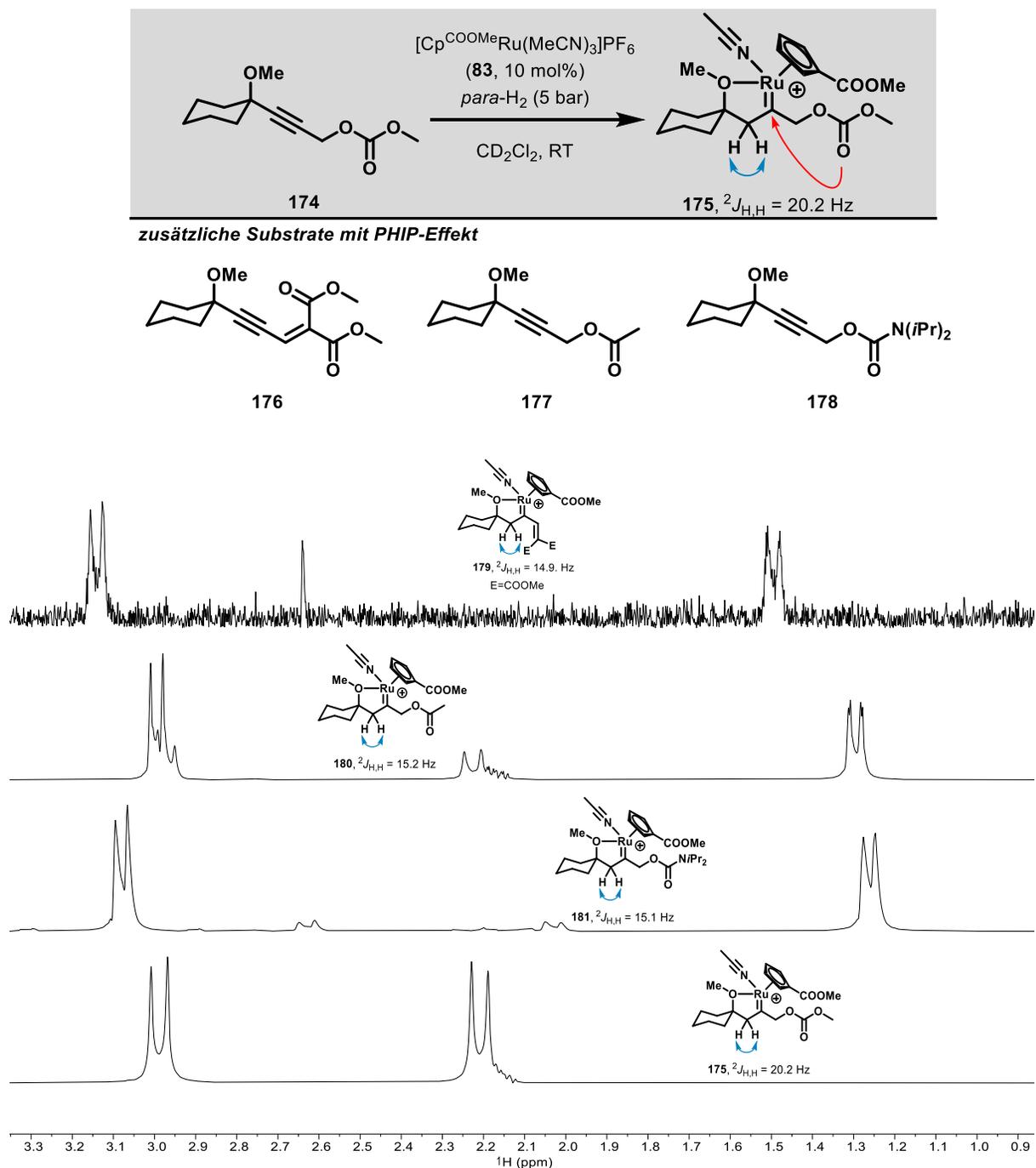


Abbildung 22. ^1H -OPSY-NMR-Spektren der Hydrierung von Substraten 174, 176, 177 und 178 mit Katalysator 83 (zusammen mit Markus Leutzsch).

Alle in dieser Studie untersuchten Substrate zeigen die charakteristischen spektralen Eigenschaften für Rutheniumcarbene (**175**, **179-181**), die über eine *gem*-Hydrierung entstanden sind. Im Lichte dieser Daten ist es wahrscheinlich, dass der Auftaktschritt der hydrierenden Transposition tatsächlich eine *gem*-Hydrierung und nicht eine Rautenstrauch-Umlagerung ist.

3.1.11 Fazit

Es wurde gezeigt, dass vergleichsweise elektronenarme $[\text{Cp}^{\text{X}}\text{Ru}]$ -Komplexe die *gem*-Hydrierung von Alkinen sowohl kinetisch als auch thermodynamisch favorisieren und störende Nebenreaktionen in katalytischen Anwendungen unterdrücken können. Diese Erkenntnisse wurden hauptsächlich über detaillierte PHIP-NMR-Studien gewonnen. Des Weiteren wurden zwei neue Reaktivitäten der über *gem*-Hydrierung entstandenen Carbenkomplexe entdeckt, die nur mit kationischen $[\text{Cp}^{\text{X}}\text{Ru}]$ -Komplexen ablaufen. Das synthetische Potential der hydrierenden Metalla-Prins Reaktion und der hydrierenden Transposition wurde studiert und mechanistische Studien lieferten ein gutes Verständnis der involvierten Zwischenstufen.

3.2 *gem*-Hydrierung mit $[(\text{NHC})\text{RuCl}_2]$ -Systemen

3.2.1 Einleitung

Ohne jeden Zweifel sind die berühmtesten Metallcarbenkomplexe solche Spezies, die die Olefinmetathese katalysieren. Diese Transformation hat mit der Einführung von hochaktiven und verträglichen Katalysatoren in den 1990er Jahren die Praxis und Logik der organischen Synthese revolutioniert.^[71] Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Metallkomplexe, die diese Reaktion vermitteln, die mit Abstand wichtigsten Systeme sind jedoch unstrittig die sogenannten Grubbs-Carbene der Zusammensetzung $[\text{L}_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}]$, wobei L einen Phosphinliganden oder einen NHC-Liganden repräsentiert. Derartige Komplexe sind luft- und feuchtigkeitsstabil, besitzen eine gute Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und bestechen vor allem durch ihren enorm breiten Anwendungsbereich. Traditionell werden Grubbs-Carbene durch Zersetzung einer Diazoverbindung an geeigneten Rutheniumkomplexen hergestellt. Dieses Verfahren hat jedoch erhebliche Nachteile aufgrund der explosiven und toxischen Natur dieser Reagenzien.^[72] Die Popularität der Olefinmetathese in allen Bereichen der organischen Chemie hat zwar zu neuen, sichereren Wegen für die Herstellung von Grubbs-Carbenen geführt,^[44c, 70, 73] doch auch diese Verfahren besitzen Limitierungen hinsichtlich der Atomökonomie und Effizienz. Die *gem*-Hydrierung ist eine auf dem

Papier attraktive Lösung für diese Probleme, da sie zu 100% atomökonomisch ist und Alkine vergleichsweise gut zugängliche Basischemikalien sind. Im Zuge dieser Arbeit sollte deswegen untersucht werden, ob und inwieweit die *gem*-Hydrierung von Alkinen in der Lage ist, einen neuartigen Zugang zu Grubbs-artigen Carbenen zu liefern. Gleichzeitig ist dieser Vorstoß konzeptionell von großer Wichtigkeit; das Identifizieren eines weiteren Systems, das zur *gem*-Hydrierung von Alkinen befähigt ist, würde beweisen, dass diese unorthodoxe Reaktivität keine Singularität ist.

In Analogie zu dem [Cp^XRu]-basierten Katalysatorsystem wurde angenommen, dass potentielle Metallkomplexe in der Lage sein müssen, bis zu drei freie Koordinationsstellen unter katalytischen Bedingungen freizusetzen, um ein Alkin und ein Wasserstoffmolekül zu ligieren. Ein weiteres qualitatives Kriterium ist, dass das Metallzentrum ausreichend carbophil sein sollte, um das koordinierte Alkin zu aktivieren, zur gleichen Zeit aber auch noch über genügend Elektronendichte verfügt, um den molekularen Wasserstoff zu aktivieren. Ein Metallfragment, das die Anforderungen erfüllt, ist möglicherweise [(NHC)RuCl₂], da hier freie Orbitale für die π-Säure Aktivierung zur Verfügung stehen, jedoch auch ausreichend Elektronendichte über starke σ- und π-Donoren geliefert wird. Eine Quelle für dieses Fragment sind die literaturbekannten [(NHC)(η⁶-cymol)RuCl₂]-Komplexe, die über thermische oder photochemische Aktivierung den *p*-Cymol Liganden abspalten.^[73c, 74]

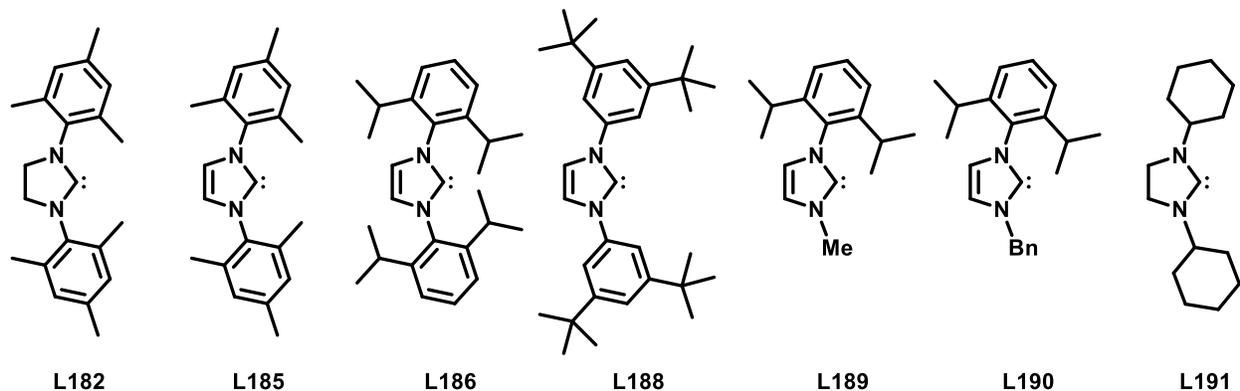
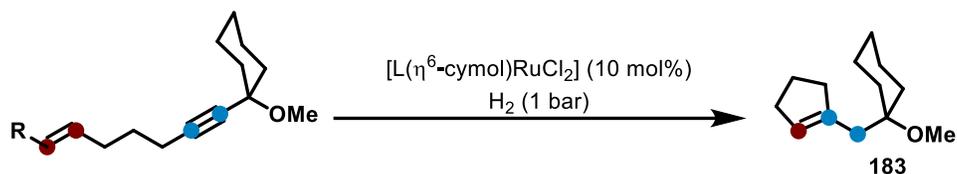
Grundsätzlich ist die Suche nach neuen Katalysatoren für die *gem*-Hydrierung durch die mögliche Instabilität der resultierenden Carbenkomplexe erschwert. Es ist nur schwer vorhersagbar, ob der gewünschte Carbenkomplex für eine Isolierung ausreichend stabil ist. Um diese Unsicherheit zu umgehen, kann es sinnvoll sein, das Carben in einer carbentypischen Folgereaktion abzufangen, das am wahrscheinlichsten durch intramolekulare Reaktionen erreicht wird. Es ist jedoch wichtig zu betonen, dass auch die carbentypischen Folgereaktionen ein falsch negatives Ergebnis verursachen können, da nicht vorhergesagt werden kann, wie ein Carben mit einer Carbenfalle reagiert. Als konkretes Beispiel sei auf die von der Fürstner Gruppe entwickelte hydrierende Metathese mit [Cp*⁺RuCl]₄ hingewiesen, in dem ein formales Fischer-Carben *nicht* wie erwartet in einer Cyclopropanierung reagiert (vgl. Abschnitt 3.1.3 und 3.1.6).

3.2.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Den oben genannten Bedingungen entsprechend wurden verschiedene Substrate mit einer Reihe an $[(\text{NHC})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ -Komplexen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen umgesetzt (Tabelle 9). Da Grubbs-Carbene exzellente Katalysatoren für die Olefinmetathese sind, wurde ein Alken als Carbenfalle installiert. Ein erstes positives Resultat wurde mit $[(\text{H}_2\text{IMes})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **182** als Katalysator und dem Enin **107** mit terminalem Alken unter photochemischer Aktivierung erzielt (Eintrag 1). Diese spezifischen Bedingungen wurden gewählt, da die Fogg Gruppe in einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtete, dass der Komplex **182** bereits mit schwachem UV-A Licht aktiviert werden kann.^[75] Das gewünschte Produkt **183** aus der hydrierenden Metathese konnte im Roh-¹H-NMR-Spektrum (8% NMR Ausbeute) identifiziert werden. Das entstandene Reaktionsgemisch war jedoch äußerst komplex und eine Isolierung des Produktes **183** in Reinform nicht möglich. Trotz dessen war dies der prinzipielle Beweis, dass die gewünschte *gem*-Hydrierungsreaktivität auch von Ruthenium-NHC-Komplexen vermittelt wird. Weitere Optimierungsversuche zeigten, dass NHC-Liganden mit ungesättigtem Rückgrat (Eintrag 2) in Toluol (Eintrag 3) die Ausbeute an **183** erhöhten. Wenn das Enin **184** mit einem methylverkappten Alken anstelle eines terminalen Alkens eingesetzt wurde, erhöhte sich die Ausbeute erneut signifikant (Eintrag 4). Zuletzt konnte durch Variation des NHC-Liganden von IMes zum sterisch anspruchsvolleren IPr-Liganden^[76] eine weitere Erhöhung der Ausbeute erzielt werden (Eintrag 5). Das Produkt wurde unter diesen Bedingungen in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Von großem konzeptionellem Interesse ist, dass die hydrierende Metathese ein völlig anderes Verhalten zeigt, wenn der Katalysator nicht photochemisch, sondern thermisch aktiviert wird. Sowohl bei 60 °C (Eintrag 6) als auch bei 110 °C (Eintrag 7) wurde das gewünschte Produkt nur in Spuren erhalten. Dies ist überraschend, da in der Literatur zahlreiche Reaktionen mit $[(\text{NHC})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ Komplexen unter thermischer Aktivierung katalysiert werden.^[74b] Auch in diesem Labor durchgeführte Kontrollreaktionen zeigten, dass sowohl $[(\text{IMes})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **185** als auch $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186** bei bereits 60°C den *p*-Cymol Liganden abspalten. Weitere Ligandenmodifikationen zeigten, dass sterisch anspruchsvollere (Eintrag 8) oder weniger anspruchsvolle (Eintrag 9, 10) Liganden sich nicht positiv auswirkten. Wenn Alkylsubstituenten anstelle von Arylsubstituenten am Stickstoffatom des NHC-Gerüsts installiert werden, kommt die hydrierende Metathese ebenso zum Erliegen (Eintrag 11). Zusätzlich ist auch der analoge Phosphinkomplex $[(\text{PCy}_3)(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **187** katalytisch nicht kompetent.

3.2.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Tabelle 9. Reaktionsoptimierung der hydrierenden Metathese (zusammen mit Raphael Zachmann).



| Eintrag | R | Ligand | LM | T [°C] | hν | [%] |
|---------|---------------|---------------------------------|---------|--------|--------|-------------|
| 1 | H 107 | H ₂ IMes L182 | 1,2-DCE | ~50 | UV-A | 8 (n.d.) |
| 2 | H 107 | IMes L185 | 1,2-DCE | ~50 | UV-A | 25 (n.d.) |
| 3 | H 107 | IMes L185 | Toluol | ~50 | UV-A | 66 (56) |
| 4 | Me 184 | IMes L185 | Toluol | ~50 | UV-A | 85 (79) |
| 5 | Me 184 | IPr L186 | Toluol | ~50 | UV-A | quant. (95) |
| 6 | Me 184 | IPr L186 | Toluol | 60 | dunkel | Spuren |
| 7 | Me 184 | IPr L186 | Toluol | 110 | dunkel | Spuren |
| 8 | Me 184 | L188 | Toluol | ~50 | UV-A | Spuren |
| 9 | Me 184 | L189 | Toluol | ~50 | UV-A | Spuren |
| 10 | Me 184 | L190 | Toluol | ~50 | UV-A | Spuren |
| 11 | Me 184 | L191 | Toluol | ~50 | UV-A | Spuren |
| 12 | Me 184 | PCy ₃ | Toluol | ~50 | UV-A | Spuren |

Bedingungen: 0.2 mmol Ansatzgröße, Lösemittel 0.1 M, konstante UV-A Bestrahlung, 1 bar Wasserstoffatmosphäre mittels Standard-Ballontechnik, Isolierte Ausbeuten in %.

Abschließend ist festzuhalten, dass nur $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186** unter UV-A Aktivierung in Toluol ein geeignetes Katalysatorsystem für die gewünschte Reaktivität darstellt. Potentielle Gründe, warum die Reaktion konstante UV-A Strahlung benötigt und nicht mit thermischer Aktivierung abläuft, werden in Abschnitt 3.2.7 diskutiert. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Interpretation der hier

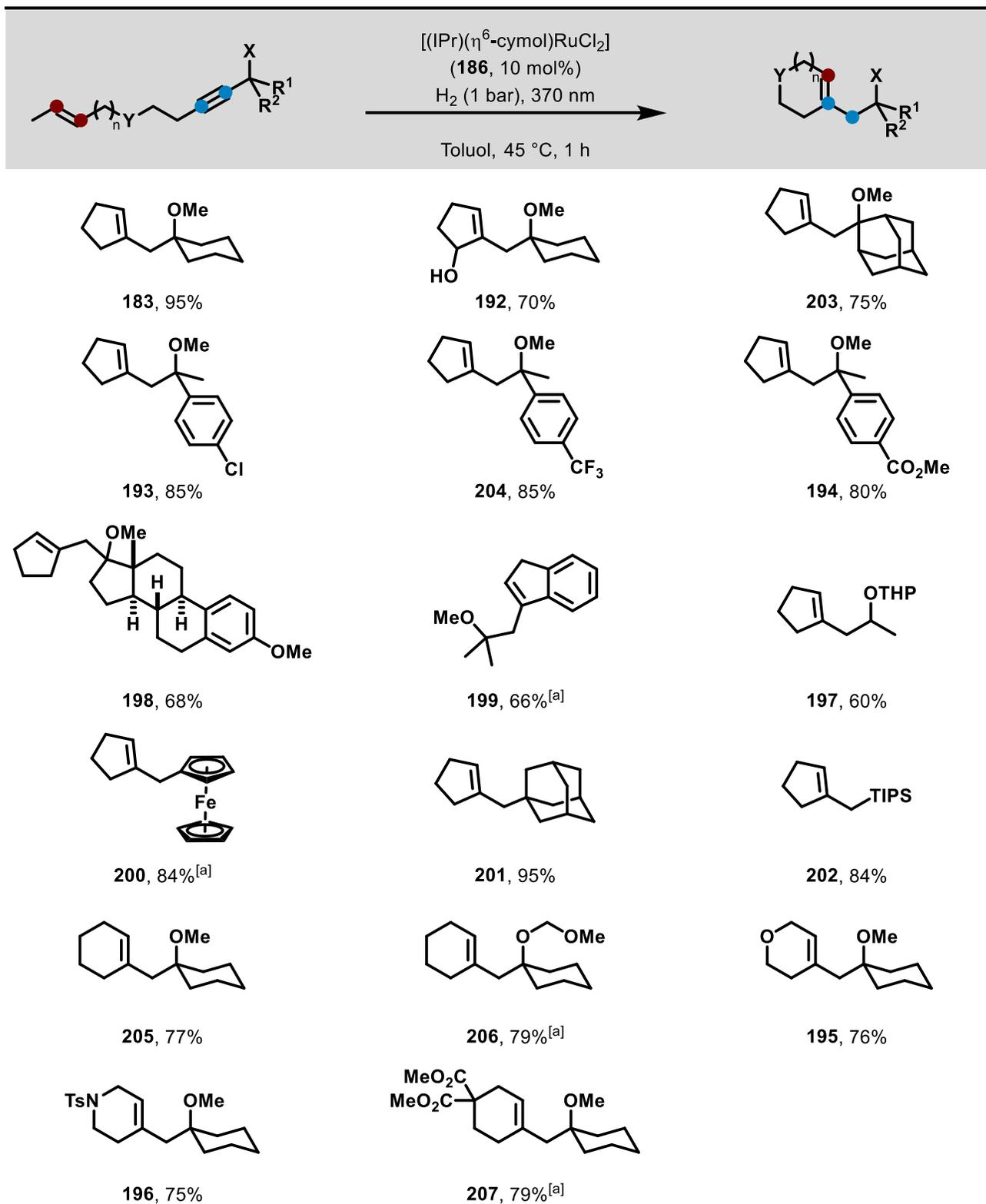
vorgestellten Ergebnisse in Hinblick auf bestimmte Ligandeneffekte nur mit äußerster Vorsicht getroffen werden sollten: Die hydrierende Metathese von Eninen besteht aus zwei separaten Prozessen, der *gem*-Hydrierung und der anschließenden Metathese. Die Ausbeute an Produkt **183** ist deswegen nur eine Kombination aus der Fähigkeit des jeweiligen Komplexes, beide Teilschritte zu vermitteln und ein guter Katalysator zeichnet sich dadurch aus, dass beide Prozesse effizient ablaufen.

3.2.3 Anwendungsbereich der hydrierenden Metathese

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen wurde eine Anwendbarkeitsstudie durchgeführt, die in Tabelle **10** zusammengefasst ist. Das Katalysatorsystem war tolerant gegenüber funktionellen Gruppen wie Hydroxygruppen **192**, Arylchloriden **193**, Arylestern **194**, Allylethern **195** und *N*-Tosylsulfonamiden **196** und ist in der Lage, fünf- und sechsgliedrige Ringe zu bilden. Auch sekundäre propargylische Substrate (Produkt **197**) und elektronenreiche aromatische Systeme (Produkte **198**, **199**) sind kompatibel. Dies ist ein entscheidender Unterschied zum aus der Fürstner Gruppe stammenden [Cp**RuCl*]₄-System, das kaum aromatische Substrate toleriert.^[59] Weiterhin ist bemerkenswert, dass auch nicht-propargylische Alkine die gewünschten Produkte (**200-202**) in hohen Ausbeute liefern. Diese Substrate besitzen alle eine sterisch anspruchsvolle Gruppe (Ferrocenyl, Adamantyl oder Triisopropylsilyl) auf der einen Seite des Alkins, die die *gem*-Hydrierung regioselektiv zum distalen Kohlenstoff dirigiert. Im Fall des Triisopropylsilyl-substituierten Alkins ist auch eine elektronische Dirigierung durch den β-Silyleffekt denkbar. Die erfolgreiche Umsetzung dieser Substrate zeigt, dass die *gem*-Hydrierung nicht limitiert auf propargylische Systeme ist, sondern diese Reaktivität grundsätzlich mit anderen Hydrierreaktivitäten konkurrieren kann.

3.2.3 Anwendungsbereich der hydrierenden Metathese

Tabelle 10. Anwendungsbereich der hydrierenden Metathese (zusammen mit Raphael Zachmann).

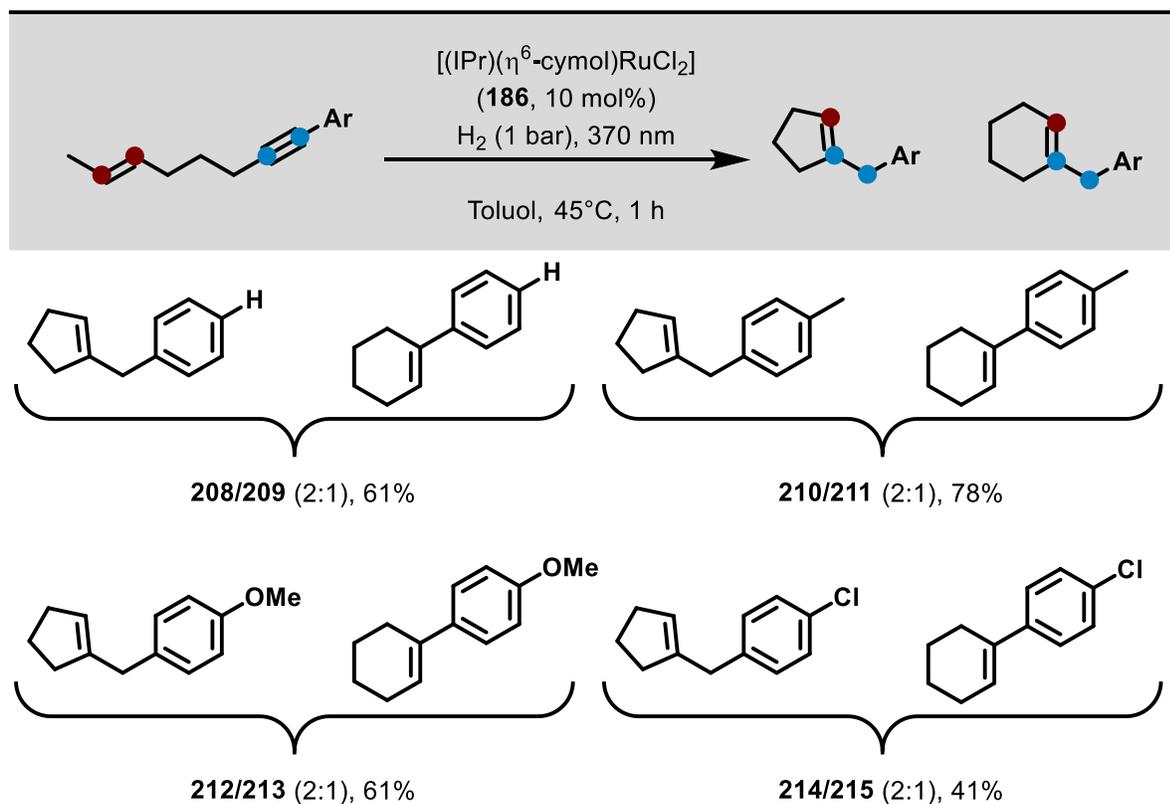


Bedingungen: 0.2 mmol Ansatzgröße, Toluol 0.1 M, konstante UV-A Bestrahlung, 1 bar Wasserstoffatmosphäre mittels Standard-Ballonteknik, Isolierte Ausbeuten in %. ^[a] 20 mol% **186**.

3.2.3 Anwendungsbereich der hydrierenden Metathese

Wenn ein nicht-propargylisches Enin aufgrund unzureichender sterischer Hinderung zwei für die *gem*-Hydrierung sterisch zugängliche Kohlenstoffatome besitzt, wurde dies auch in den isolierten Produkten sichtbar. Die von substituierten Phenylacetylenen abgeleiteten Substrate in Tabelle 11 wurden den Standardreaktionsbedingungen ausgesetzt und lieferten allesamt 2:1 Gemische aus den fünf- und sechsgliedrigen Ringen der hydrierenden Metathese. Das Verhältnis der beiden Isomere wurde nicht maßgeblich durch elektronische Effekte am Arylring beeinflusst, was darauf hin deutet, dass sterische Effekte für die Regioselektivität der *gem*-Hydrierung verantwortlich sind. Es sollte jedoch nicht vergessen werden, dass der Ringschluss eines Fünfrings kinetisch bevorzugt ist und somit auch das Verhältnis zugunsten des Fünfring-Produktes verschoben werden kann, was eine abschließende Beurteilung schwierig macht.

Tabelle 11. Hydrierende Metathese mit nicht-propargylischen Alkinen (zusammen mit Raphael Zachmann).

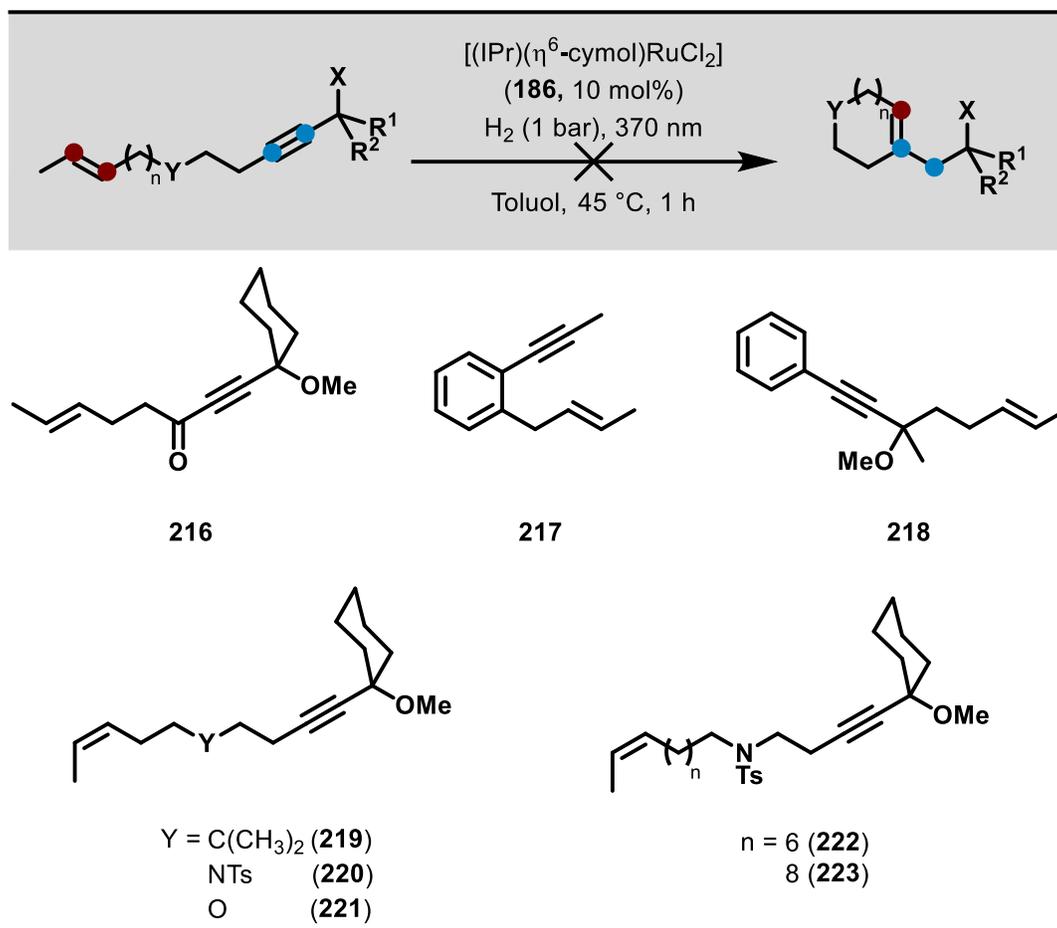


Bedingungen: 0.2 mmol Ansatzgröße, Toluol 0.1 M, konstante UV-A Bestrahlung, 1 bar Wasserstoffatmosphäre mittels Standard-Ballonteknik, Isolierte Ausbeuten in %, Ausbeute der Produkte **214/215** mit ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt.

3.2.3 Anwendungsbereich der hydrierenden Metathese

Limitierungen der Methode sind Substrate, die Ketone **216** oder andere Aktivierungsmuster (**217** und **218**) enthalten. Substrate, die Siebenringe (**219**, **220**, **221**) oder 12- und 14-gliedrige Makrocyclen (**222**, **223**) bilden würden, sind nicht in Reichweite des aktuellen Katalysatorsystems (Tabelle 12).

Tabelle 12. Limitierungen der hydrierenden Metathese (zusammen mit Raphael Zachmann).

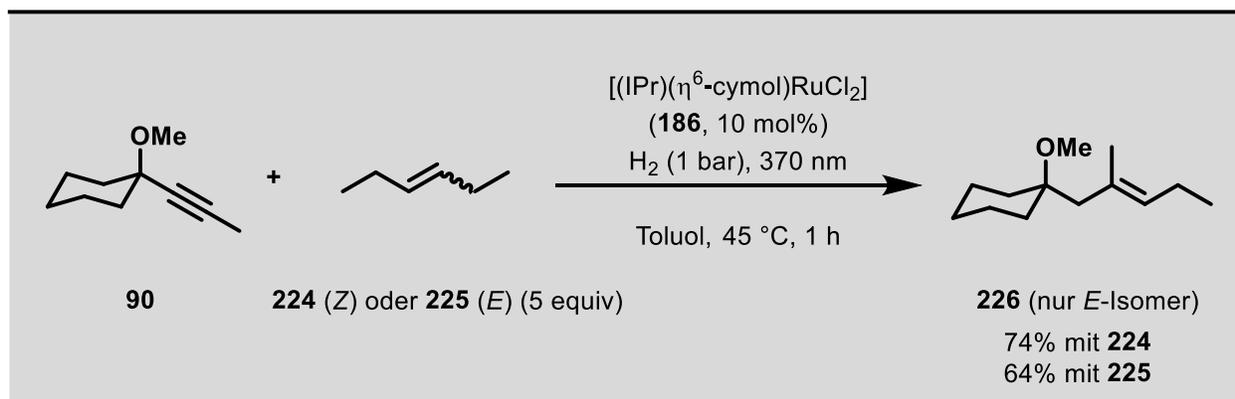


In den Fällen, in denen größere Ringe gebildet werden sollten, wurde anstelle des gewünschten Produktes *trans*-Hydrierung des Enins beobachtet. Zusätzlich wurde bei längerer Reaktionszeit auch die Hydrierung des Alkens zum Alkan festgestellt. Es ist unstrittig, dass in Substraten wie **219** – **223** die *gem*-Hydrierung des Alkintails abläuft, da die entsprechenden Sechsring-Produkte (**195** und **196**) mit ähnlicher Struktur gebildet werden konnten; es ist dementsprechend davon auszugehen, dass die langsame Reaktion des gebildeten Carbens mit dem Alkenteil die Reaktion zum Scheitern bringt. Analog zu dem $[\text{Cp}^X\text{Ru}]$ -System scheint auch in diesem Fall die *trans*-Hydrierung des Alkins kompetitiv zu werden, wenn der Ringschluss kinetisch gehemmt ist.

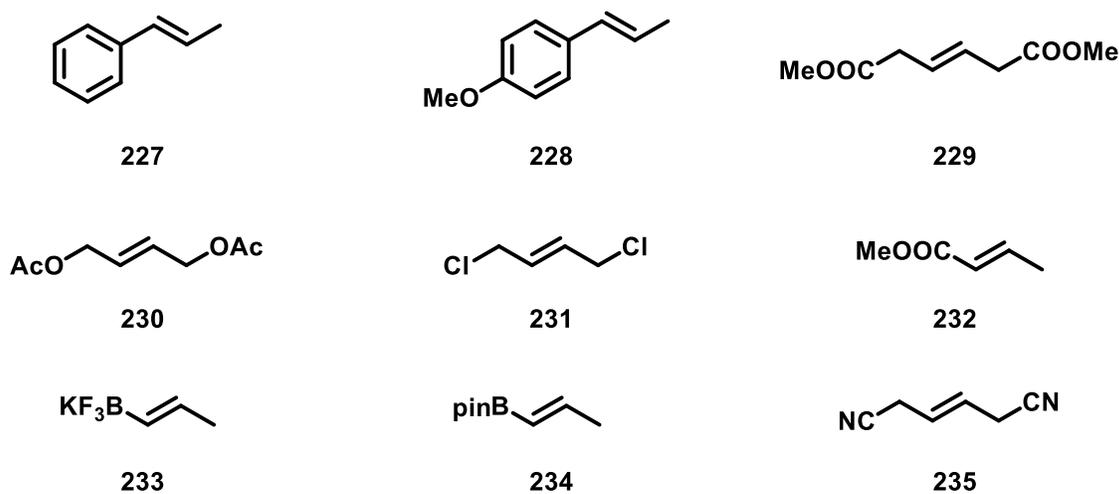
3.2.3 Anwendungsbereich der hydrierenden Metathese

Als weitere katalytische Applikation des neuentwickelten [(IPr)RuCl₂]-Systems wurde erstmalig eine hydrierende Kreuzmetathese erfolgreich entwickelt (Tabelle 13). Alkin **90** konnte mit einem Überschuss an 3-Hexen (**224/225**) zu Produkt **226** in guter Ausbeute umgesetzt werden.

Tabelle 13. Beispiel einer intermolekularen hydrierenden Metathese und nicht erfolgreiche Kupplungspartner.



nicht erfolgreiche Kupplungspartner

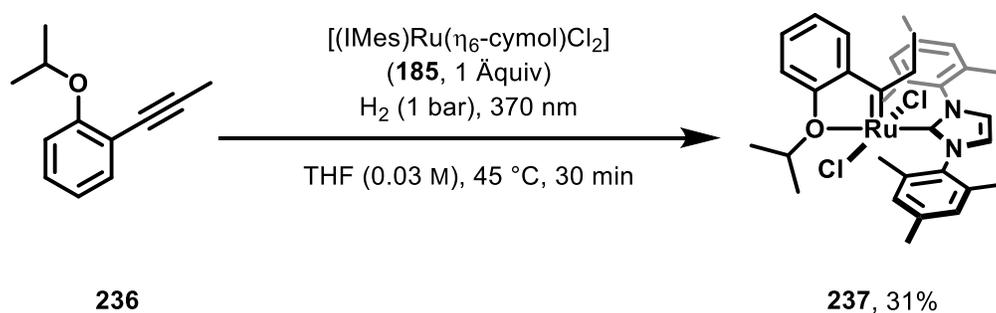


Bedingungen: 0.2 mmol Ansatzgröße, Toluol 0.1 M, konstante UV-A Bestrahlung, 1 bar Wasserstoffatmosphäre mittels Standard-Ballonteknik, Isolierte Ausbeuten in %.

Interessanterweise wurde beobachtet, dass die Reaktion stereokonvergent ist: Sowohl *trans*-3-Hexen **225** als auch *cis*-3-Hexen **224** lieferten das Produkt **226** als *trans*-konfiguriertes Alken. Allerdings musste festgestellt werden, dass die Kreuzmetathese praktisch keinen Anwendungsbereich hat, da alle weiteren verwendeten Kupplungspartner (**227-235**) nicht die gewünschten Produkte lieferten.

3.2.4 Isolierung und Charakterisierung eines Hoveyda-Grubbs-artigen Carbenkomplexes

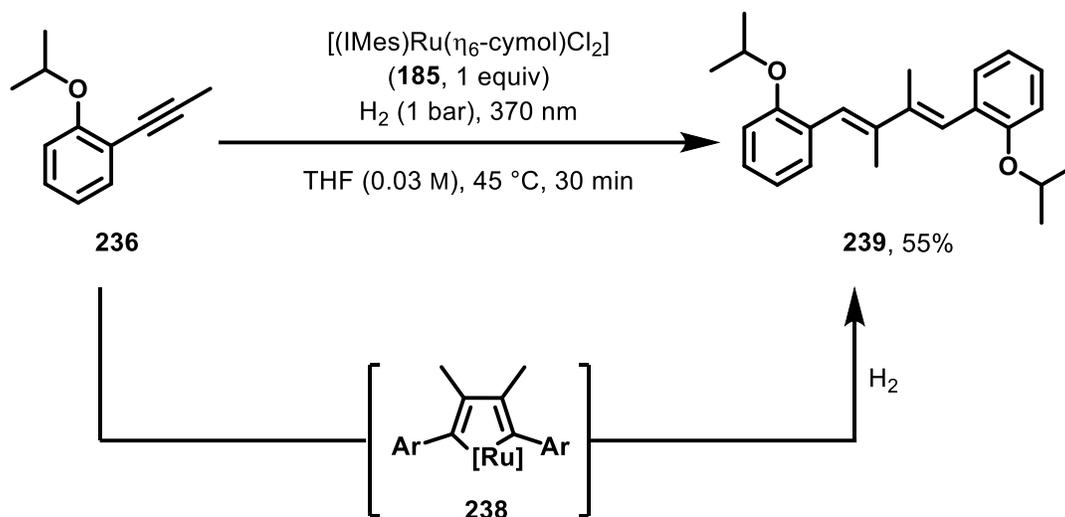
Bisher wurde demonstriert, dass es in der Tat möglich ist, auch Grubbs-artige Carbene über die *gem*-Hydrierung *in situ* zu generieren und in katalytischen Prozessen zu nutzen. Somit konnten einige Limitierungen der hydrierenden Metathese mit dem $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ -System adressiert werden. Als nächste Entwicklung des $[(\text{IPr})\text{RuCl}_2]$ -Systems war es von Interesse, die präparative Herstellung von Grubbs-Carbenen zu untersuchen. Die Isolierung von Carbenkomplexen mit dem $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -System ist zwar möglich, jedoch sind die isolierten Spezies nicht-metatheseaktive Fischer-Carbene und können daher nicht als Präkatalysatoren für die Olefinmetathese genutzt werden. Ein aus der *gem*-Hydrierung am 12VE-Fragment $[(\text{IPr})\text{RuCl}_2]$ resultierendes Carben würde formal ein möglicherweise instabiles 14VE-Intermediat ergeben. Es erschien daher sinnvoll, eine weitere stabilisierende Gruppe am Alkin zu installieren, um einen stabilen 16VE-Carbenkomplex zu generieren. Inspiriert von dem klassischen Hoveyda-Grubbs II Präkatalysator, wurde das Alkin **236** mit einer Isopropoxygruppe synthetisiert. Die Umsetzung dieses Substrates mit $[(\text{IMes})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **185** unter leicht abgewandelten Reaktionsbedingungen lieferte in der Tat einen dunkelgrünen Feststoff, dessen NMR-spektroskopischen Daten die gezeigte Struktur unterstützten (Schema 26). Die analoge Reaktion mit dem in der Katalyse erfolgreichereren $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186** lieferte nicht den gewünschten Carbenkomplex.



Schema 26. Isolierung des Rutheniumcarbenkomplexes **237**.

Trotz großer Anstrengungen war es leider nicht möglich, die moderate Ausbeute von 31% zu erhöhen. Eine konkurrierende oxidative Cyclisierung des Alkins **236**, vermutlich über einen intermediären Metallacyclus **238**, lieferte das Dien **239** in 55% Ausbeute und störte somit die gewünschte Reaktion (Schema 27).

3.2.4 Isolierung und Charakterisierung eines Hoveyda-Grubbs-artigen Carbenkomplexes



Schema 27. Konkurrierende oxidative Cyclisierung des Alkins **236** zu Dien **239**.

Die weitere Strukturaufklärung mittels kristallographischer Beugungsexperimente wurde zunächst durch den wachsartigen Charakter der Verbindung **237** erschwert. Nach zahlreichen Kristallisationsexperimenten wurde herausgefunden, dass der Komplex **237** aus einer gesättigten Methylenchlorid/Pentan (1:1, v/v) Lösung durch konstantes Evaporieren im Argonstrom in nadelförmigen Kristallen guter Qualität kristallisierte. Die gewonnenen Daten des Beugungsexperimentes sind konsistent mit den NMR-spektroskopischen Daten und bestätigen die postulierte Struktur eines Hoveyda-Grubbs-artigen Carbenkomplexes (Abbildung **23**).

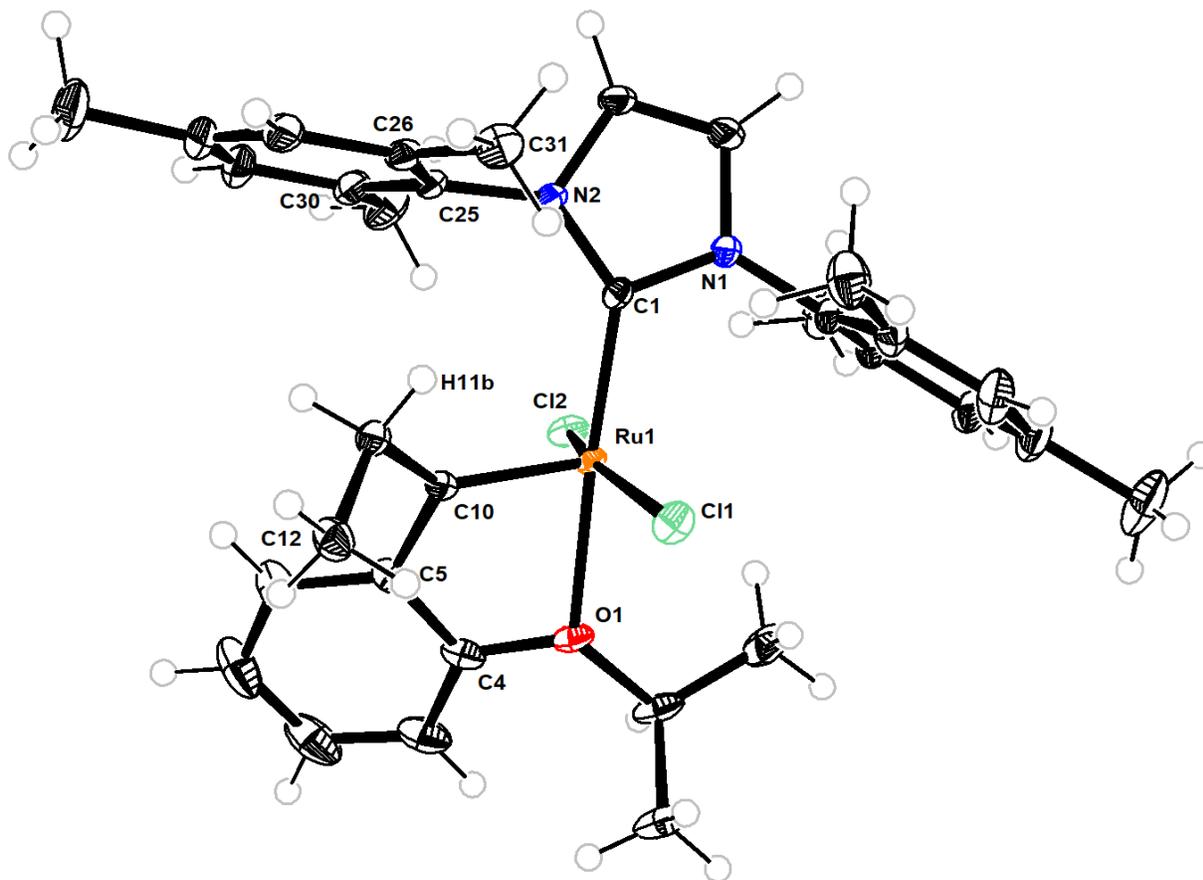


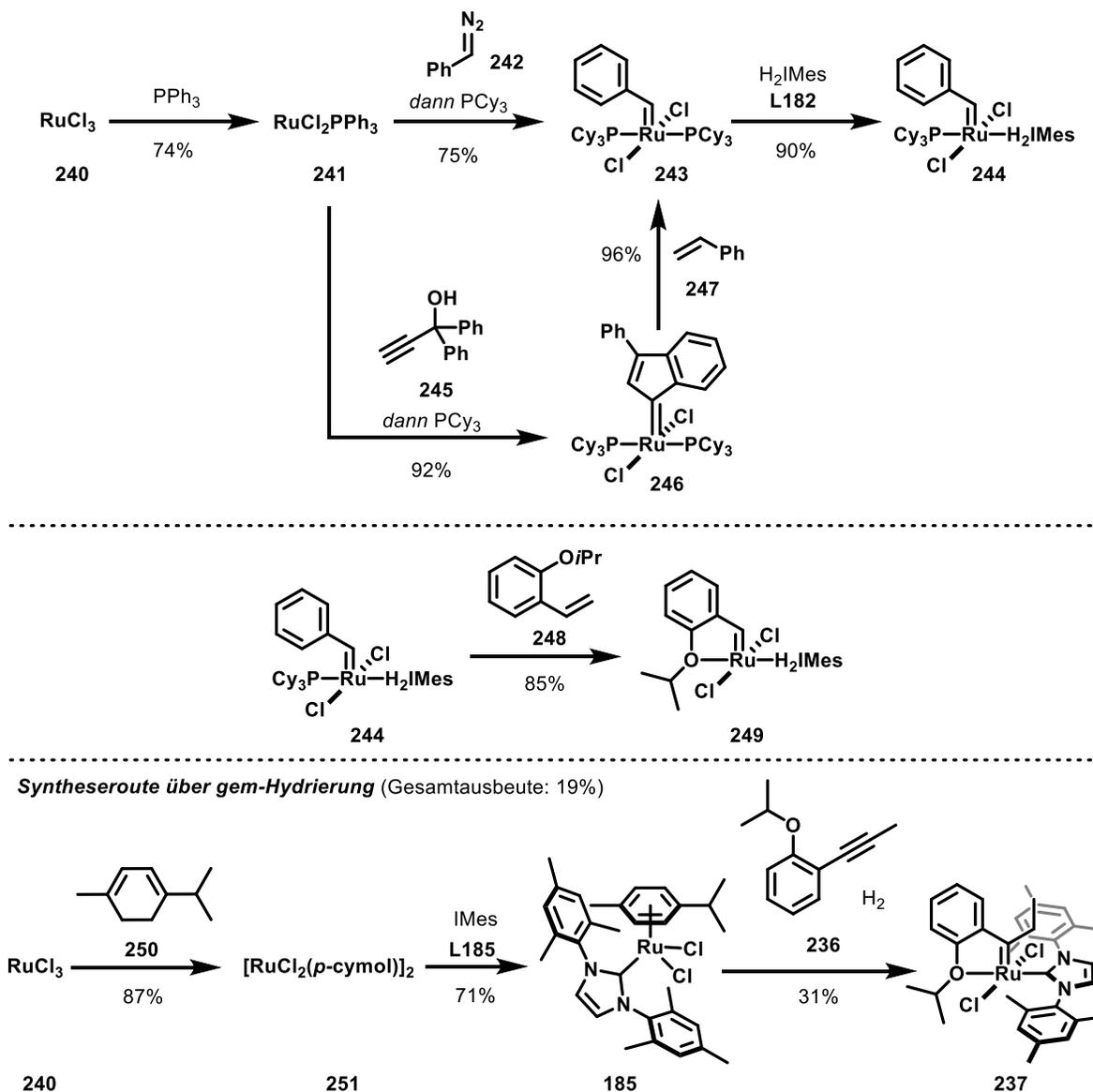
Abbildung 23. Röntgenkristallstruktur des Komplexes 237.

Der in Abbildung 23 gezeigte ORTEP-Plot lieferte einige wichtige Erkenntnisse über die Koordinationsgeometrie des Komplexes. Ein τ_5 Wert von 0.18 ist im Bereich des Hoveyda-Grubbs II Katalysators ($\tau_5 = 0.33$)^[77] und zeigt, dass das Rutheniumatom verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert ist. Von besonderer Relevanz ist die offensichtliche sterische Abstoßung der Ethylgruppe am Carbenkohlenstoff C10 mit der Methylgruppe C31 des Mesitylrestes. Trotz der Tatsache, dass sich der flankierende Arylring signifikant dreht um mehr Platz zu schaffen (C1-N2-C25-C30 97.9(1)°, C1-N2-C25-C26 89.0(1)°) und der gesamte NHC-Ligand nach rechts „gekippt“ ist (N2-C1-Ru1 136.0(1)°, N1-C1-Ru1 119.6(1)°) lässt sich nicht verhindern, dass die Kontakte von H11a, C25, C26, C31 und H31a kleiner als die Summe der van-der-Waals Radien sind. Eine weitere Konsequenz der Spannung des Systems ist, dass der Oxa-Ruthenacyclus verglichen mit dem Hoveyda-Grubbs II System von der ideal planaren Geometrie abweicht. Dies spiegelt sich in den relativ großen Diederwinkeln (Ru1-O1-C4-C5 21.8 ° und Ru1-C10-C5-C4 -22.75°), verglichen mit dem Hoveyda-Grubbs-II-Komplex (Ru1-O1-C4-C5 6.3° und Ru1-C10-C5-C4 -3.4°) wider. Diese ungünstigen strukturellen Eigenschaften

3.2.4 Isolierung und Charakterisierung eines Hoveyda-Grubbs-artigen Carbenkomplexes

könnten ein ausschlaggebendes Argument für die niedrige Ausbeute in der Synthese von **237** sein. Es sei an dieser Stelle auch daran erinnert, dass der sterisch noch anspruchsvollere $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ Komplex **186** keinen isolierbaren Carbenkomplex lieferte. Die Argumentation, dass sterische Abstoßung der Ethylgruppe mit den Arylringen des NHC-Liganden maßgeblich ist, würde erklären, warum das $[\text{IPrRuCl}_2]$ -basierte Carben noch instabiler ist. Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass der entwickelte Zugang zu dem Hoveyda-Grubbs-artigen Carben **237** eine attraktive Alternative darstellen würde, wenn die Effizienz des Prozesses erhöht werden kann.

Etablierte Syntheserouten zu Hoveyda-Grubbs II (Gesamtausbeute: 42%/50%)



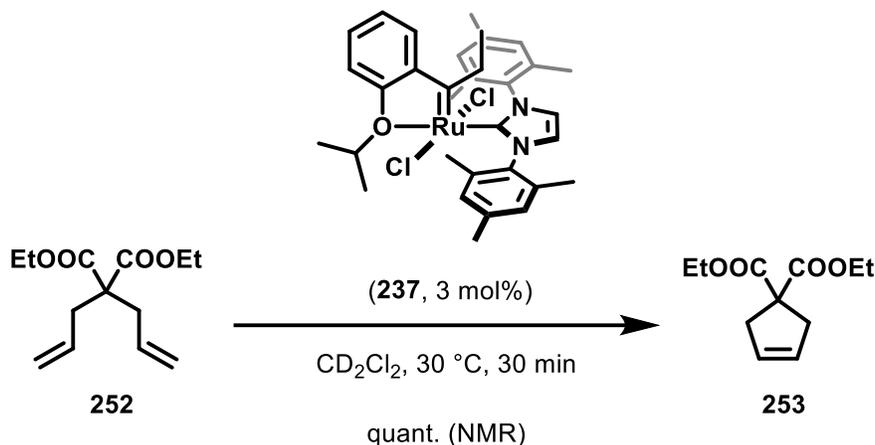
Schema 28. Vergleich der synthetischen Routen zu Rutheniumcarbenkomplexen des Hoveyda-Grubbs-Typs.

3.2.4 Isolierung und Charakterisierung eines Hoveyda-Grubbs-artigen Carbenkomplexes

Zwei etablierte Syntheserouten für den Hoveyda-Grubbs II Katalysator **249** beginnen mit kommerziell erhältlichen Rutheniumtrichlorid **240**, das durch Umsetzung mit Triphenylphosphin zu Tris-(triphenylphosphin)-ruthenium(II)-dichlorid **241** reduziert wird (Schema **28**). Von diesem Vorläufer ausgehend wurden eine Vielzahl an Methoden entwickelt, um ein Benzylidenfragment zu installieren. Zersetzung von Phenyl diazomethan **242** gefolgt von Ligandenaustausch mit Tricyclohexylphosphin resultiert in der Bildung des Grubbs I Katalysators **243**.^[78] Alternativ zur Diazozersetzung beginnt die von Fürstner^[73d] entwickelte Sequenz mit der Umsetzung von Rutheniumkomplex **241PCy₃** mit 1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol **245** wodurch der Indenylidenkomplex **246** in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen wird. Dieser Prozess stellte einen bedeutenden Fortschritt in der Carbenchemie dar, da somit die Verwendung von toxischen und explosiven Diazoverbindungen umgangen werden konnte. Umsetzung des Indenylidenkomplexes **246** mit Styrol **247** liefert ebenfalls den Grubbs I Komplex **243**. Nach anschließendem Ligandenaustausch mit H₂IMes **L182** entsteht der Grubbs II Katalysator **244**, der dann über eine Kreuzmetathese mit 2-Isopropoxystyrol **248** zum gewünschten Hoveyda-Grubbs II Katalysator **249** umgesetzt werden kann. Die etablierten Syntheserouten umfassen jeweils vier Schritte und sind mit einer Gesamtausbeute von 42% für die Diazoroute und sogar 50% für die Indenylidenroute hocheffizient. Neben den potentiellen Gefahren der Diazoroute ist die Atomökonomie beider Routen ein Nachteil: Trotz der über 40 Jahre entwickelten Metathesechemie müssen gleich zwei (!) unterschiedliche Phosphinliganden zum Einsatz kommen, um zum *phosphinfreien* Hoveyda-Grubbs II Katalysator zu gelangen. Diese Schwachstelle wird durch die Route über die *gem*-Hydrierungsroute vermieden: Ausgehend von Rutheniumtrichlorid **240** wird der dimere Rutheniumkomplex **251** hergestellt, der anschließend mit IMes **L185** zum [(IMes)(η^6 -cymol)RuCl₂] **185** geöffnet werden kann. Die Reaktion mit Alkin **236** und Wasserstoff unter UV-A Bestrahlung liefert nun den Hoveyda-Grubbs-artigen Komplex **237** in nur drei Stufen ohne Verwendung von Phosphinliganden. Trotz der um einen Schritt kürzeren Synthesesequenz ist dieser Zugang mit einer Gesamtausbeute von 19% zurzeit noch nicht effizient genug, um ernsthaft mit den etablierten Routen zu konkurrieren. Die weitere Optimierung dieser Reaktion ist aber aufgrund der offensichtlichen Vorteile der *gem*-Hydrierungs-Route gerechtfertigt. Arbeiten hierzu werden im Arbeitskreis Fürstner fortgeführt.

Das hergestellte Hoveyda-Grubbs-artige Carben **237** ist, wie auch der Grubbs II und Hoveyda-Grubbs II Katalysator, eine luftstabile Verbindung, die als effizienter Katalysator für die Olefinmetathese eingesetzt werden kann. Dies wurde am Beispiel der Ringschlussmetathese von Diallylmalonsäure-diethylester **252** mit 3 mol% Katalysatorbelastung **237** demonstriert (Schema **29**).

3.2.4 Isolierung und Charakterisierung eines Hoveyda-Grubbs-artigen Carbenkomplexes



Schema 29. Einsatz des über *gem*-Hydrierung hergestellten Katalysators in der Ringschlussmetathese von **252**.

Zusätzlich wurde das Hoveyda-Grubbs-artige Carben **237** mit dem klassischen Grubbs II **244** und Hoveyda-Grubbs II Katalysator **249** in der selben Reaktion verglichen, um zu verstehen welchen Einfluss die erhöhte Substitution des Carbenkohlenstoffs auf die katalytische Aktivität hat. Hierzu wurde die Ringschlussmetathese von **252** direkt mittels NMR-spektroskopischer Messungen nach einem Protokoll von Grubbs und Mitarbeitern untersucht.^[79] Abbildung **24** zeigt das Umsatz-Zeit-Diagramm der untersuchten Katalysatoren in der katalytischen Reaktion mit einer Katalysatorbeladung von 1 mol%. Der Grubbs II und Hoveyda-Grubbs II Katalysator erreichen nach circa 12 Minuten vollen Umsatz zum gewünschten Produkt, wohingegen der Umsatz mit Katalysator **237** ab circa fünf Minuten bei 60% zum Erliegen kommt. Wird die Katalysatorbeladung auf 3 mol% erhöht, erreicht auch dieser Katalysator vollen Umsatz nach circa zehn Minuten. Offensichtlich hat die erhöhte Substitution des Hoveyda-Grubbs-artigen Carbens also eine negative Auswirkung auf die katalytische Aktivität.

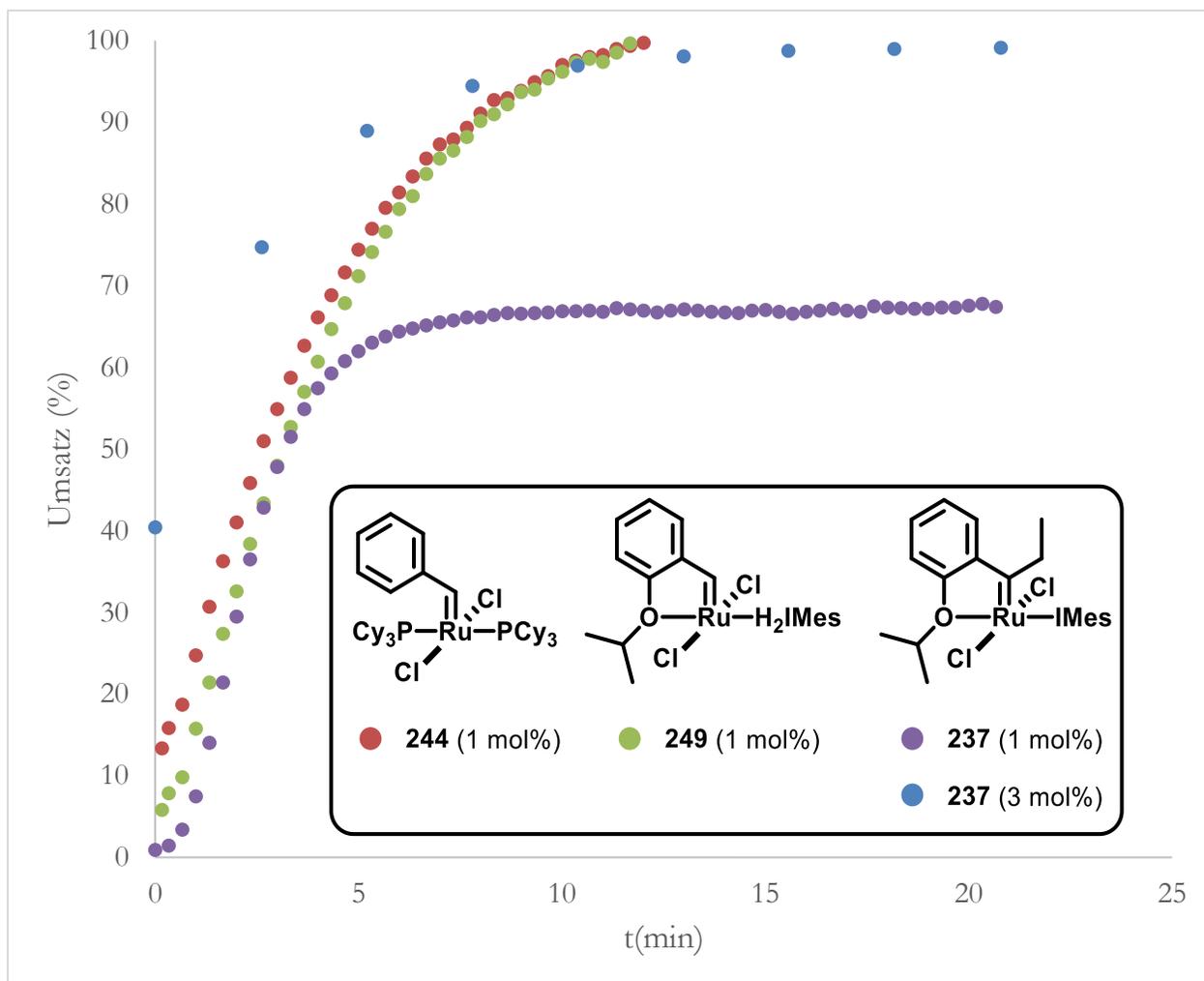
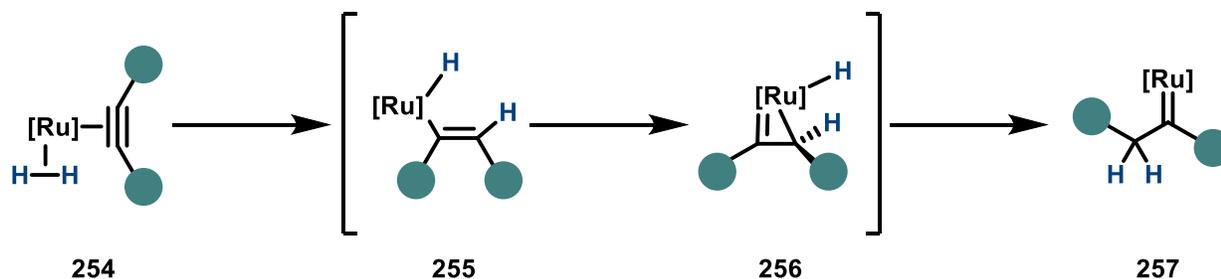


Abbildung 24. Umsatz-Zeit-Diagramm der Ringschlussmetathese von Diallylmalonsäurediethylester **252** mit unterschiedlichen Katalysatoren (zusammen mit Markus Leutzsch).

3.2.5 Untersuchungen zum Wasserstofftransfer in der *gem*-Hydrierung

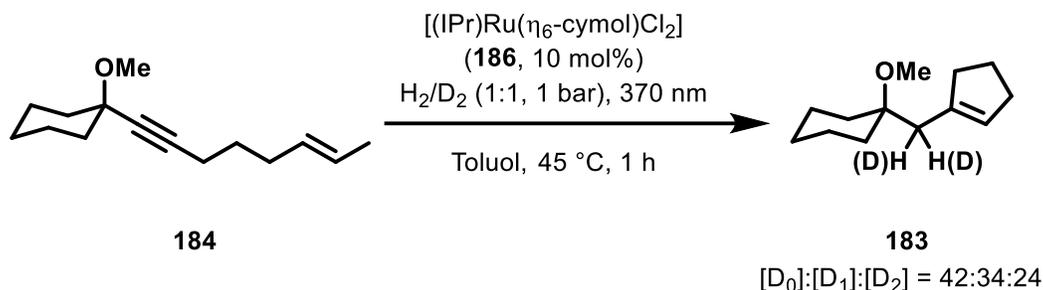
Die mechanistischen Details des Wasserstofftransfers während der *gem*-Hydrierung sind nicht gänzlich verstanden. Quantenchemische Berechnungen im Falle des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -Systems deuten darauf hin, dass die Wasserstoffübertragung mit dem Ruthenium-Alkin-Wasserstoff-Komplex **254** beginnt, der in einer Sequenz aus oxidativer Addition und Hydroruthenierung den kurzlebigen Alkenylkomplex **255** bildet (vgl. Kapitel 1.5). Dieses Intermediat isomerisiert fast ohne energetische Barriere zu dem Ruthenacyclopropen **256**, das als Schlüsselintermediat der *gem*-Hydrierung gesehen werden kann. Nachfolgende regiospezifische reduktive Eliminierung des Hydridliganden resultiert in der Bildung des Carbenkomplexes **257** (Schema 30).



Schema 30. Mechanistische Vorstellung des Hydridtransfers in einer *gem*-Hydrierung.

Dieser Reaktionsverlauf ist zwar plausibel, jedoch gibt es keine experimentellen Daten die einen intermediären Vinylkomplex oder ein Ruthenacyclopropan stützen, da bisher kein Intermediat vor dem Carbenkomplex experimentell beobachtet werden konnte. Experimentelle und theoretische Beobachtungen sind sich jedoch einig, dass der Wasserstofftransfer als solches konzertiert verläuft und beide Wasserstoffatome des Carbens aus demselben Wasserstoffmolekül stammen. Die einzigen relevanten Informationen aus experimentellen Daten über den Wasserstofftransfer der *gem*-Hydrierung stammen aus früheren Arbeiten der Fürstner Gruppe und wurden aus PHIP-NMR-Spektroskopie-Daten abgeleitet. Leider kann das neu entwickelte NHC-basierte System mittels der PHIP-NMR-Spektroskopie nicht untersucht werden, da die Bedingungen für die Beobachtung eines hyperpolarisierten Signals nicht erfüllt sind. Die Koordinationsgeometrien der $[\text{Cp}^x\text{Ru}]$ -Carbene unterscheiden sich von den $[(\text{NHC})\text{RuCl}_2]$ -basierten Systemen. Durch die tetraedrische Koordination in $[\text{Cp}^x\text{Ru}]$ -Komplexen ist das Rutheniumatom chiral und dementsprechend besitzt die sich ausbildende Methylengruppe im Carben diastereotopie Wasserstoffatome. Diese Diastereotopizität bricht die Symmetrie des *para*-Wasserstoffs und führt somit zu einer Signalverstärkung (vgl. Kapitel 1.2 und 1.5). Im Gegensatz hierzu verursachen die beiden *trans*-ständigen Chloratome im $[(\text{IPr})\text{RuCl}_2]$ -System eine höhere Symmetrie. Das Rutheniumatom ist dementsprechend nicht chiral und die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe nicht diastereotop. Es ist interessant zu realisieren, dass die Chiralität des Rutheniums im $[\text{Cp}^x\text{Ru}]$ -System gewissermaßen ein glücklicher Umstand ist, der den Erkenntnisgewinn aus der PHIP-NMR-Spektroskopie erst ermöglichte.

Alternativ zu der Untersuchung mittels PHIP-NMR-Spektroskopie wurde die hydrierende Metathese mit Standardsubstrat **184** mit einer 1:1-Mischung aus Wasserstoff und Deuterium durchgeführt. Die Abwesenheit eines $[\text{D}_1]$ -Isotopomers von **183** wäre ein Hinweis darauf, dass der Wasserstoff paarweise auf das Alkin übertragen wird.

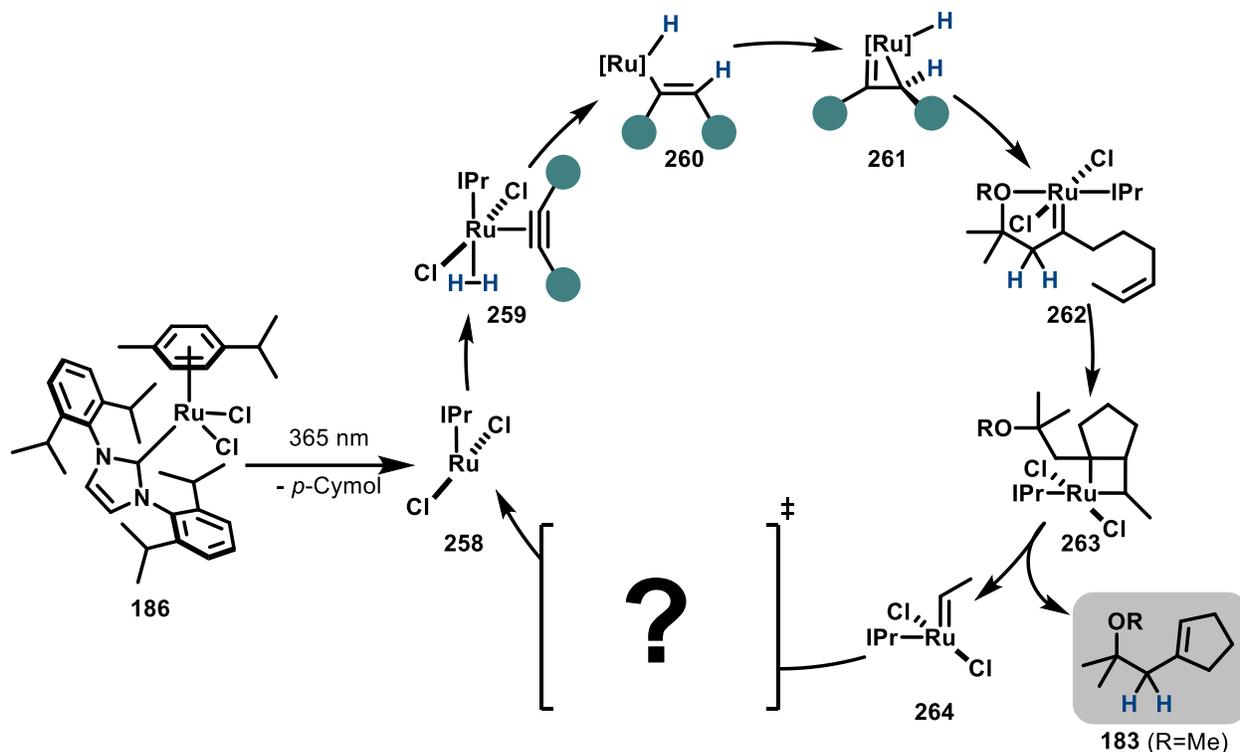


Schema 31. Hydrierende Metathese von **184** mit einem H_2/D_2 Gemisch (zusammen mit Markus Leutzsch).

Analyse des Reaktionsgemischs mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigte jedoch, dass signifikante Mengen des $[\text{D}_1]$ -Isotopomers gebildet wurden ($[\text{D}_0]:[\text{D}_1]:[\text{D}_2]=42:34:24$). Dieses Ergebnis muss mit äußerster Vorsicht interpretiert werden, weil das beobachtete Verhältnis nicht unmittelbar für einen schrittweisen Wasserstofftransfer spricht. Eine vorgelagerte Reaktion, in der der (Prä)-Katalysator selber die H_2/D_2 Atmosphäre teilweise in HD Gas umwandelt, ist eine mögliche, störende Reaktion, die es schwer macht, diesem Experiment eine mechanistische Information zu entziehen. Zusammenfassend bleibt es äußerst herausfordernd, geeignete Experimente zu entwickeln, um mehr Informationen über den Wasserstofftransfer der *gem*-Hydrierung zu erlangen.

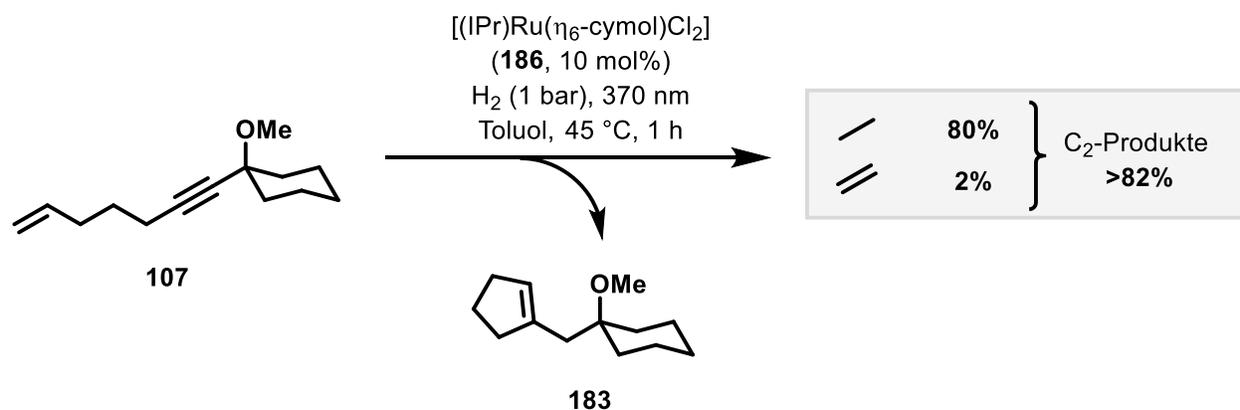
3.2.6 Untersuchungen zum Recyclisierungsmechanismus

Eine weitere offene Fragestellung in der hydrierenden Metathese mit $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186** besteht darin, wie genau der Katalysezyklus geschlossen wird. Die hydrierende Metathese bildet einen intermediären Carbenkomplex **262**, der wahrscheinlich in einer $[2+2]/\text{retro-[2+2]}$ Sequenz das Produkt, aber auch einen sekundären Carbenkomplex **264** freisetzt. Dieses Sekundärcarben **264** ist jedoch nicht die propagierende Spezies im katalytischen Kreislauf und muss erst das Carbenfragment abspalten, um das 12VE Fragment $[(\text{IPr})\text{RuCl}_2]$ **258** zu regenerieren (Schema **32**). Wenn dieser Prozess nicht effizient genug verläuft, würde das System zwangsläufig in eine ordinäre Enin-Metathese^[80] übergehen. Im Fall des $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -Systems gibt es zwei Prozesse, die das Sekundärcarben wieder in die aktive Spezies überführen: Hydrogenolyse zum Alkan und Isomerisierung zum Alken (vgl. Schema **7**). Diese Reaktivität wurde von Sebastian Peil mittels Gaschromatographie der entstehenden Gase während der Reaktion entdeckt.^[59] Eine Hydrogenolyse der $\text{Ru}=\text{C}$ -Bindung ist auch für Grubbs-Carbene beschrieben,^[81] weswegen zuerst davon ausgegangen wurde, dass auch das neue Katalysatorsystem über diesen Reaktionspfad den Katalysezyklus schließt.



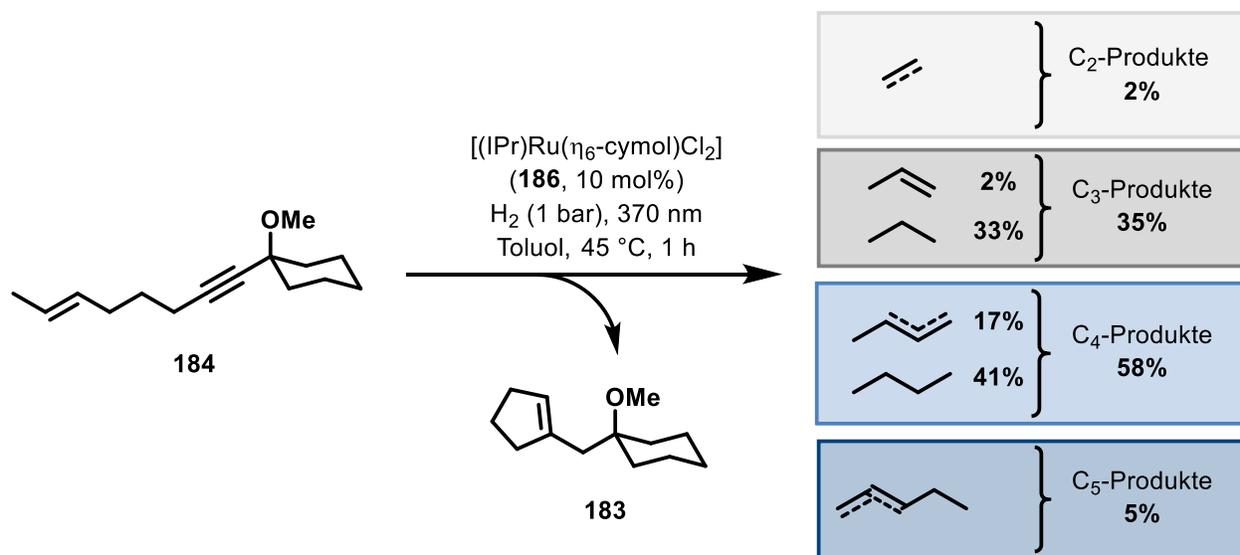
Schema 32. Wie verläuft die Katalysator-Regeneration der hydrierenden Metathese?

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden analog zu dem [Cp**Ru*]-System Analysen der Atmosphäre über dem Reaktionsgemisch während der hydrierenden Metathese mittels Gaschromatographie durchgeführt. Wenn das Enin **107** mit terminalem Alken in der hydrierenden Metathese unter Standardbedingungen umgesetzt wurde, waren die dominierenden gasförmigen Produkte Ethan (80%) und Ethen (2%) (Schema **33**).



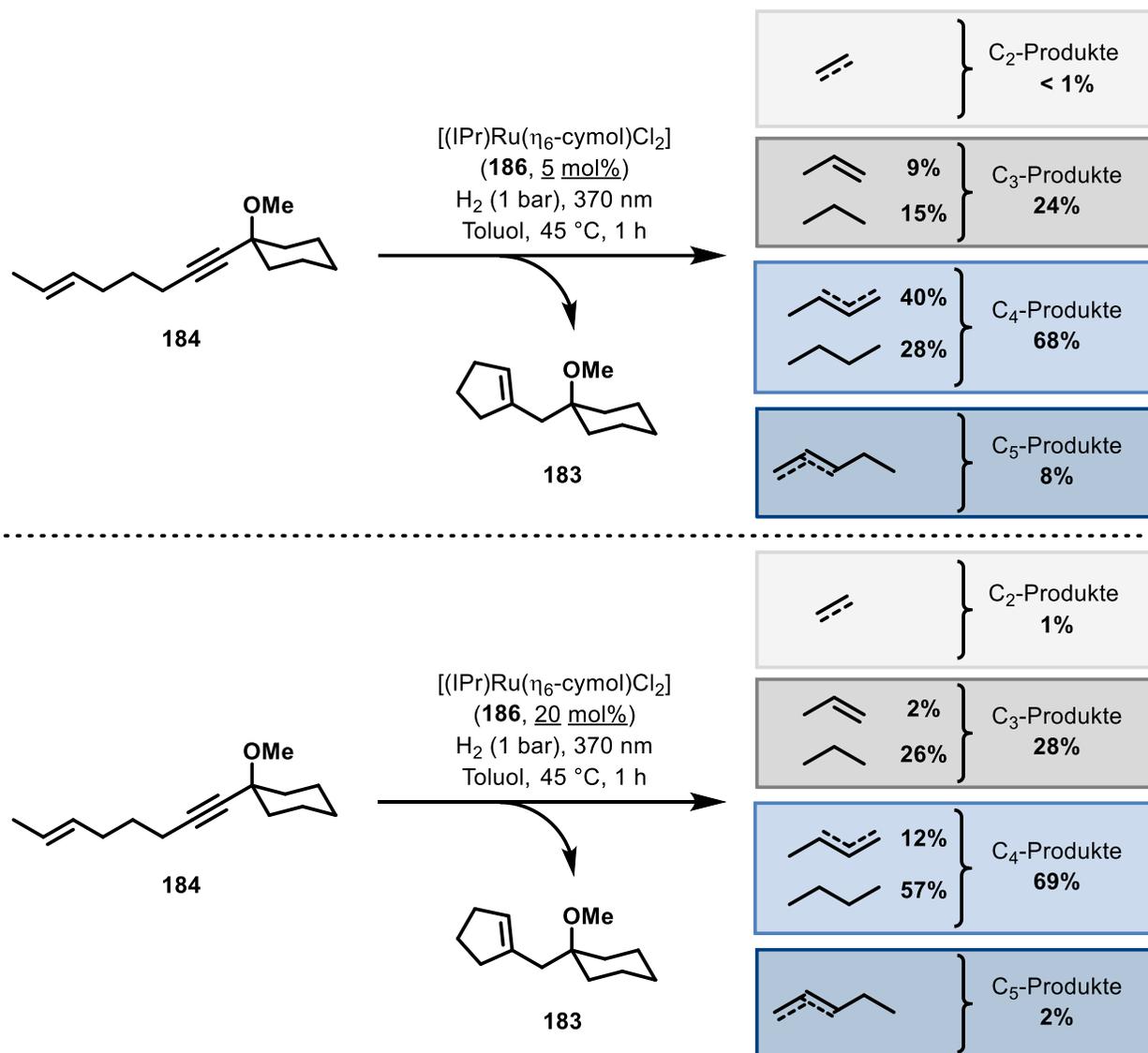
Schema 33. Verhältnis der gasförmigen Produkte nach der hydrierenden Metathese von Enin **107**.

Schon dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass der Recyclisierungsmechanismus des [Cp*Ru]-Systems nicht im Fall des [(IPr)RuCl₂]-Systems durchlaufen wird; dann wäre Methan das einzig zu erwartende, gasförmige Produkt. Das Enin **184** mit internem Alken lieferte ein komplexeres Gasgemisch, in dem jedoch Butan und isomere Butene als C₄-Produkte mit 58% dominierten. Weiterhin wurden C₂- (2%), C₃- (35%) und C₅-Produkte (5%) detektiert (Schema 34).



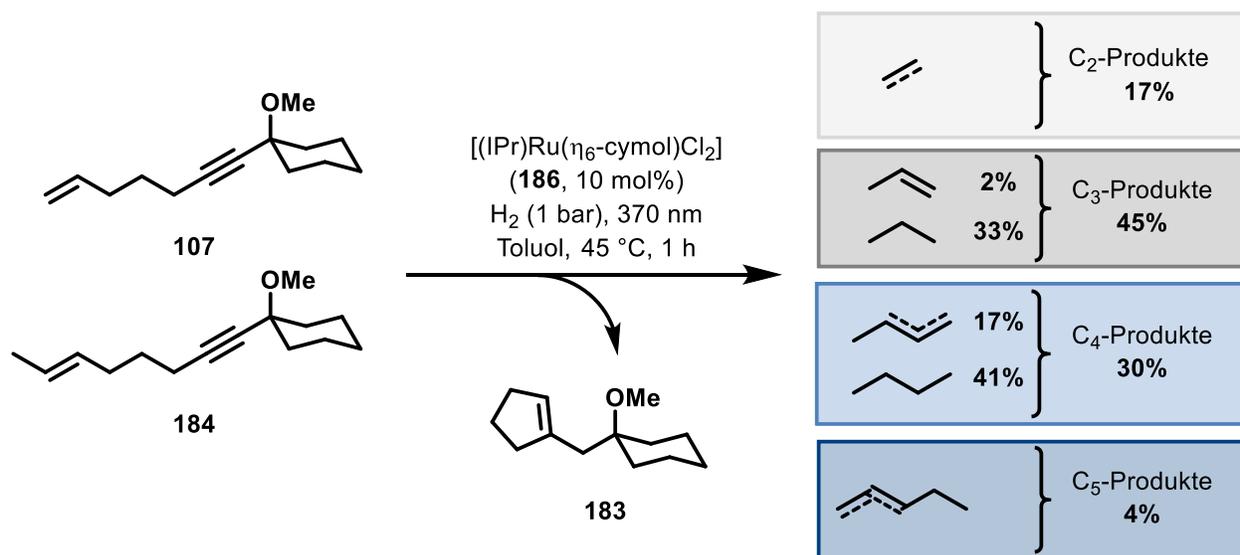
Schema 34. Verhältnis der gasförmigen Produkte nach der hydrierenden Metathese von Enin **186**.

Das beobachtete Verhältnis der gasförmigen Produkte war nicht maßgeblich von der Katalysatorbeladung abhängig: Durchführung der Reaktion mit 5 mol% oder 20 mol% Beladung resultierte in ähnlichen Ergebnissen und zeigt, dass das C₂/C₃/C₄/C₅-Verhältnis eine intrinsische Eigenschaft des Mechanismus sein muss (Schema 35).



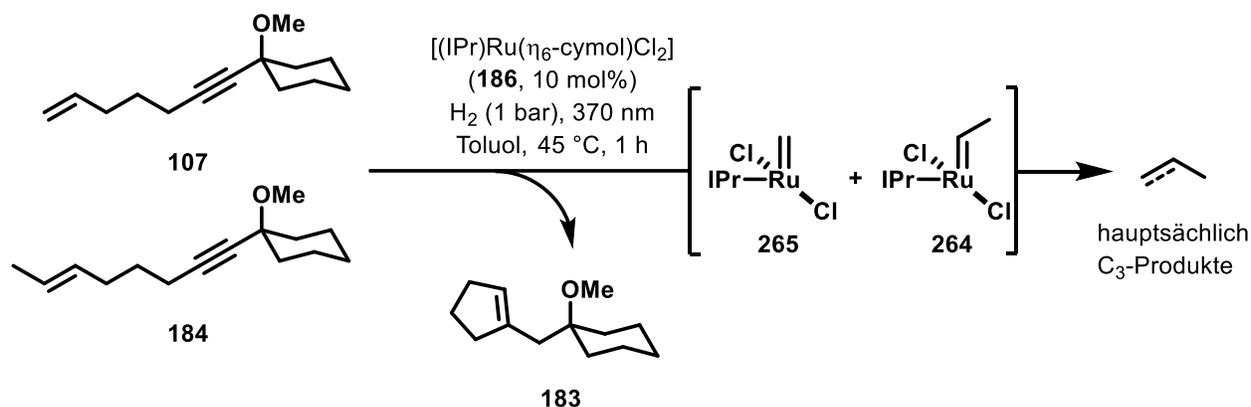
Schema 35. Verhältnis der gasförmigen Produkte nach der hydrierenden Metathese von Enin **184** mit unterschiedlicher Katalysatorbeladung an **186**.

Die vergleichende Betrachtung der Strukturen von Enin **184** und Produkt **183** zeigt, dass formal ein C₂-Fragment aus dem Startmaterial herausgeschnitten wird, jedoch dominierten in allen Fällen die C₄-Produkte. Dies erhärtete die Vermutung, dass das entstehende Sekundär-carben über einen bimolekularen Kupplungsmechanismus abreagiert. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde ein Kreuzexperiment durchgeführt, in dem äquimolaren Mengen von Enin **107** und Enin **184** in der hydrierenden Metathese umgesetzt wurden.



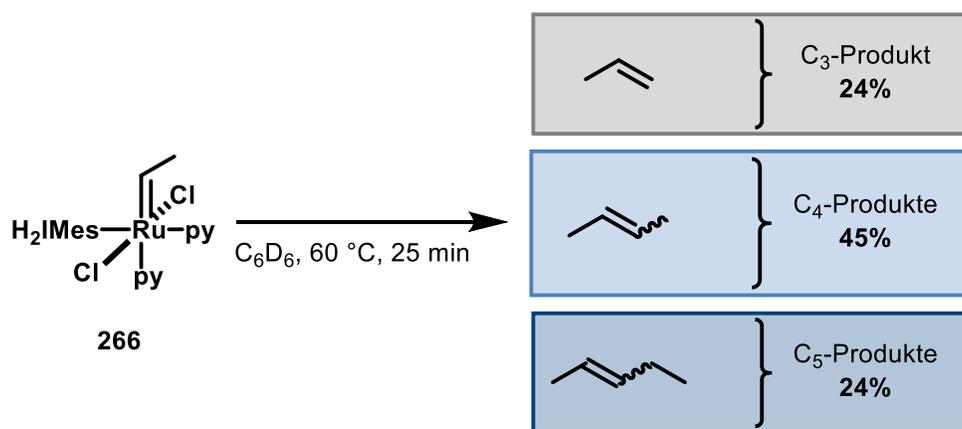
Schema 36. Verhältnis der gasförmigen Produkte nach der hydrierenden Metathese von einem Gemisch aus Enin **107** und Enin **184**.

Erfreulicherweise war das beobachtete Verhältnis mit der aufgestellten Hypothese konsistent: Es dominierten nun die C₃-Produkte (45%) Propen und Propan, während gleichzeitig der Anteil der C₂- (17%) und C₄-Produkte (30%) signifikant reduziert wurde. Dieses Verhältnis ist konsistent mit einer bimolekularen Kupplung der Sekundärcarbene **264** und **265** (Schema **37**). Dass in allen Fällen auch die hydrierten C_n-Produkte gefunden worden, ist mit einem sekundären Hydrierprozess zu erklären. Hierzu ist es instruktiv, sich das genaue Alken/Alkan-Verhältnis in Schema **35** anzuschauen: Es ist zu erkennen, dass das Verhältnis zugunsten des Alkans mit zunehmender Katalysatorbeladung zunimmt. Wäre das Alken/Alkan-Verhältnis eine intrinsische Eigenschaft des Mechanismus der hydrierenden Metathese, wäre dieses Verhältnis unabhängig von der Katalysatorbeladung.



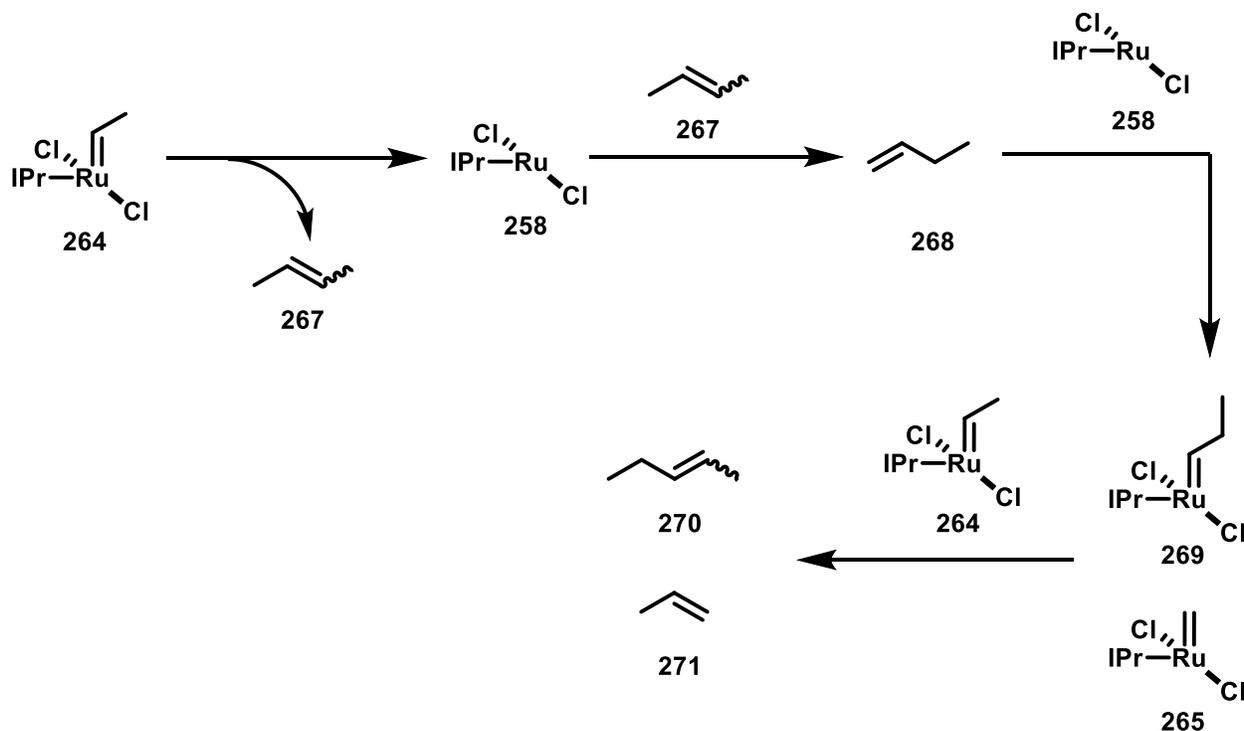
Schema 37. Rationalisierung der beobachteten Produktverteilung.

Die bimolekulare Kupplung ist eine schon länger bekannte Zersetzungsreaktion phosphinhaltiger Olefinmetathese-Katalysatoren, die ausführlich von Grubbs und Mitarbeitern studiert wurde.^[82] Die Tendenz phosphinfreier Rutheniumalkylidenen zur bimolekularen Kupplung wurde hingegen erst kürzlich von Fogg und Mitarbeitern kommuniziert.^[83] In dieser Arbeit wurden bispyridin-stabilisierte Alkylidenkomplexe als Modellverbindungen hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität untersucht. Relevant im Kontext der hydrierenden Metathese ist, dass der von Fogg et al. untersuchte Ethylidenkomplex **266** sich ebenfalls in hauptsächlich C₄- (45%), aber auch in C₃- (24%), und C₅-Produkte (24%) zersetzt (Schema **38**). Die Reaktionsbedingungen von Fogg et al. (C_6D_6 , 60 °C) sind ähnlich zu den Bedingungen der hydrierenden Metathese (Toluol, 45 °C) und lassen eine qualitative Beurteilung zu, dass die bimolekulare Alkylidenkupplung einen ausreichend schnellen Prozess für die Katalysatorrecyclisierung darstellt.



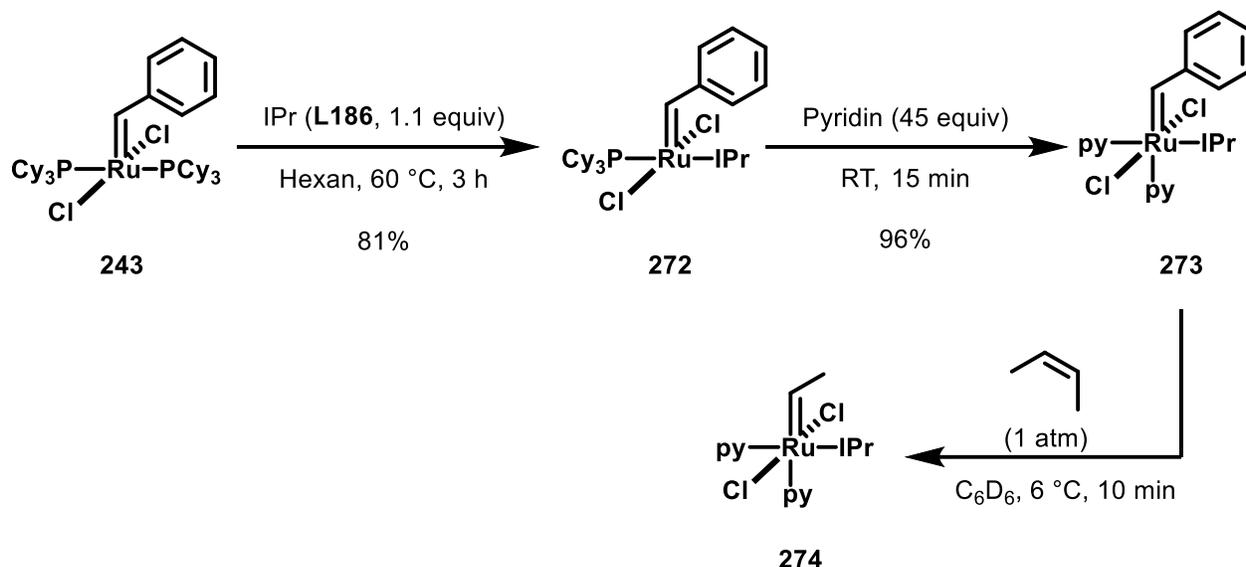
Schema 38. Von Fogg und Mitarbeitern studierte Zersetzung des Ethylidenkomplexes **266**.^[83]

Abschließend ist zu klären, warum auch C₃- und C₅-Produkte in der hydrierenden Metathese detektiert werden. In den Arbeiten von Fogg et al. wird vorgeschlagen, dass das Rutheniummethyliden **264** nach bimolekularer Kupplung das 12VE Fragment [(IPr)RuCl₂] **258** bildet, das ein bekannter Katalysator für die Isomerisierung von Alkenen ist.^[84] Das vorher freigesetzte 2-Buten **267** könnte so in 1-Buten **268** überführt werden. Eine weitere bekannte Reaktivität des [(IPr)RuCl₂]-Fragments **258** ist die Alkyldengenerierung aus terminalen Olefinen.^[84] Dieser Prozess verläuft wahrscheinlich über einen bimolekularen Übergangszustand, der das -im Sinne der mikroskopischen Reversibilität- Gegenstück der bimolekularen Alkyldenkupplung ist. 1-Buten **268** wird somit zu einem Rutheniumpropyliden **269** und einem Rutheniummethyliden **265** gespalten. Diese „tertiären Carbene“ können nun mit dem Sekundär-carben **264** unter Alkyldenkupplung reagieren und die beobachteten C₃- und C₅-Produkte bilden. Im Vergleich zu dem beobachteten Verhältnis von Fogg et al. sind in dieser Arbeit die C₅-Produkte unterrepräsentiert. Dies ist eventuell mit den unterschiedlichen analytischen Techniken (NMR-Spektroskopie versus Gaschromatographie), die zur Ermittlung der jeweiligen Verhältnisse verwendet wurden, zu erklären. C₅-Produkte sind flüssig und gut löslich in Toluol und dementsprechend weniger in der Gasphase vertreten. Weiterhin kann angenommen werden, dass die Kupplung eines Rutheniumpropylidens mit einem Rutheniummethyliden vergleichsweise langsamer erfolgt, als eine Kupplung mit einem Rutheniummethyliden und somit ebenfalls mehr C₃-Produkte gebildet werden könnten (Schema **39**).



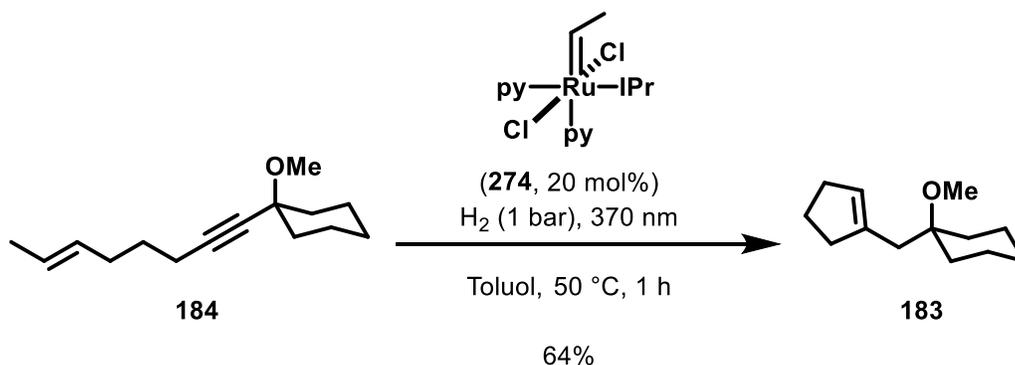
Schema 39. Erklärung der Entstehung von C_3 - und C_5 -Produkten während der hydrierenden Metathese.

Parallel zu den vorgestellten Analysen basierend auf Gaschromatographie wurde versucht, den postulierten Sekundärcarbenkomplex **264** herzustellen, um dessen katalytische Kompetenz in einem Kontrollexperiment zu überprüfen. Die Synthese von bispyridin-stabilisierten Ruthenium-ethylidenkomplexen wurde bereits von Fogg beschrieben.^[83] In Anlehnung daran gelang auch die Synthese der $[(\text{IPr})\text{RuCl}_2]$ -Variante problemlos (Schema **40**) und startete mit der Umsetzung des Grubbs I Katalysators mit freiem IPr **L186**. Ligandenaustausch des resultierenden Grubbs II analogen Komplexes **272** mit Pyridin führte zum Komplex **273**, der bei $6\text{ }^\circ\text{C}$ in Benzol mit *cis*-2-Buten zum gewünschten Pyridinstabilisierten Ethylidenkomplex **274** umgesetzt werden konnte. Das synthetisierte Material musste rasch verwendet werden, da es empfindlich gegenüber der Dimersierung war und sich bereits bei Raumtemperatur zersetzte.



Schema 40. Synthese des Ethylenkomplexes **274**.

Es konnte gezeigt werden, dass der hergestellte Ethylenkomplex **274** tatsächlich ein kompetenter Katalysator für die hydrierende Metathese ist. Die Umsetzung von **Enin** mit 20 mol% **274** verlief in 64% Ausbeute selektiv zum gewünschten Cyclisierungsprodukt **183**; die etwas geringere Ausbeute wird auf die deaktivierend wirkenden Pyridinliganden zurückgeführt (Schema **41**).



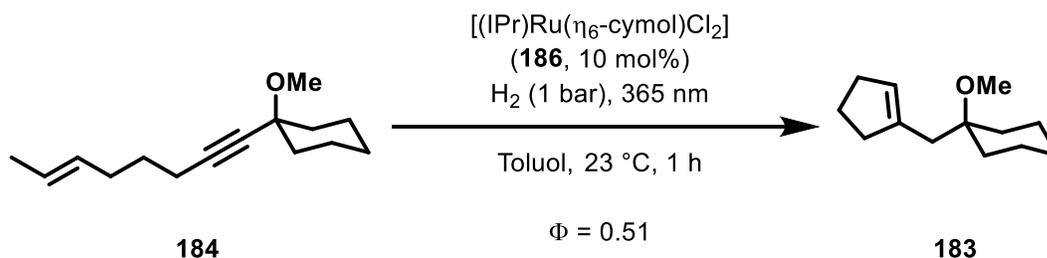
Schema 41. Ethylenkomplex **274** ist ein kompetenter Katalysator für die hydrierende Metathese.

Insgesamt legen die vorgestellten Ergebnisse eine bimolekulare Alkyldenkupplung als Recyclisierungsmechanismus der hydrierenden Metathese nahe. Dieser Prozess ist in der Literatur bisher nur als Zersetzungsweg von Olefinmetathese Katalysatoren beschrieben. Auf der Metaebene ist es daher interessant zu erkennen, dass in dem hier vorliegenden Fall die Alkyldenkupplung einen produktiven Prozess darstellt, der die hydrierende Metathese erst ermöglicht.

3.2.7 Photochemische Aspekte in der gem-Hydrierung

Als nächstes mechanistisches Detail untersucht, warum *konstante* UV-A Strahlung für eine sauber ablaufende hydrierende Metathese benötigt wird. Kontrollexperimente zeigten, dass es nicht möglich ist, die Reaktion für fünf Minuten zu beleuchten und anschließend bei 50 °C für weitere 55 Minuten zu heizen (vgl. Tabelle 9: Eintrag 6, 7). Die Annahme, dass das Licht nur für die photolytische Dissoziation des Cymolliganden des Präkatalysators $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186** benötigt wird, erschien somit unzureichend und es erhärtete sich der Verdacht, dass weitere mechanistische Prozesse UV-A Strahlung erfordern. Um qualitativ hochwertige photochemische Experimente durchzuführen, wurde an dieser Stelle zuerst in eine neue photochemische Ausrüstung (PhotoReDox Box, HepatoChem) investiert. In den vorangegangenen Experimenten wurde mit einer selbstgebauten Apparatur gearbeitet, die zwar für präparative Arbeiten, nicht aber für mechanistische Experimente geeignet war.

Zuerst wurde die Quantenausbeute ($\Phi=0.51$) für die Standardreaktion der hydrierenden Metathese von Substrat **184** bestimmt (Schema 42).



Schema 42. Bestimmung der Quantenausbeute der hydrierenden Metathese.

Dieses Ergebnisses sollte mit äußerster Vorsicht interpretiert werden, da keine generellen Vorgaben existieren, was die absoluten Werte von Quantenausbeuten aussagen. Es gibt jedoch die zunehmende Einsicht in der photochemischen Literatur, dass Werte die größer als 1 sind auf einen, photochemisch induzierten radikalischen Reaktionsmechanismus schließen lassen.^[85] Zudem können auch Werte nahe 1 ein Indiz für einen ineffizienten Radikalmechanismus sein. Um dieser Hypothese auf den Grund zu gehen, wurde ein in jüngerer Vergangenheit recht populär gewordenen „on/off“ Experiment durchgeführt. Hierfür wurde die in Schema 42 gezeigte Reaktion in hell/dunkel-Intervallen verschiedener Länge studiert und eine Reaktionskinetik mittels GC-FID aufgenommen (Abbildung 25).

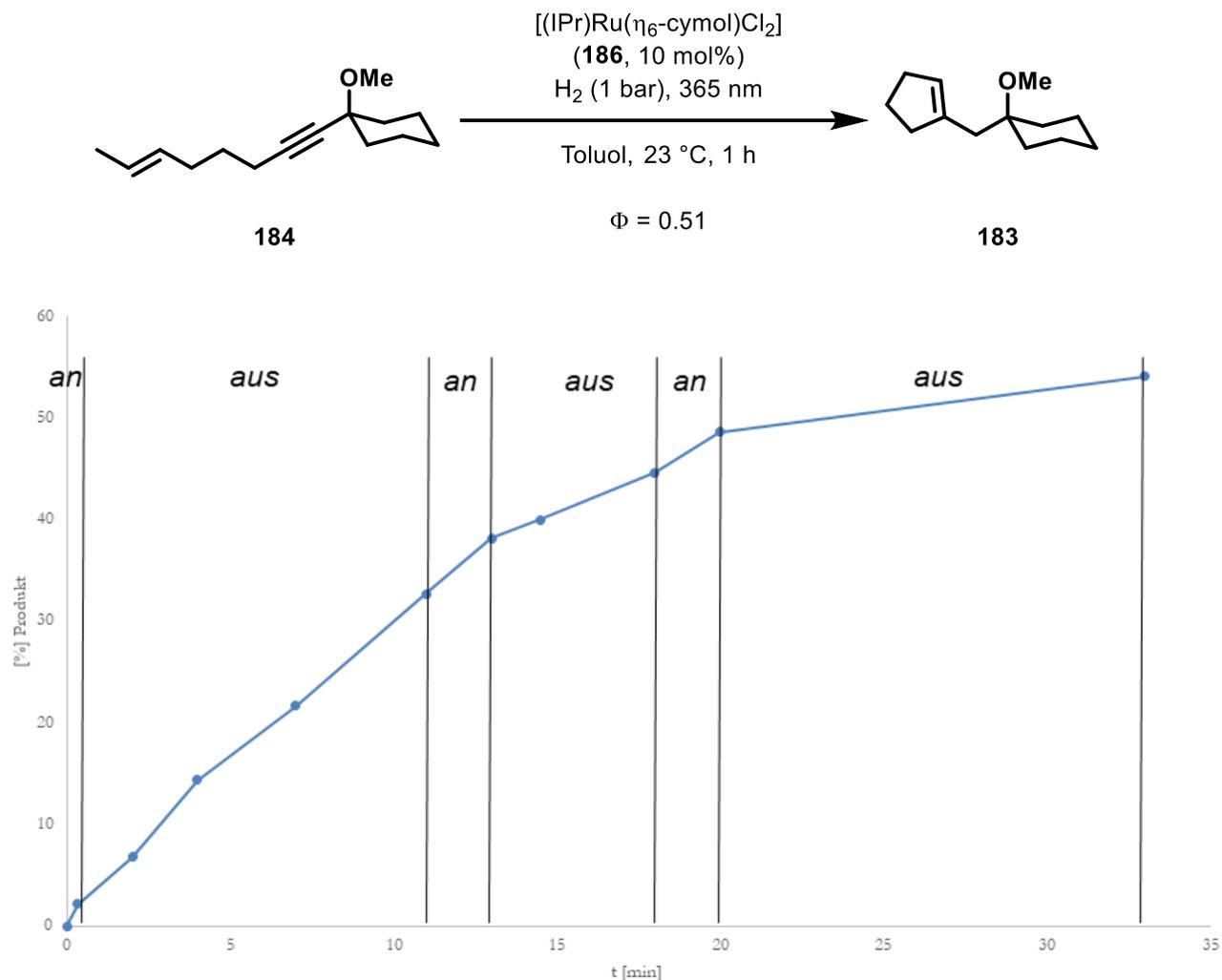


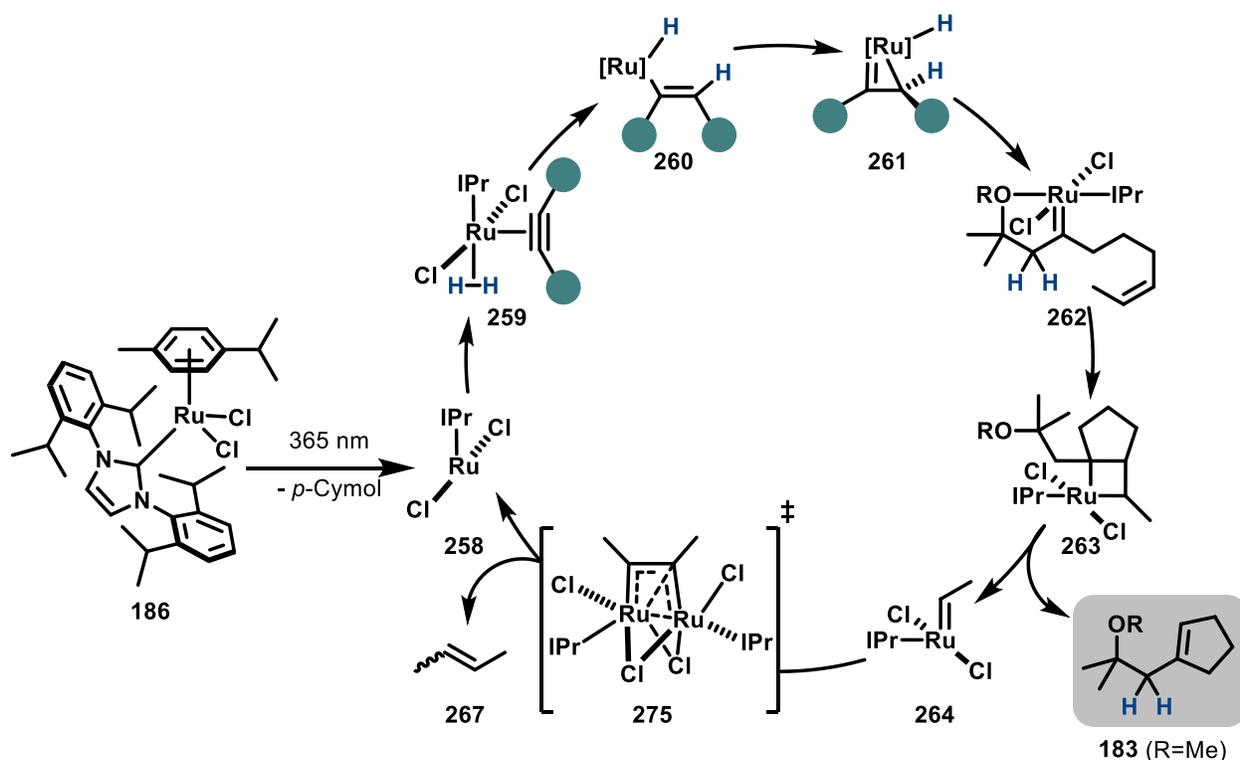
Abbildung 25. On/off-Experiment.

Interessanterweise lässt sich aus Abbildung 25 erkennen, dass die Reaktion auch in der Dunkelheit weiter voranschreitet, was die Vermutung eines radikalischen Mechanismus nährt. Für das nah verwandte 12VE Fragment $[(\text{H}_2\text{IMes})\text{RuCl}_2]$ ist aus computerchemischen Studien bekannt, dass es sowohl in einem Triplet, als auch in einem Singulett Zustand existieren kann.^[84] Auf der Basis der hier vorliegenden Ergebnisse wird angenommen, dass das UV-A Licht für die Anregung des aktiven Katalysators in einen energetisch höherliegenden Zustand benötigt wird. Dieser angeregte Zustand könnte beispielsweise ein Triplet Zustand (metallzentriertes Radikal) sein, der die für eine *gem*-Hydrierung erforderlichen elektronischen Eigenschaften besitzt. Mittels thermischer Aktivierung wird zwar vermutlich das gleiche $[(\text{IPr})\text{RuCl}_2]$ Fragment gebildet, allerdings befindet sich dies in einem anderen, zur *gem*-Hydrierung nicht befähigten Spinzustand. Zusätzlich kann vermutet werden, dass durch bimolekulare Alkyldenkupplung ein Metallfragment generiert wird, was den selben Triplet-

Spinzustand wie nach der photochemischen Aktivierung des Präkatalysators besitzt. Dies erklärt, warum die Reaktion auch in der Dunkelheit nach vorangegangener photochemischer Anregung weiterläuft, jedoch nicht durch thermische Aktivierung gestartet werden kann. Es sei mit Nachdruck darauf hingewiesen, dass diese Vorstellungen der Spinzustände rein spekulativer Natur sind. Es bedarf gründlicher quantenchemischer und spektroskopischer Untersuchungen, um diese Behauptungen zu überprüfen.

3.2.8 Fazit

Es wurde ein zweites, zur *gem*-Hydrierung befähigtes Katalysatorsystem entdeckt, das Grubbs-artige Carbene aus internen Alkinen generiert. Die hydrierende Metathese und die Isolierung eines Hoveyda-Grubbs-artigen Carbens wurden als Applikationsbeispiele demonstriert. Mechanistische Studien legen den in Schema 43 gezeigten Katalysezyklus nahe.



Schema 43. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der hydrierenden Metathese.

Photolyse des Präkatalysators $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ generiert das 12VE Fragment $[(\text{IPr})\text{RuCl}_2]$ (**186** → **258**), das von einem Alkin und Wasserstoff ligiert wird (**258** → **259**). Oxidative Addition und Hydrometallierung der C≡C-Bindung resultiert in einem η^1 -Vinylkomplex (**259** → **260**), der dann zum Ruthenacyclopenten isomerisiert (**260** → **261**). Reduktive Eliminierung schließt die *gem*-Hydrierung

(261 → 262) ab und nachfolgende intramolekulare [2+2]/retro-[2+2]-Cycloaddition (262 → 263 → 264) bildet das Produkt 183 und das Rutheniummethyliden 264. Der Katalysatorkreislauf wird durch bimolekulare Kupplung geschlossen (264 → 267 + 258). Es wird vermutet, dass das 12VE Fragment [(IPr)RuCl₂] 258 nur in einem angeregten Spinzustand der *gem*-Hydrierung befähigt ist und dass dieser sowohl durch Photolyse (186 → 258) als auch durch bimolekulare Kupplung (264 → 258) generiert wird.

3.3 Hydrid-Intermediate der hydrierenden Metathese

Wie bereits erwähnt ist das mechanistische Verständnis des Wasserstofftransfers in der *gem*-Hydrierung limitiert, was dazu motivierte weitere Untersuchungen zu starten.

3.3.1 Identifizierung der Hydrid-Intermediate

Diese Untersuchungen begannen, indem die Referenzreaktion der hydrierenden Metathese in Toluol-[D₈] durchgeführt und nach 60 Minuten das Reaktionsgemisch per ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht wurde (Abbildung 26).

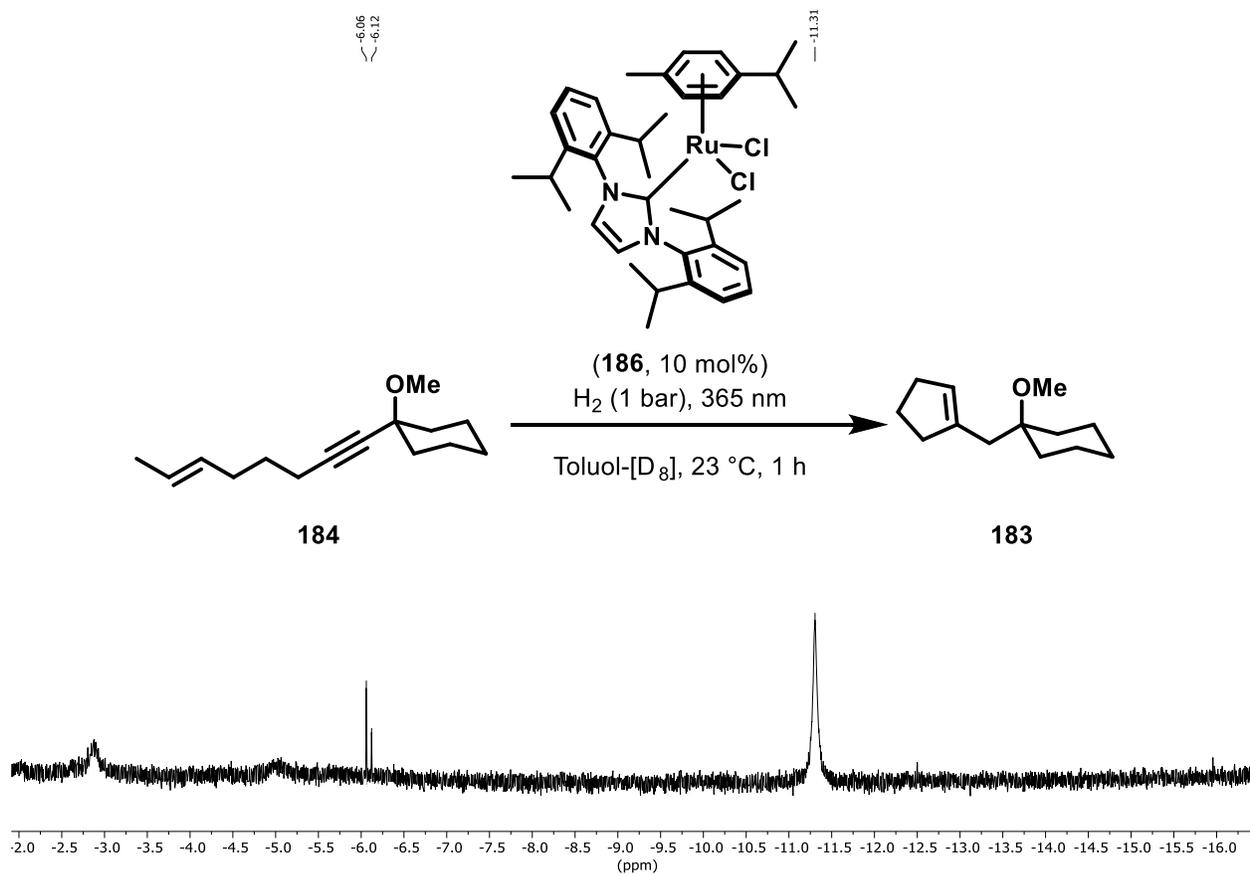
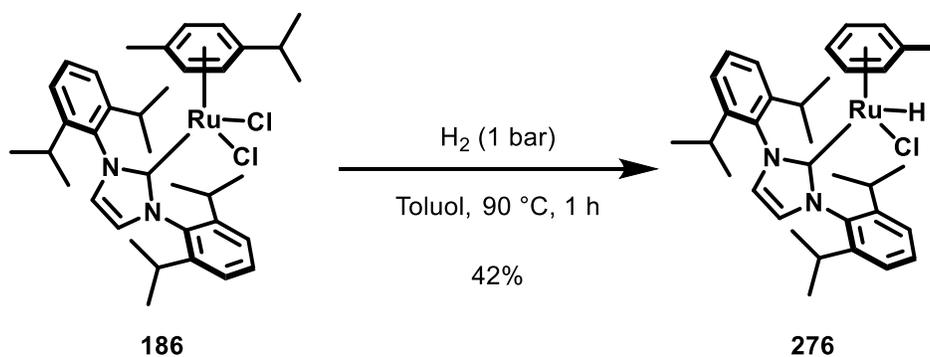


Abbildung 26. Hydridregion des ¹H-NMR-Spektrums während der hydrierenden Metathese in Toluol-[D₈].

3.3.1 Identifizierung der Hydrid-Intermediate

Die Hydridregion des Spektrums zeigt mehrere unterschiedliche Hydridsignale, die in unabhängig durchgeführten Experimenten in ihrer Intensität teilweise variierten. Von besonderer Relevanz scheinen jedoch die scharfen Signale im Bereich von -6 ppm und das breite Signal bei -11.3 ppm zu sein, die reproduzierbar zu beobachten waren. Ein Kontrollexperiment zeigte, dass die selben Signale auch erzeugt werden können, wenn $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186** in Toluol- $[\text{D}_8]$ in Abwesenheit eines Substrates unter Wasserstoffatmosphäre mit UV-A Licht beleuchtet wurde. Interessanterweise wurde das Signal bei -11.3 ppm bei thermischer Aktivierung (90 °C) nicht beobachtet. Nach einer Vielzahl an Versuchen gelang es, beide Spezies unabhängig voneinander herzustellen und deren Struktur aufzuklären. Die Dunkelreaktion von $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186** mit Wasserstoff bei 90 °C in Toluol liefert ein Produktgemisch verschiedener Hydridkomplexe, dessen Hauptkomponente ebenfalls ein Signal bei -6.06 ppm gibt und über Extraktion mit Pentan in Reinform isoliert werden konnte (Schema 44).



Schema 44. Unabhängige Synthese des Komplexes **276**.

1D- und 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen legten nahe, dass der durch Toluol stabilisierte Monohydridrutheniumkomplex **276** für das Signal bei -6.06 ppm verantwortlich ist. Aufgrund der ähnlichen Verschiebung wird vermutet, dass der analoge cymolstabilisierte Komplex **277** das Signal bei -6.12 ppm verursacht. Der synthetische Zugang zu **276** machte es möglich, genug Material für kristallographische Beugungsexperimente herzustellen. Langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **276** in Pentan auf -20 °C erlaubte es, geeignete Kristalle zu züchten. Der ORTEP-Plot ist in Abbildung 27 gezeigt und ist konsistent mit der ermittelten Struktur aus NMR-Experimenten. Die hohe Qualität der gewonnenen Daten machte es möglich, auch den Hydridliganden am Rutheniumatom zu lokalisieren; die Bindungslänge (Ru1-H 1.51 Å) liegt im Bereich eines klassischen Hydridliganden.^[86]

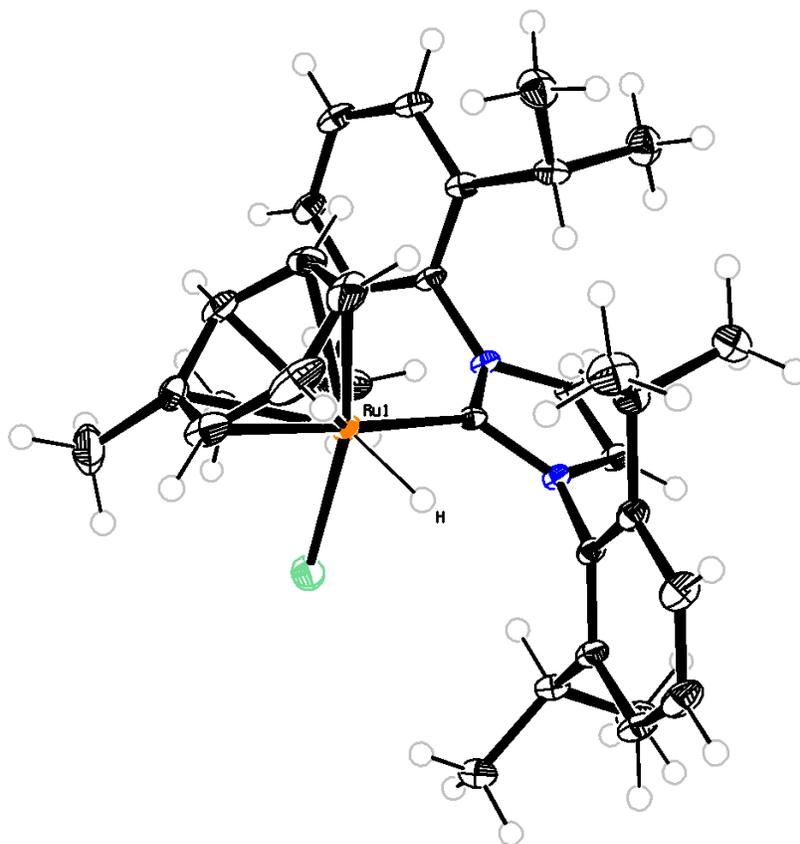
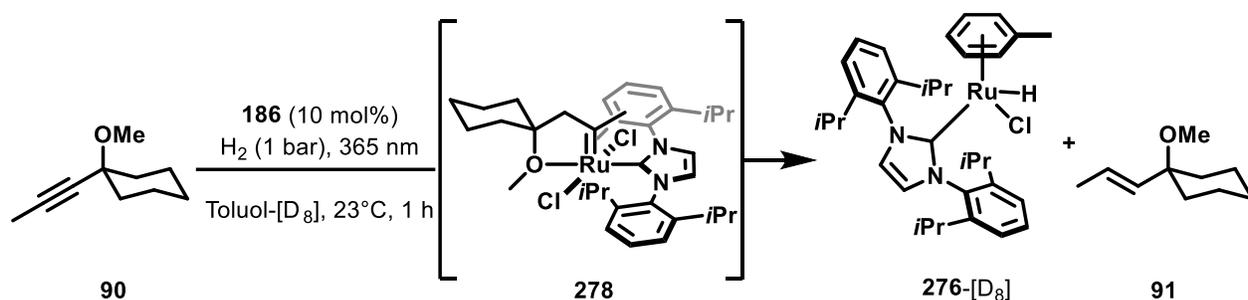


Abbildung 27. Kristallstruktur von Komplex 276.

Studien zur katalytischen Aktivität in der hydrierenden Metathese von **184** zeigten, dass der isolierte Komplex **276** ein sehr komplexes Reaktionsgemisch verursachte, dessen chemische Zusammensetzung nicht vollständig analysiert werden konnte. Mit Sicherheit lässt sich aber sagen, dass das *trans*-Alken **91** als Hauptkomponente anfiel, was bereits in den Anwendungsstudien der hydrierenden Metathese ein häufig auftretendes Nebenprodukt war.^[59] Es ist festzuhalten, dass der isolierte Komplex **276** nicht die katalytisch relevante Spezies ist, sondern störend und für die beobachteten Nebenreaktionen verantwortlich ist. Dies erklärt auch die sehr unselektiv ablaufende hydrierende Metathese unter thermischer Aktivierung des Präkatalysators [(IPr)(η^6 -cymol)RuCl₂] **186** (vgl. Kapitel 3.2.2). In diesem Kontext relevant ist auch das Kontrollexperiment in Schema 45: Wenn nur der Propargylether **90** mit 10 mol% [(IPr)(η^6 -cymol)RuCl₂] **186** unter den Reaktionsbedingungen der hydrierenden Metathese umgesetzt wird, ist der einzig beobachtbare Hydridkomplex der Monohydridrutheniumkomplex **276**-[D₈]. Als organisches Hauptprodukt wurde das *trans*-Alken **91** beobachtet. Dieser Versuch emuliert die Situation einer „anspruchsvollen“ hydrierenden Metathese,

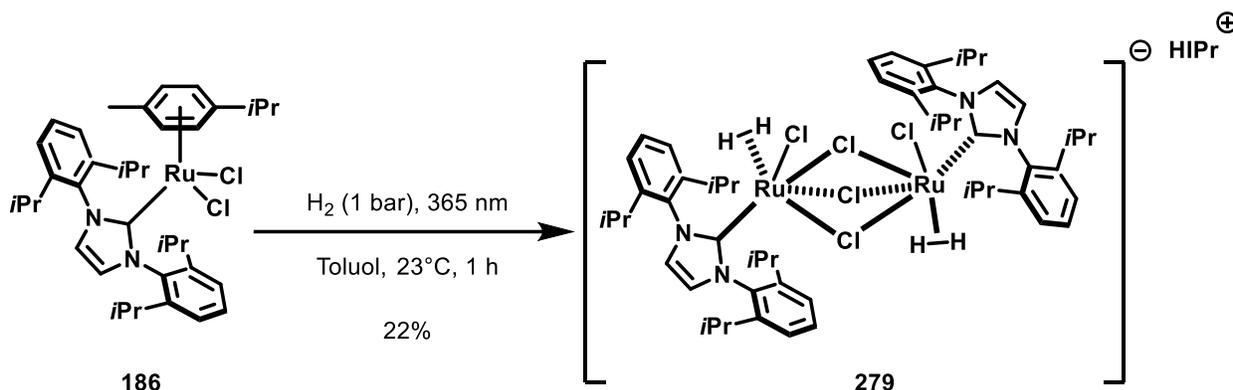
3.3.1 Identifizierung der Hydrid-Intermediate

in der das Olefin nicht produktiv mit dem gebildeten Carben reagieren. Dies bedeutet, dass in Abwesenheit einer geeigneten Carbenfalle die thermodynamische Senke des Systems der Rutheniumhydridkomplex **276** ist. Es ist wichtig zu betonen, dass in diesem konkreten Fall der Carbenkomplex **278** nicht beobachtet werden konnte, obgleich dessen Bildung angenommen werden kann, da Propargylether **90** das erfolgreichste Strukturelement für die hydrierende Metathese enthält.



Schema 45. Komplex **276** entsteht wahrscheinlich auch durch die Zersetzung des Carbenkomplexes **278**.

Die nachfolgenden Arbeiten fokussierten sich auf die Isolierung der für das Signal bei -11.3 ppm verantwortlichen Komponente. Photolyse mit UV-A Licht von $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186** in Toluol in Anwesenheit von Wasserstoff und anschließendes Waschen mit Pentan erlaubte es, die gewünschte Verbindung in Reinform herzustellen. Im Gegensatz zu den obigen Ausführungen war die Strukturaufklärung der so erhaltenen Verbindung äußerst herausfordernd und auch eine vollständige NMR-spektroskopische-Untersuchung konnte aufgrund der sehr komplexen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren nur einzelne Strukturelemente identifizieren.



Schema 46. Unabhängige Synthese des Komplexes **279**.

Die chemische Beschaffenheit konnte erst kristallographisch aufgeklärt werden. Es waren viele Anläufe nötig, um die erhaltene Verbindung in ausreichend guter Qualität zu kristallisieren: Letztlich

wurde eine gesättigte Lösung des Materials in Methylenchlorid/Hexafluorbenzol (1:1, v/v) von 20°C über zwei Wochen auf -50°C gekühlt. Der ORTEP-Plot ist in Abbildung **28** gezeigt und offenbarte ein unerwartetes Ergebnis: Die Verbindung **279** ist ein Salz bestehend aus einem Di- σ -H₂-Diruthenium(II)-Anion und einem 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-imidazolium-Kation. Die oktaedrisch koordinierte Ruthenateinheit besteht aus einem Ru₂Cl₅-Kern, der in der anorganischen Literatur auch in einer Handvoll anderer Verbindungen beobachtet wurde.^[87] Jeweils ein IPr-Ligand und ein σ -H₂-gebundener Ligand besetzen die restlichen Koordinationsstellen. Der σ -H₂-Ligand konnte in dem Beugungsexperiment nicht lokalisiert werden, die hohe Restelektronendichte in der Region der freien Koordinationsstelle (Abbildung **28** oben) ist aber ein erstes Indiz für die Existenz des Liganden (vgl. Abschnitt **5.14**). Abschnitt **3.3.2** befasst sich mit detaillierten NMR-Studien zu der Natur der vermeintlichen σ -H₂-Liganden.

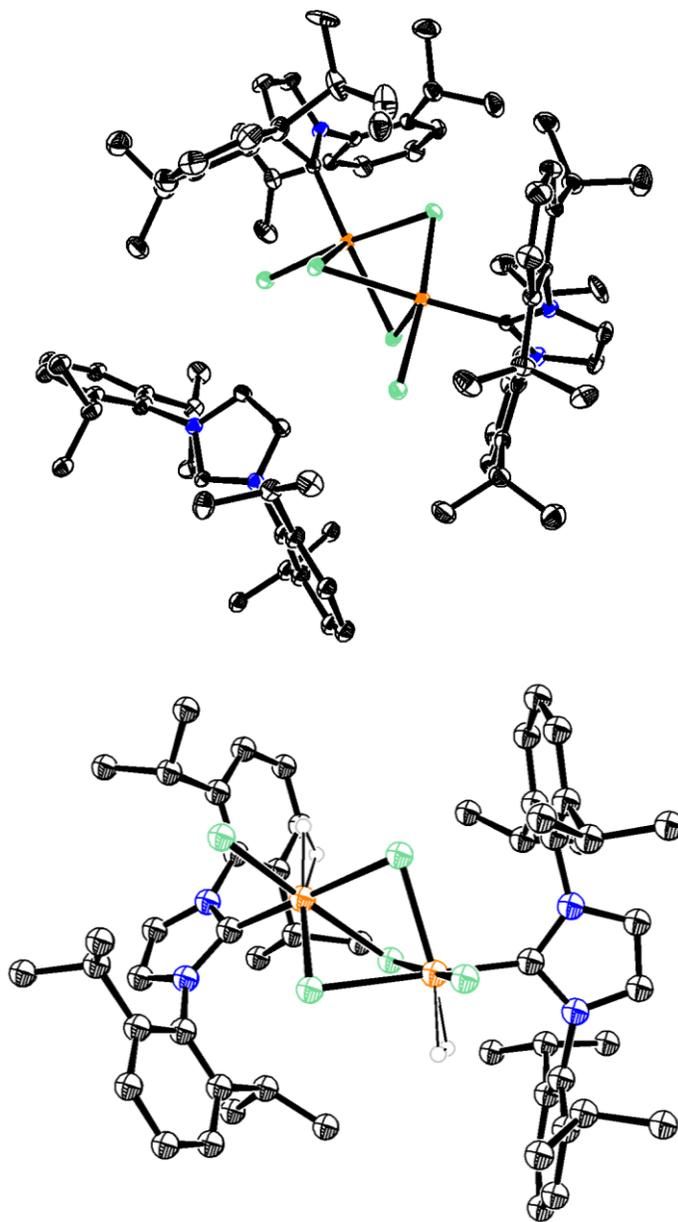
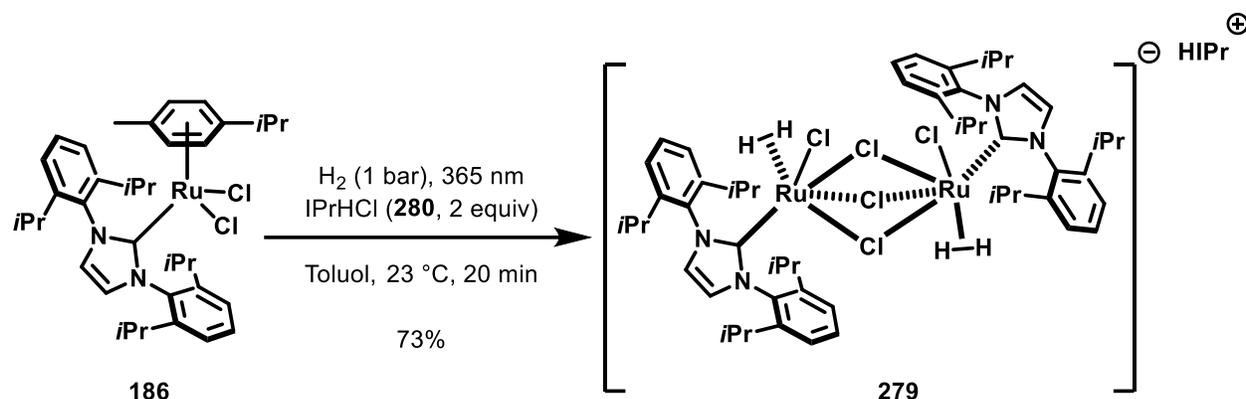


Abbildung 28. Oben: Kristallstruktur des Komplexes **279**. Fehlorderungen und Lösemittelmolekül wurden entfernt (zusammen mit Nils Nöthling). Unten: DFT-optimierte Struktur der Ruthenateinheit. Der σ -H₂-Ligand wurde manuell eingefügt (zusammen mit Christopher Gordon).

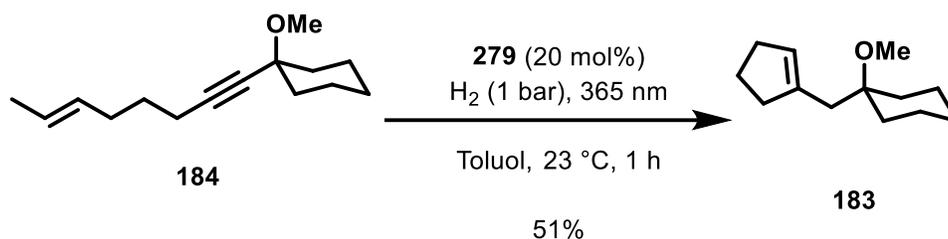
Das Ruthenium/Chlor-Verhältnis von zwei zu fünf zeigt, dass die Verbindung formal aus [(IPr)(η^6 -cymol)RuCl₂] **186** und einem Äquivalent [IPrHCl] **280** besteht, was zu der Idee führte, dass zusätzliches [IPrHCl] **280** die Ausbeute an **279** erhöhen sollte. Tatsächlich führte diese Vermutung zu der Entwicklung einer effizienten Synthese von **279**, wobei die Hinzugabe von 2 Äquivalenten IPrHCl **280** in einer Ausbeute von 73% resultierte (Schema 47).

3.3.1 Identifizierung der Hydrid-Intermediate



Schema 47. Optimierte Synthese des Komplexes **279** (zusammen mit Raphael Zachmann).

Mit einem skalierbaren Zugang zu **279** konnte die katalytische Aktivität in der hydrierenden Metathese studiert werden. Ein erstes Kontrollexperiment zeigte, dass der isolierte Komplex ein kompetenter Katalysator für die hydrierende Metathese ist. Das gewünschte Produkt **279** konnte in 51% Ausbeute isoliert werden (Schema 48).



Schema 48. Komplex **279** ist ein kompetenter Katalysator für die hydrierende Metathese.

Die vergleichsweise niedrige Ausbeute selbst bei 20 mol% Katalysatorbeladung zeigte jedoch, dass die Effizienz dieses Komplex geringer ist als die des Präkatalysators $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186**. Um diesen Verdacht zu erhärten, wurde eine Reaktionskinetik der hydrierenden Metathese mit beiden Katalysatoren bei 20 mol% Beladung mittels GC-FID-Analyse aufgenommen, um die Reaktionsgeschwindigkeiten miteinander zu vergleichen. Aufgrund der dimeren Zusammensetzung von **279** wurde angenommen, dass nur ein Rutheniumatom katalytisch aktiv ist. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung 29 zu sehen und verdeutlichen, dass in der Tat beide Katalysatoren signifikant unterschiedliche Geschwindigkeitsraten aufweisen.

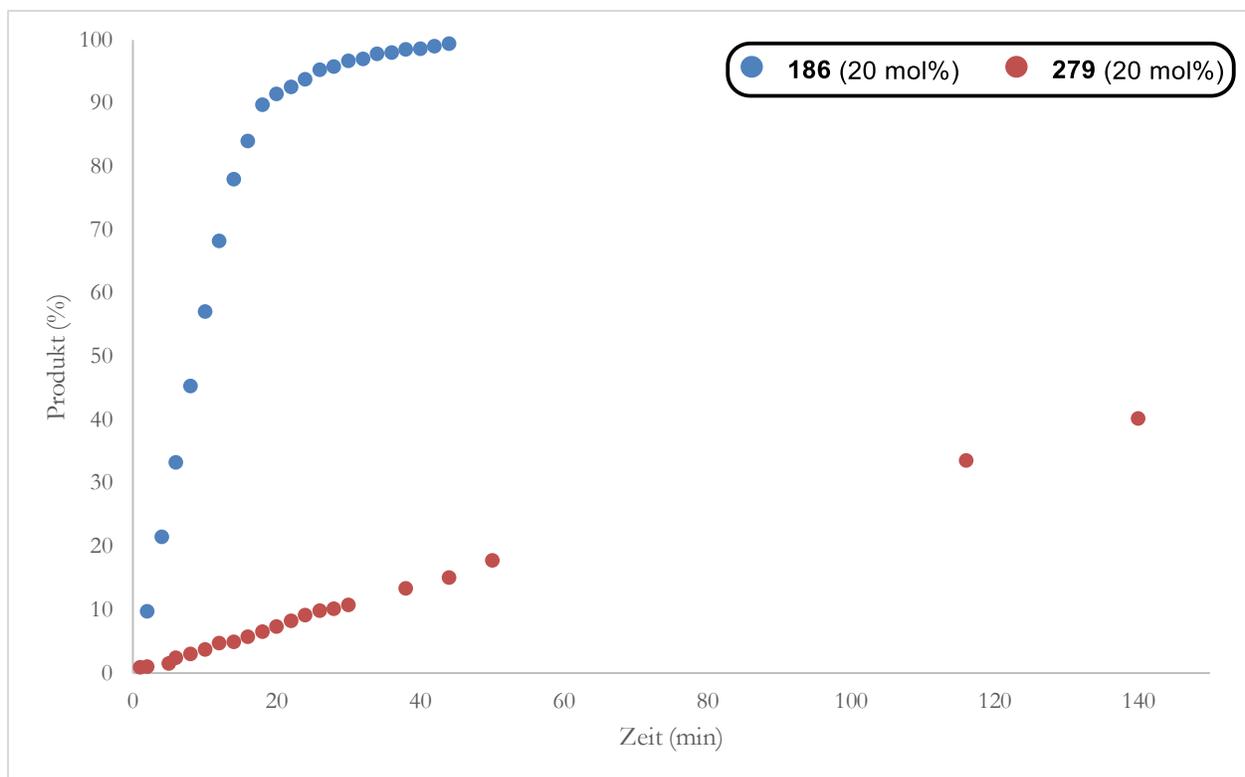
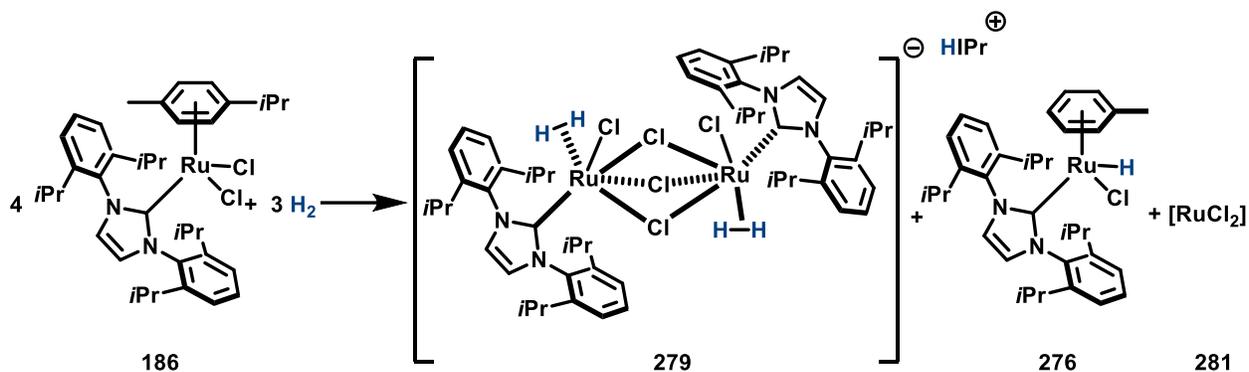


Abbildung 29. Umsatz-Zeit-Diagramm der hydrierenden Metathese mit **186** und **279** als Katalysator.

Der Präkatalysator $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186** erreicht vollen Umsatz bereits nach circa 40 Minuten, wohingegen der Komplex **279** das Substrat deutlich langsamer in das Produkt umwandelt und innerhalb der Messzeit zu keinem vollen Umsatz führt. Diese Daten legen nahe, dass auch Komplex **279** nicht die relevante Katalysatorspezies ist und eine solche auch nur vergleichsweise ineffizient aus **279** generiert werden kann. Wahrscheinlich ist der $\sigma\text{-H}_2$ -Komplex eine Spezies, die nicht direkt auf dem Katalysezyklus liegt, sondern ein ineffizientes Reservoir für die katalytisch aktive Spezies bildet. Die deutlich reduzierte Effizienz von **279** ist aber in jedem Fall negativ für die hydrierende Metathese und entzieht dem Katalysesystem aktives Ruthenium.

In der Gesamtbetrachtung zeigt sich, dass sowohl der Monohydridkomplex **276** als auch der $\sigma\text{-H}_2$ -Komplex **279** keine echten Intermediate des Katalysezyklus sind, sondern Zersetzungsprodukte, die ein ideales Szenario vermeidet. Simple Betrachtung der Massenbilanz macht deutlich, dass für vier Präkatalysatormoleküle je ein Äquivalent **276** und ein Äquivalent **279** entsteht.



Schema 49. Massenbilanz der Reaktion von Präkatalysator **186** mit Wasserstoff.

Da dabei formal ein Äquivalent HCl entsteht, das vermutlich durch Protonolyse einer [(IPr)RuCl₂]-Spezies freies [IPrHCl] **280** und den Komplex **279** generiert, muss in der Massenbilanz auch eine „IPr-freie“-[RuCl₂]-Spezies **281** gebildet werden. Dies entzieht dem System weiterhin aktives Ruthenium. In Hinblick auf die Synthese des Hoveyda-Grubbs-artigen Carbens **237** in Kapitel 3.2.4 ist es wahrscheinlich, dass auch die Bildung der Hydridkomplexe **276** und **279** mitverantwortlich für die niedrige Ausbeute des Carbenkomplexes **237** sind. Für den Fortschritt der hydrierenden Metathese ist es folglich sinnvoll, diese Zersetzungsprozesse, die ultimativ auch für Nebenreaktionen sorgen, mit geeigneten Methoden (Ligandenentwicklung, Additive) zu unterdrücken.

3.3.2 Charakterisierung des anionischen Ruthenium σ -H₂-Komplexes

Die Entdeckung des Komplexes **279** war ein unerwartetes Ergebnis; die Vorstellung eines σ -H₂ Komplexes als relevante Katalysatorspezies war zwar schon seit den frühen Arbeiten aus der *trans*-Hydrierung bekannt,^[31a] jedoch ist die dimere Natur und vor allem die negative Ladung des Komplexes in dieser Kombination vermutlich präzedenzlos. Dies animierte zu gründlichen Studien der strukturellen Eigenschaften des Komplexes und insbesondere der Bindungssituation des σ -H₂-Liganden.

Grundsätzlich sind σ -H₂-Komplexe seit den Arbeiten von Kubas in den 1980er Jahren^[88] eine etablierte Verbindungsklasse und haben den Status als chemische Kuriositäten mittlerweile abgelegt.^[89] Die Anzahl der Vertreter dieser Klasse steigt stetig an und die Annahme, dass σ -H₂-Komplexe wichtige Intermediate in der Hydrierchemie sind, ist derweil weit verbreitetes Lehrbuchwissen. Das Wasserstoffmolekül als solches ist ein amphoterer Ligand, das an eine Vielzahl von (ungesättigten) Metallfragmenten koordinieren kann. Eine qualitative Analyse der Bindungssituation kann mithilfe des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells getroffen werden, das an die Orbitalwechselwirkungen eines

metallgebundenen Olefins erinnert. Die Hinbindung des Wasserstoffmoleküls über die $\sigma(\text{H-H})$ Bindung in ein leeres Metall d-Orbital lässt den H₂-Liganden als eine Lewis Base fungieren. Die π -Rückbindung des antibindenden $\sigma^*(\text{H-H})$ -Orbitals mit einem gefüllten Metall-d-Orbital verleihen dem Liganden hingegen Lewis-saure Eigenschaften (Abbildung 30).^[90]

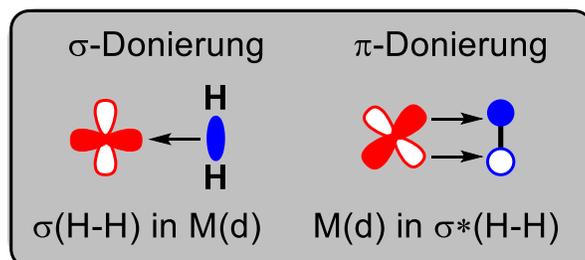
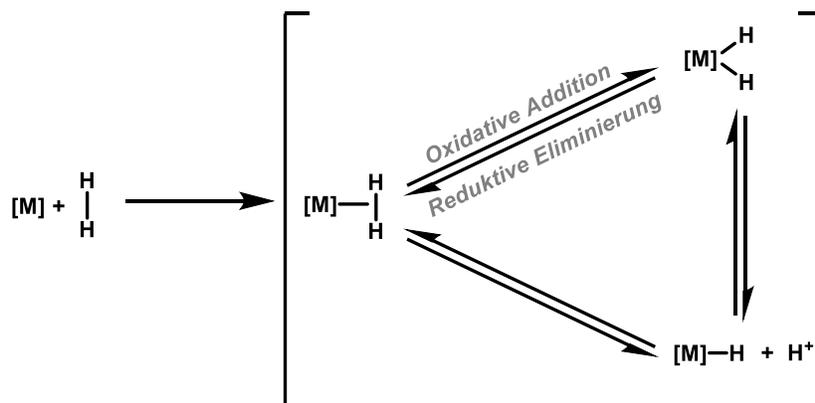


Abbildung 30. Orbitalwechselwirkungen eines σ -H₂-Liganden mit einem Metallfragment.

Die Amphoterie des H₂-Liganden ermöglicht eine außerordentliche Flexibilität, sich an die Elektronik eines Metallfragments anzupassen. In der Tat gibt es in der Literatur Beispiele, in der der H₂-Ligand fast nur über σ -Hinbindung (sehr elektronenarme Metalle) oder fast nur über π -Rückbindung (sehr elektronenreiche Metalle) an das Metall koordiniert.^[91] Für die Aktivierung des Wasserstoffmoleküls muss eine dieser beiden Wechselwirkungen hinreichend groß werden, um einen H-H Bindungsbruch zu initiieren. Nimmt die σ -Hinbindung Überhand, so erfolgt ein heterolytischer Bindungsbruch unter Ausbildung eines Metallmonohydridkomplexes und eines Protons. Die Überpopulation des antibindenden $\sigma^*(\text{H-H})$ Orbitals durch ausgeprägte π -Rückbindung resultiert in der homolytischen Aktivierung des Wasserstoffs unter Bildung eines Metaldihydridkomplexes (Schema 50).



Schema 50. Tautomerie von Metallhydridkomplexen.

Normalerweise liegt das in Schema **50** gezeigte tautomere Gleichgewicht auf einer Seite und es kann klar differenziert werden, ob eine Hydrierung über einen Dihydrid- oder einen Monohydrid-Mechanismus (vgl. Abschnitt **1.3**) verläuft. Kubas-Komplex **282** (Abbildung 32) ist eine berühmte Ausnahme in der die nicht-klassische Koordination als σ -H₂-Komplex und der klassische Dihydridkomplex in einem ~4:1 Verhältnis coexistieren.^[88b, 92]

Es existiert eine Vielzahl stabiler, isolierbarer σ -H₂-Metallkomplexe. Ab wann ein σ -H₂-Ligand in zwei Hydridliganden übergeht ist, mehr oder weniger willkürlich, über den Abstand d_{HH} der beiden Wasserstoffatome festgelegt (Abbildung **31**).

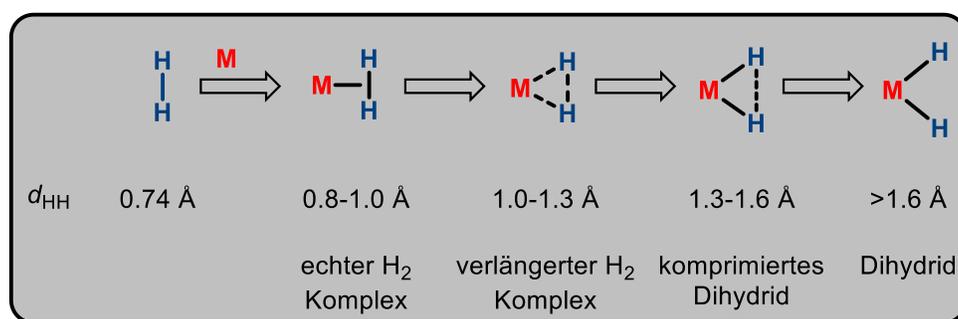


Abbildung 31. Klassifikation von σ -H₂-Komplexen nach Kubas.^[89a]

Wie oben bereits angedeutet ist die Elektronik des Metallfragments eines σ -H₂-Komplexes entscheidend dafür, in welchem Ausmaß die H–H-Bindung aktiviert wird. Es ist vor allem die π -Rückbindung in das $\sigma^*(\text{H–H})$ Orbital, die die Bindungsordnung verringert und damit d_{HH} vergrößert. Dementsprechend verwundert es nicht, dass die meisten echten σ -H₂-Komplexe (di)kationische, elektronenarme Metallfragmente enthalten. Einige Beispiele von σ -H₂-Komplexen mit neutralen Metallfragmenten sind in Abbildung **32** gezeigt.^[81a, 93]

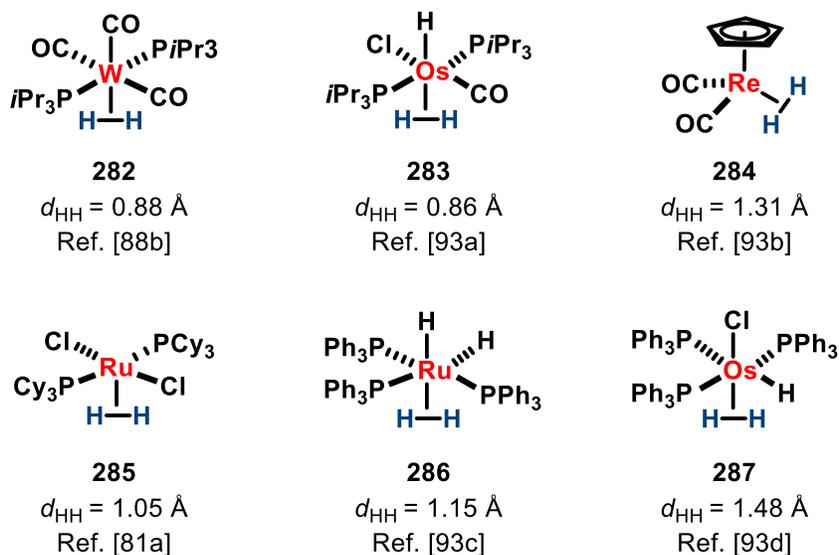


Abbildung 32. Ausgewählte Beispiele von σ -H₂-Komplexen.

Eine qualitative Analyse der Komplexe zeigt zum einen, dass die echten σ -H₂-Komplexe (**282** und **283**) π -acide Liganden Kohlenstoffmonoxid-Liganden tragen. Solche Liganden verringern die Elektronendichte am Metall über π -Rückbindung; insbesondere können diese Liganden aber auch um das selbe Metall-d-Orbital konkurrieren, wenn sie *trans*-ständig zum σ -H₂-Liganden stehen. Komplexe, die hingegen starke σ -Donoren wie beispielsweise Phosphinliganden oder Hydridliganden enthalten, besitzen meist H₂-Liganden, die einen d_{HH} von $> 1 \text{ \AA}$ besitzen, da hier vermutlich die Gesamtelektronendichte am Metall vergleichsweise hoch ist (**285**, **286** und **287**). Dass diese Verallgemeinerungen aber mit Vorsicht vorgenommen werden sollten, zeigt Verbindung **284**: Trotz zweier π -acider Liganden und eines moderat-elektronenschiebenden Cyclopentadienylliganden qualifiziert sich dieses System schon als komprimiertes Dihydrid. Es ist letztlich das Zusammenspiel aus vielen Faktoren wie der Ligandensphäre, der Koordinationsgeometrie, des Ladungszustands des Metalls und der Stellung des Metalls im Periodensystem, die über d_{HH} entscheiden.^[94]

Mit etwas größerer Sicherheit kann konstatiert werden, dass echte σ -H₂-Komplexe sehr selten mit negativ geladenen Metallfragmenten entstehen. Eine umfangreiche Literatursuche ergab sechs Beispiele von Komplexen, die sich entweder als echte oder als verlängerte σ -H₂-Komplexe beschreiben lassen (Abbildung 33).

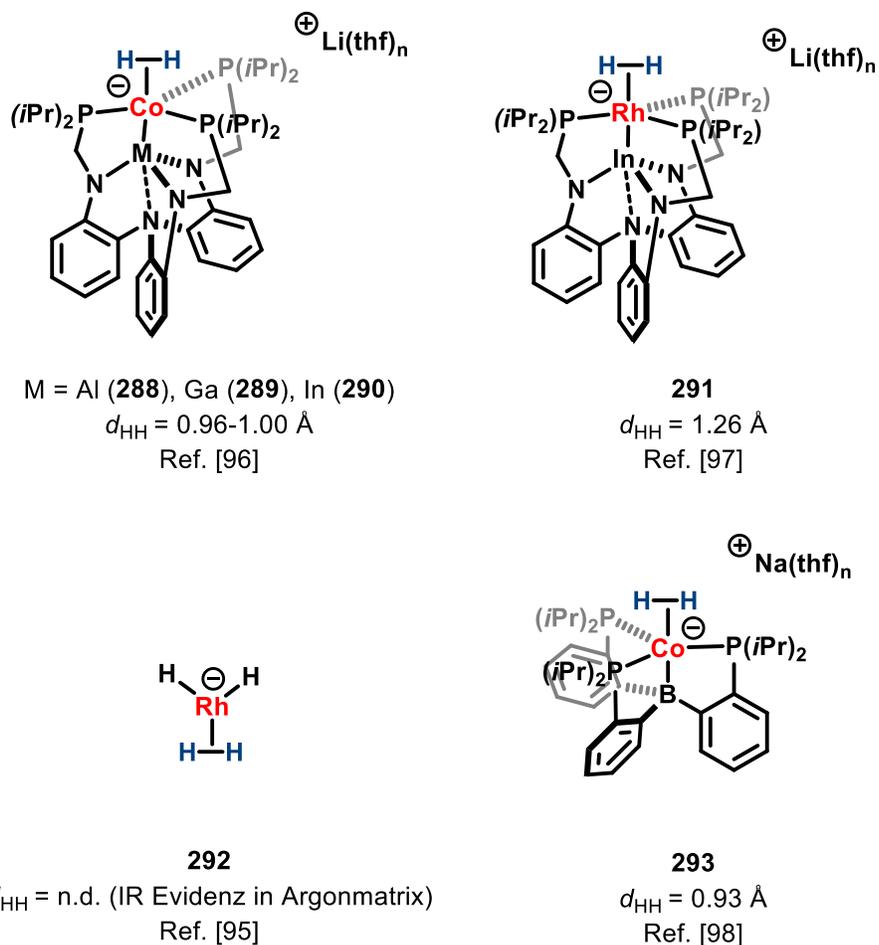


Abbildung 33. Literaturbekannte Beispiele für σ -H₂-Komplexe mit einem anionischen Metallfragment.

Mit Ausnahme des Komplexes **292**,^[95] der nur in einer Argonmatrix isoliert wurde, sind alle hier gezeigten Komplexe (**288**, **289**, **290**^[96] und **291**^[97] und **293**^[98]) im Jahre 2017 oder danach entdeckt worden. Ihnen ist gemeinsam, dass sie von einem tetrapodalen Ligandensystem stabilisiert werden, das sich aus jeweils drei Phosphinliganden und einem Hauptgruppenelement zusammensetzt. Letzteres ist sicherlich mitverantwortlich für die Beobachtung eines $d_{\text{HH}} < 1.3 \text{ \AA}$, da es als Z-Ligand die Elektronendichte am Metall verringert und somit auch die π -Rückbindung in das $\sigma^*(\text{H-H})$ Orbital schwächt.

Die voranstehende Analyse ließ es reizvoll erscheinen, in den strukturellen Studien zum Komplex **279** vor allem die Frage zu stellen, ob ein echter σ -H₂-Komplex mit $d_{\text{HH}} < 1.0 \text{ \AA}$ vorliegt. Grundsätzlich gibt es verschiedenste Methoden, um d_{HH} eines Metallkomplexes zu bestimmen. Diese basieren vor allem auf Beugungsexperimenten oder auf NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Daten aus den Kristallstrukturanalysen von **279** waren qualitativ leider nicht ausreichend um den d_{HH} zu bestimmen.

Ein Neutronenbeugungsexperiment an Metallhydriden ist eine außerordentlich präzise Methode, um den Bindungsabstand d_{HH} zu messen, jedoch barg dieses Verfahren einige, im Rahmen dieser Arbeit, unüberwindbare Hürden. Zum einen braucht es für ein Neutronenbeugungsexperiment Kristalle mit einer Kantenlänge von > 4 mm, welche nur über perfekt optimierte Kristallisationsbedingungen erlangt werden können. Zum anderen ist die verfügbare Messzeit weltweit stark limitiert, da es nur einige wenige Institute gibt, die die experimentellen Gegebenheiten besitzen, um ein solches Experiment durchzuführen.

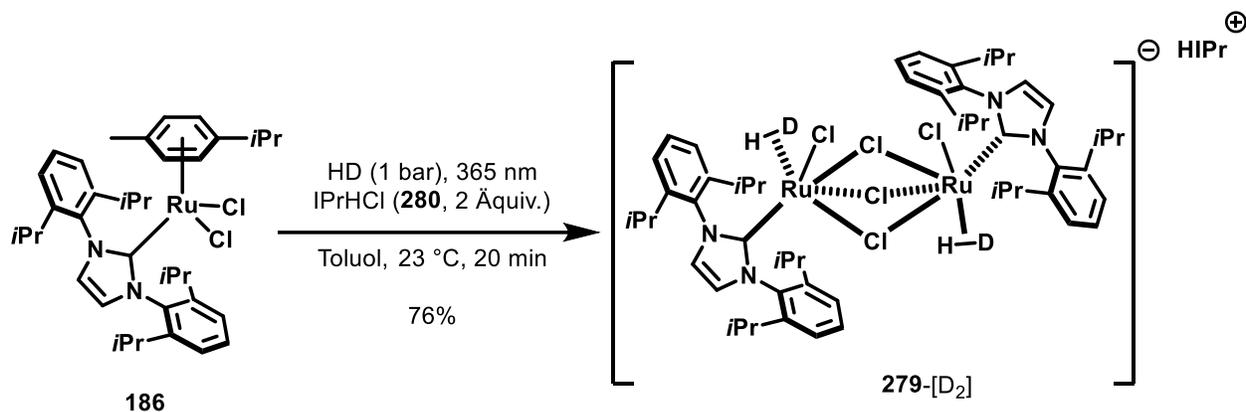
In praktischer Hinsicht weitaus einfacher können über die sogenannte $^1J_{HD}$ Methode und über die $T_1(\text{min})$ Methode Ergebnisse generiert werden, die mit den Werten aus Beugungsexperimenten vergleichbar genau sind.

Von allen NMR-basierten Methoden ist die $^1J_{HD}$ Methode wahrscheinlich die populärste, da sie praktisch einfach durchzuführen ist und die Auswertung kein Expertenwissen erfordert. Zudem liefert diese Methode zuverlässige Ergebnisse, die sehr oft gut mit den Daten aus Neutronenbeugungsexperimenten korrelieren. Die simple Herstellung des σ -HD-Isotopomers des zu untersuchenden σ -H₂-Komplexes führt dazu, dass das normalerweise breite Singulett im Hydridbereich des ^1H -NMR-Spektrums zu einem Triplett mit 1:1:1-Intensität wird. Die Kopplungskonstante $^1J_{HD}$ dieses Triplets korreliert invers mit dem Bindungsabstand d_{HH} . Die Gruppen von Morris^[99] und Heinekey^[100] haben mittels Daten aus Beugungsexperimenten, von sowohl Röntgen- als auch Neutronenstrahlen und $^1J_{HD}$ Werten von einer Vielzahl an σ -H₂-Komplexen empirische Gleichungen entwickelt, die es ermöglichen d_{HH} aus $^1J_{HD}$ zu berechnen.

$$d_{HH} = 1.42 - 0.0167J_{HD} \text{ (Morris)}$$

$$d_{HH} = 1.44 - 0.0168J_{HD} \text{ (Heinekey)}$$

Die Synthese des analogen σ -HD-Komplexes **279**-[D₂] gelang problemlos, indem H₂ durch kommerziell erhältlichen teildeutერიerten Wasserstoff (HD) ausgetauscht wurde (Schema **51**).



Schema 51. Synthese von **279-[D₂]**.

Die übereinandergelegten ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **279** und **279-[D₂]** in Abbildung 34 zeigen, wie das breite Singulett bei -11.3 ppm in ein 1:1:1 Triplett mit einer Kopplungskonstante von $J = 29.4$ Hz übergeht.

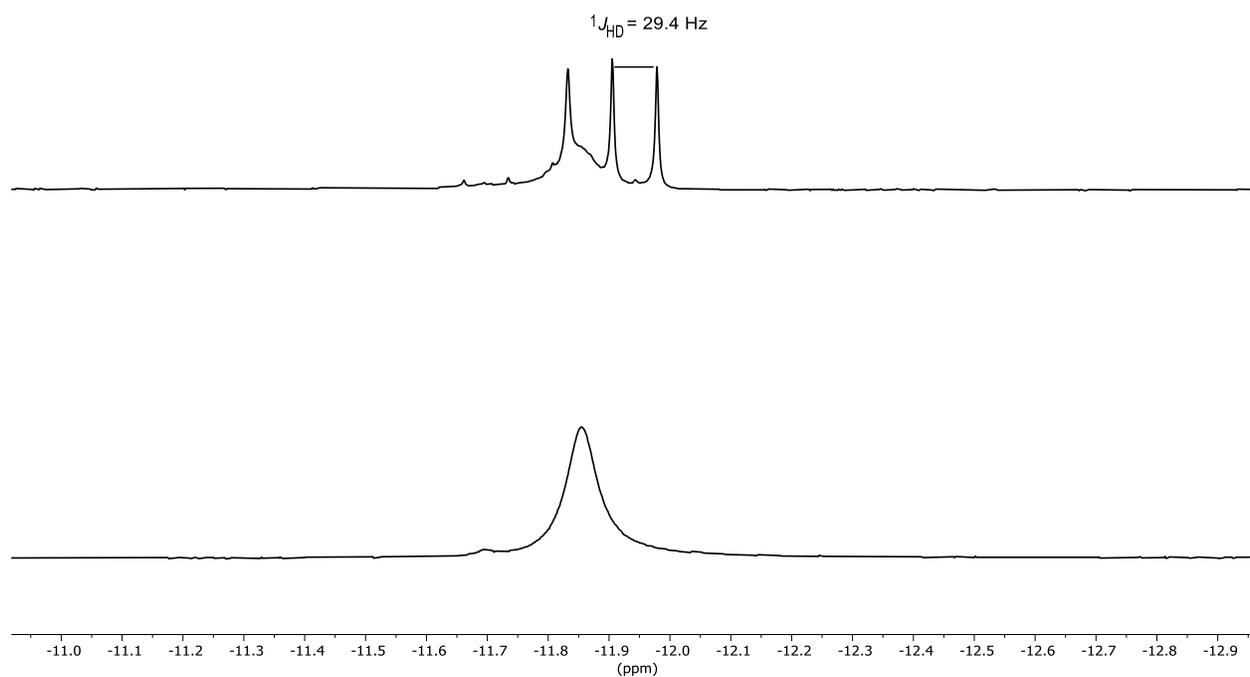


Abbildung 34. Übereinandergelegte ¹H-NMR-Spektren von **279-[D₂]** (oben) und **279** (unten).

Die Anwendung der Gleichungen mit $J = 29.4$ Hz gibt folgende Werte:

$$d_{HH} = 1.42 - 0.0167 * 29.4 = 0.93 \text{ \AA} \text{ (Morris)}$$

$$d_{HH} = 1.44 - 0.0168 * 29.4 = 0.95 \text{ \AA} \text{ (Heinekey)}$$

Die gemittelten Werte beider Gleichungen sind somit 0.94 \AA und zeigen, dass der σ -H₂-Komplex **279** nach der Klassifikation von Kubas ein echter σ -H₂-Komplex mit $d_{HH} < 1.0 \text{ \AA}$ ist.

Um dieses Ergebnis mit einer unabhängigen Methode zu verifizieren, wurde als nächstes die $T_1(\text{min})$ Methode zur Bestimmung von d_{HH} angewandt. Dieses Verfahren wurde von Crabtree entwickelt und sieht vor, in einem ¹H-NMR-Experiment die minimale Relaxationszeit des Wasserstoffatoms des σ -H₂ Liganden durch Temperaturniedrigung zu bestimmen.^[101] In der Theorie ist die minimale Relaxationszeit $T_1(\text{min})$ proportional zur sechsten Wurzel aus d_{HH} . Der so erhaltene Wert kann dann in die jeweiligen Gleichungen eingesetzt werden, um ein Ergebnis zu erhalten, das d_{HH} in Abhängigkeit der relativen Geschwindigkeit der Rotation (schneller oder langsamer als die Spektrometerfrequenz) des σ -H₂-Liganden angibt.

$$d_{HH}^{\text{langsam}} = 5.81 \sqrt[6]{\frac{T_1(\text{min})}{\nu}}$$

$\nu = \text{Spektrometerfrequenz in MHz}$

$$d_{HH}^{\text{schnell}} = 4.61 \sqrt[6]{\frac{T_1(\text{min})}{\nu}}$$

Da die Relaxationszeit stark von der Rotation des σ -H₂-Ligandes beeinflusst wird und die relative Rotationsgeschwindigkeit oftmals nicht bekannt ist, kann nur ein Bereich von d_{HH} angegeben werden, dessen Grenzen über d_{HH}^{langsam} und d_{HH}^{schnell} gegeben sind. Diese vermeintliche Schwäche der Methode kann minimiert werden, indem die erhaltenen Werte mit Werten aus anderen Methoden verglichen werden; die bessere Übereinstimmung der jeweiligen Ergebnisse lässt dann in vielen Fällen sogar eine Klassifizierung der Rotationsgeschwindigkeit des σ -H₂-Liganden zu. In Anwendung auf den Komplex **279** wurde in einem ¹H-NMR-Experiment durch sukzessive Temperaturniedrigung eine $T_1(\text{min})$ Zeit von 11.773 ms auf einem 300 MHz Spektrometer gefunden. Einsetzen des erhaltenen Wertes in die beiden obigen Gleichungen ergibt die Werte $d_{HH}^{\text{langsam}} = 1.06 \text{ \AA}$ und $d_{HH}^{\text{schnell}} = 0.85 \text{ \AA}$. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Vorgehen stimmen die erhaltenen Werte nicht gut mit dem

Wert der $^1J_{\text{HD}}$ Methode von 0.94 Å überein und die Zuordnung in eine der beiden Rotationsklassen ist nicht möglich. Interessanterweise berichtete Morris in einem Übersichtsartikel von 2007 über genau dieses Verhalten von einigen σ -H₂-Komplexen und entwickelte eine weitere Gleichung, um die Rotationsgeschwindigkeit zu ermitteln.^[102]

$$\frac{d_{\text{HH}}^{\text{von } J(\text{HD})}}{581.5 \sqrt[6]{\frac{T_1(\text{min})}{\nu}}} = 1.0 \text{ (langsam) or } 0.794 \text{ (schnell)}$$

Anwendung dieser Gleichung mit den für den Komplex **279** erhaltenen Daten gibt einen Wert von 0.89. Laut Morris^[102] kann für σ -H₂-Komplexe, die Werte zwischen 1.0 und 0.794 geben, der Bindungsabstand d_{HH} über den gemittelten Wert von $d_{\text{HH}}^{\text{langsam}}$ und $d_{\text{HH}}^{\text{schnell}}$ erhalten werden. Der Mittelwert für die Daten von Komplex **279** beträgt 0.96 Å und ist somit in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 0.94 Å der $^1J_{\text{HD}}$ Methode.

Die Ursache für die Beobachtung dieser Daten kann sein, dass der zu untersuchende σ -H₂-Komplex eine Rotationsgeschwindigkeit besitzt, die ähnlich zu der Spektrometerfrequenz ist. Ein weiteres Charakteristikum für Komplexe dieser Art kann durch eine $\ln(T_1(\text{min}))/T^{-1}$ Auftragung erhalten werden. Typischerweise ergeben diese Graphen für Komplexe, die entweder Werte von 1.0 oder 0.794 ergeben, ein V-förmiges Profil, mit einem „scharfen“ Minimum. Allerdings wird für Komplexe, die Werte zwischen diesen Grenzen aufweisen, eine Abflachung des V-förmigen Profils beobachtet, was als ein Indiz für eine Rotationsgeschwindigkeit nahe der Spektrometerfrequenz gedeutet werden kann. In der Tat wurde ein abgeflachter Graph der $\ln(T_1(\text{min}))/T^{-1}$ Auftragung für den Komplex **279** beobachtet (Abbildung **35**).

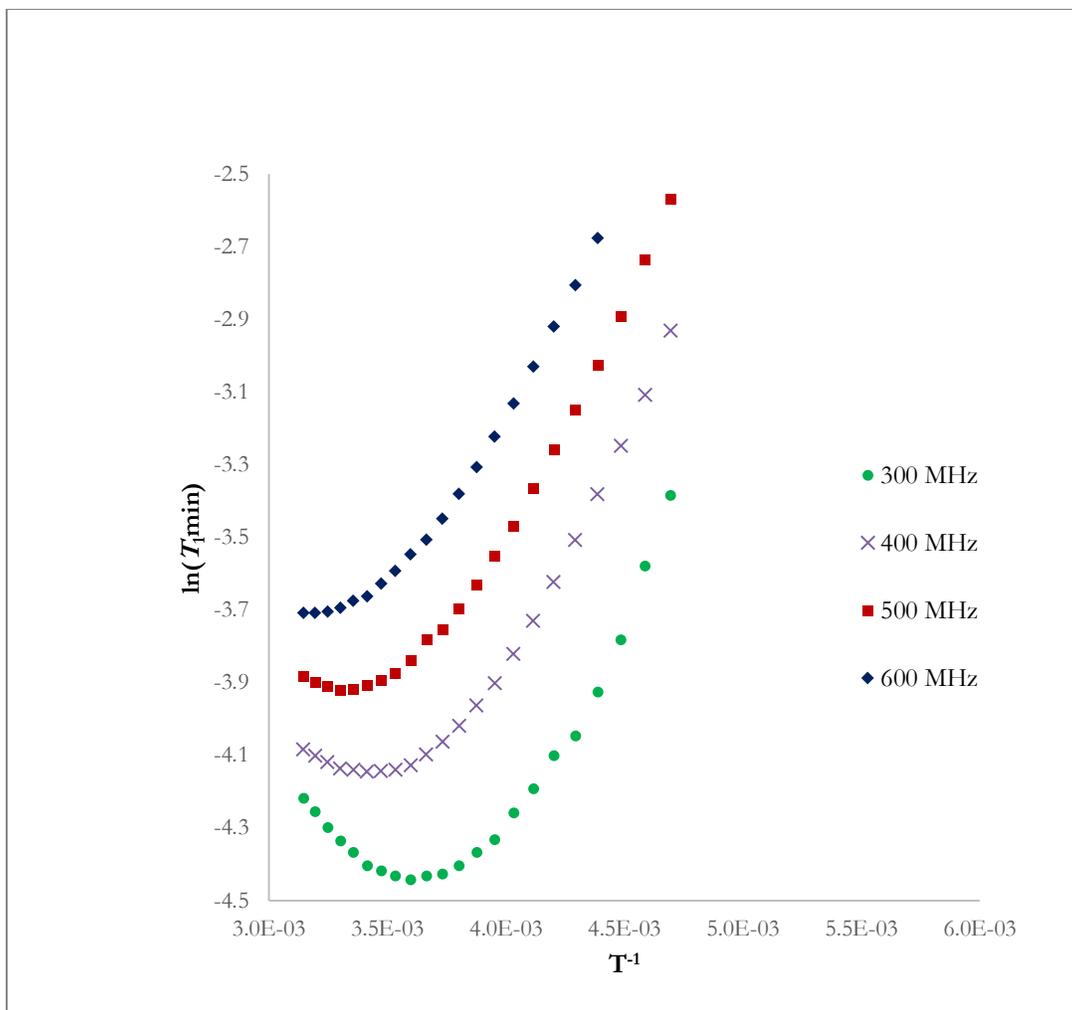


Abbildung 35. $\ln(T_1(\text{min}))/T^{-1}$ Auftragung (zusammen mit Markus Leutzsch).

Interessanterweise lässt sich an den Auftragungen der Feldstärken von 600, 500 und 400 MHz sogar erkennen, dass die Minima derart flach sind, dass überhaupt kein parabelförmiges Profil erzeugt werden konnte. Die Kurve der Auftragung von 300 MHz ist jedoch charakteristisch für einen Komplex, dessen σ -H₂-Ligand eine Rotationsgeschwindigkeit nahe der Spektrometerfrequenz aufweist und rechtfertigt somit die Bildung des Mittelwerts von d_{HH}^{langsam} und d_{HH}^{schnell} . Zusammenfassend liefert die $T_1(\text{min})$ Methode also einen Bindungsabstand d_{HH} von 0.96 Å und stimmt gut mit dem vorher bestimmten Wert aus der $^1J_{HD}$ Methode von 0.94 Å überein.

In diesem Zusammenhang interessant ist auch der von James und Mitarbeitern beschriebene Komplex **294**, der nicht nur strukturell mit dem Komplex **279** verwandt ist, sondern auch ein ähnliches Verhalten in der $\ln(T_1(\text{min}))/T^{-1}$ Auftragung zeigt (Abbildung 36).^[103]

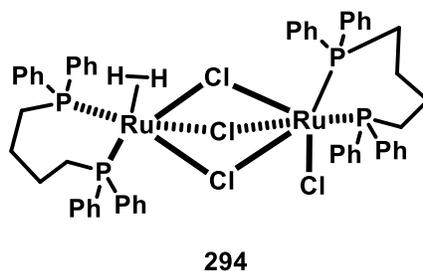


Abbildung 36. Literaturbekannter Komplex **294** der strukturelle und spektroskopische Ähnlichkeiten mit dem Komplex **279** besitzt.^[103]

Abschließend wurden DFT-Rechnungen herangezogen, um mehr über die Natur des σ -H₂-Liganden und den Bindungsabstand d_{HH} zu erfahren. Eine Geometrie-Optimierung ausgehend von der Kristallstruktur von **279** auf dem PBE0/Def2-SVP/SDD-Level ergab ein d_{HH} für den σ -H₂-Liganden von 0.93 Å und ist somit konsistent mit den Ergebnissen der NMR-Studien. Eine Darstellung der Elektronendichte der Ru-(H₂)-Ebene zeigt, dass die H–H-Bindung über eine konstant hohe Elektronendichte verfügt und impliziert damit den intakten Charakter der Bindung (Abbildung 37).

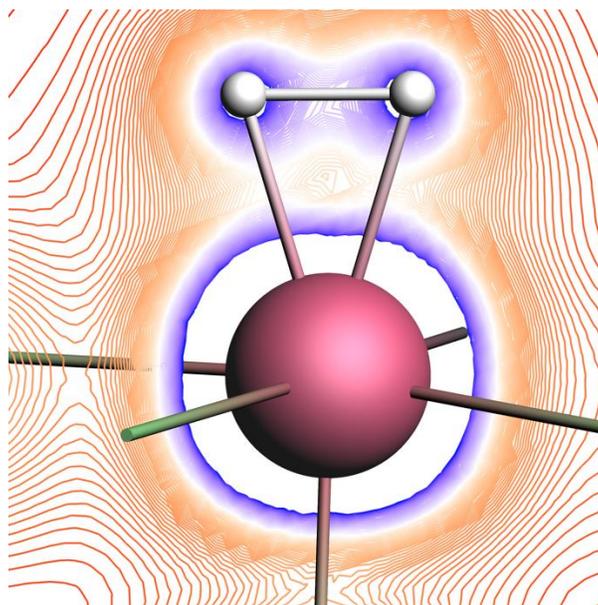
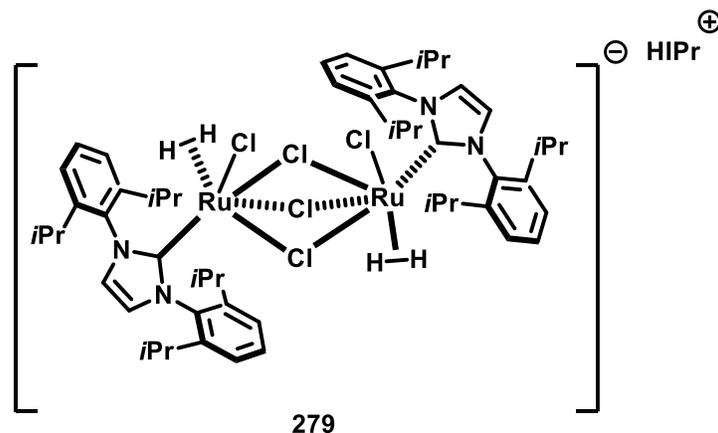


Abbildung 37. Auftragung der Elektronendichte in der Ru–H₂-Ebene. Blaue Regionen illustrieren hohe Elektronendichte, rote Regionen illustrieren niedrige Elektronendichte (zusammen mit Christopher Gordon).

Zusammenfassend hinterlassen die verwendeten Methoden wenig Zweifel darüber, dass der Komplex **279** ein echter σ -H₂-Komplex mit einem $d_{\text{HH}} < 1.0$ Å ist (Tabelle 14). Damit nimmt dieser Komplex eine Sonderstellung in der Klasse der σ -H₂-Komplexe ein, da er vermutlich der erste negativ geladene Rutheniumkomplex dieser Art ist.

Tabelle 14. Zusammenfassung der Ergebnisse der strukturellen Studien.



| | $^1J_{\text{HD}}$ | $T_1(\text{min})$ | DFT |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|------|
| $d_{\text{HH}}(\text{\AA})$ | 0.94 | 0.96 | 0.93 |

Eine konzeptionell interessante Frage ist, warum der Komplex **279** einen echten σ -H₂-Komplex ausbildet und damit gleichbedeutend warum die H–H Bindungsaktivierung nicht weiter fortgeschritten ist. Alle in der Einleitung erwähnten Strukturelemente, die eine σ -Koordination begünstigen, wie beispielsweise π -acide Liganden oder kationische Ladung, fehlen in Komplex **279**. Zudem sind NHC-Liganden gute σ -Donor-Liganden, die im Zusammenspiel mit den Chloridliganden als π -Donoren ein relativ elektronenreiches Rutheniumatom erzeugen sollten. Zwei strukturelle Eigenschaften des Komplexes **279** (vgl. Abbildung **28**) bieten einen Erklärungsansatz: Aufgrund der verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie des Rutheniums weicht der *trans*-ständige Chloridligand signifikant von der idealen Linearität zum σ -H₂-Liganden ab (Cl–Ru–(H₂) 169.6°). Eine verminderte Kommunikation zwischen den π -symmetrischen Orbitalen kann die Folge sein. Dadurch ist die $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ Wechselwirkung der Ru–Cl-Bindung verringert, was zusätzlich auch zur Verminderung der $d_{\pi} \rightarrow \sigma^*(\text{HH})$ Rückbindung führen könnte. Weiterhin ist festzustellen, dass die Ru–C(IPr)-Bindung mit 2.004 Å auffallend kurz ist. Von allen 68 literaturbekannten [(IPr)Ru]-Komplexen ist die Ru–C-Bindung im σ -H₂-Komplex **279** die kürzeste (Abbildung **38**).

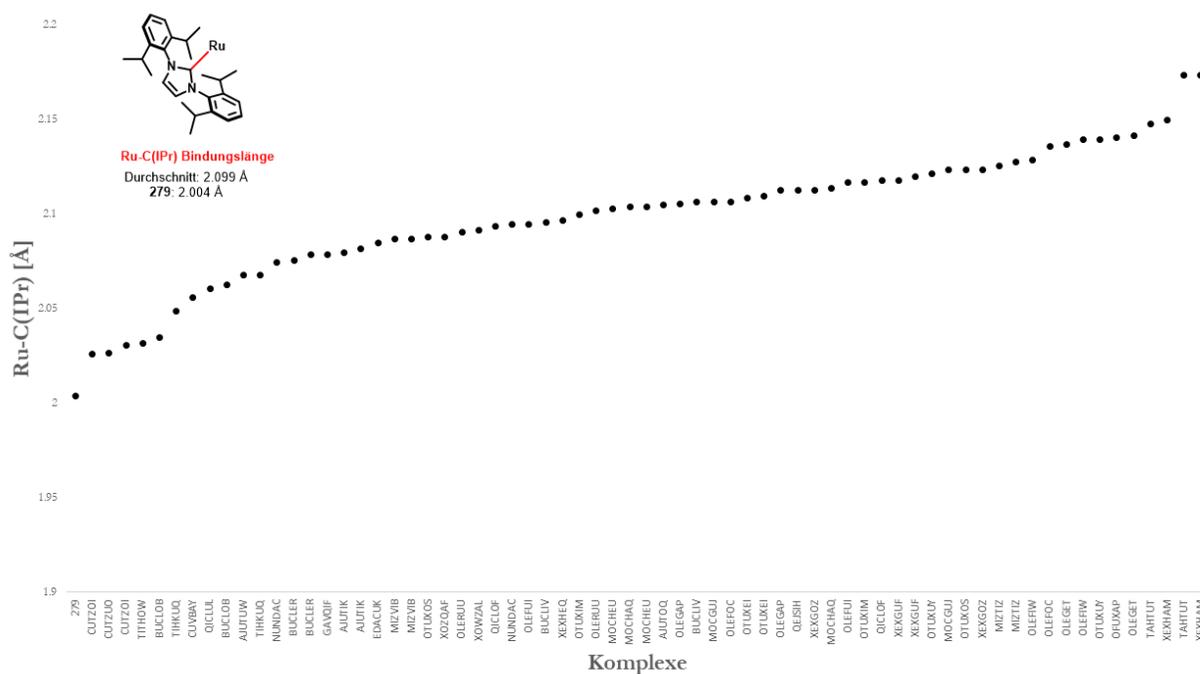


Abbildung 38. Vergleich der Bindungslängen von [(IPr)Ru]-Komplexen mit dem Komplex **279** (zusammen mit Nils Nöthling). Komplexe sind mittels der CCDC-Kennung codiert.

Diese Beobachtung ist konsistent mit einer verstärkten Rückbindung ($d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$) von besetzten Metall-d-Orbitalen in das leere p-Orbital des NHC-Liganden. In der Konsequenz wird Elektronendichte vom Rutheniumatom auf den NHC-Liganden transferiert. Diese Elektronendichte ist somit nicht mehr für die Rückbindung in das $\sigma^*(\text{H-H})$ Orbital verfügbar und verhindert die weitere Aktivierung der H–H Bindung. Die π -Acidität von NHC-Liganden wurde lange Zeit unterschätzt, ist aber mittlerweile in der Literatur etabliert.^[104]

3.3.3 Fazit

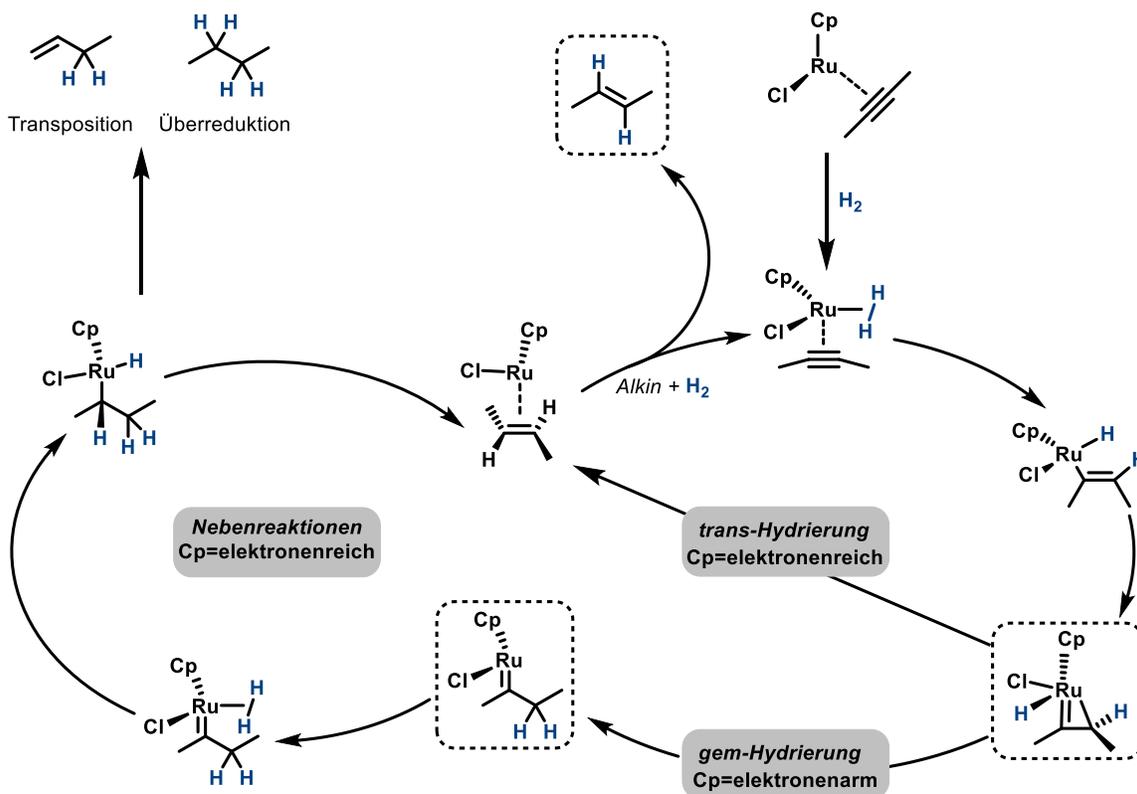
Es wurden zwei Zersetzungsprodukte des Präkatalysators **186**, die während der hydrierenden Metathese entstehen, identifiziert und vollständig charakterisiert. Dabei ist der Komplex **276** für Nebenreaktionen verantwortlich. Der σ -H₂-Komplex **279** ist ein kompetenter Katalysator für die hydrierende Metathese, dessen Rate allerdings signifikant geringer ist als die des Präkatalysators. Komplex **279** stellt somit ein Reservoir (off-cycle resting state) für die katalytisch aktive Rutheniumspezies dar. Studien zur Struktur des Komplexes **279** bestätigten die σ -Koordination des Wasserstoffliganden und kategorisieren diesen Komplex als einen „echten“ σ -H₂-Komplex mit $d_{\text{HH}} < 1.0 \text{ \AA}$

4. Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurde die *gem*-Hydrierung von internen Alkinen mit Rutheniumkatalysatoren studiert. Diese unorthodoxe Reaktivität wurde erst im Jahr 2015 entdeckt und unterscheidet sich grundsätzlich von der klassischen *cis*-Hydrierung durch den paarweisen Übertrag von zwei Wasserstoffatomen auf das selbe Kohlenstoffatom eines internen Alkins. In der Folge entsteht ein Rutheniumcarbenkomplex, der in nachfolgenden Transformationen genutzt werden kann. Die Implementierung der *gem*-Hydrierung in katalytischen Prozessen wurde in mehreren Anwendungen demonstriert. Außerdem wurden die unterliegenden mechanistischen Aspekte ausgiebig beleuchtet.

4.1 Ligandeneffekte in der *gem*-Hydrierung mit [Cp^xRu]-Komplexen

Erstmals beobachtet wurde die *gem*-Hydrierung mit [Cp^xRu(cod)Cl] **17** als Katalysator. Detaillierte Phip-NMR-Studien zeigten, dass die *gem*-Hydrierung effizienter durch vergleichsweise elektronenarme [Cp^xRu]-Komplexe vermittelt wird; die entsprechenden Carbenkomplexe werden kinetisch bevorzugt gebildet und deren Lebensdauer in Lösung wird erhöht.

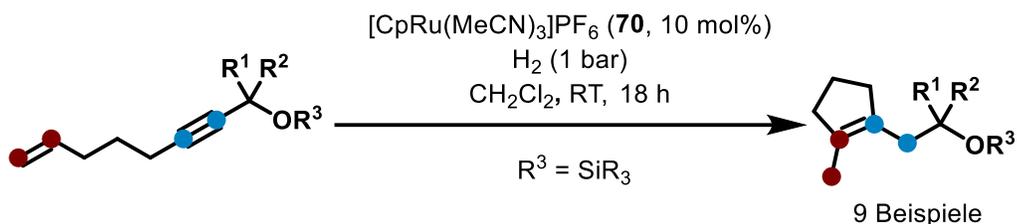


Schema 52. Mechanistischer Zusammenhang der *gem*-Hydrierung mit der *trans*-Hydrierung.

Den Erwartungen entsprechend wirkt sich dieses Phänomen positiv auf katalytische Prozesse aus, wie beispielsweise in der hydrierenden Metathese von Eninen demonstriert wurde.

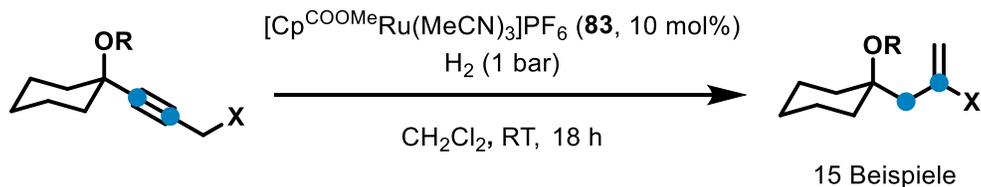
4.2 Kationische Rutheniumcarbene in katalytischen Prozessen

Die hydrierende Cyclopropanierung und hydrierende Metathese von Eninen waren die ersten katalytischen Anwendungen von Carbenkomplexen, die durch *gem*-Hydrierung generiert wurden. Diese verwendeten den neutralen $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ -Komplex **19** als Katalysator. Es wurden zwei neue Reaktivitäten entdeckt, die inhärent für kationische Rutheniumcarbene sind. Die hydrierende Metalla-Prins Reaktion verwendet Enin-Substrate, die unter Verwendung von $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ eigentlich unter Cyclopropanierung reagieren würden. Die Verwendung von $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ **70** als Katalysator resultiert jedoch in der Bildung von tetrasubstituierten cyclischen Olefinen.



Schema 53. Hydrierende Metalla-Prins Cyclisierung.

Weiterhin wurde eine synthetisch wertvolle Methode entwickelt, die propargylische in alkenylische Elektrophile umwandelt. Diese hydrierende Transposition verläuft zuverlässig mit $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ **83** als Katalysator und hat einen breiten Anwendungsbereich.

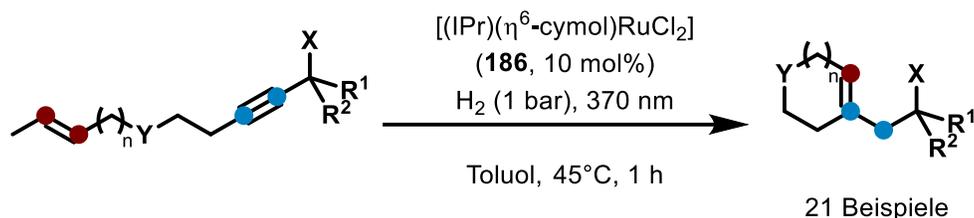


Schema 54. Hydrierende Transposition.

Mittels PHIP-NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass in beiden Reaktionen tatsächlich über *gem*-Hydrierung reaktive Carbenkomplexe als Zwischenstufen generiert werden. Weitere mechanistische Experimente lieferten Einblicke über die elementaren Schritte dieser Reaktionen.

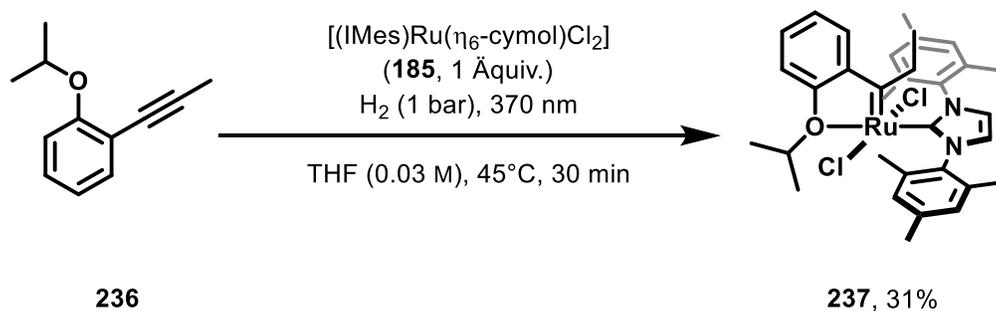
4.3 Ein hydrierender Zugang zu Grubbs-Carbenen

Die Entwicklung eines neuen Katalysatorsystems für die *gem*-Hydrierung demonstrierte, dass diese Reaktivität keine Singularität ist. $[(\text{IPr})(\eta^6\text{-cymol})\text{RuCl}_2]$ **186** wurde als effizienter Präkatalysator identifiziert um Rutheniumcarbene des Grubbs-Typs sowohl in katalytischen, als auch in stöchiometrischen Prozessen aus Alkinen zu generieren. Enine werden über eine photochemisch getriebene, hydrierende Metathese in cyclische Olefine umgesetzt. Der Anwendungsbereich dieser Methodik konnte einige Limitierungen des $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ -Systems adressieren.



Schema 55. Hydrierende Metathese.

Potentiell relevanter ist die Synthese eines Grubbs-Hoveyda-artigen Carbenkomplexes durch *gem*-Hydrierung. Alkin **236** konnte auf diese Weise in den Komplex **237** überführt werden, der ein aktiver Olefinmetathese-Katalysator ist. Diese fast perfekt atomökonomische Reaktion bietet einige Vorteile zu etablierten Verfahren zur Herstellung von Grubbs-Carbenen.

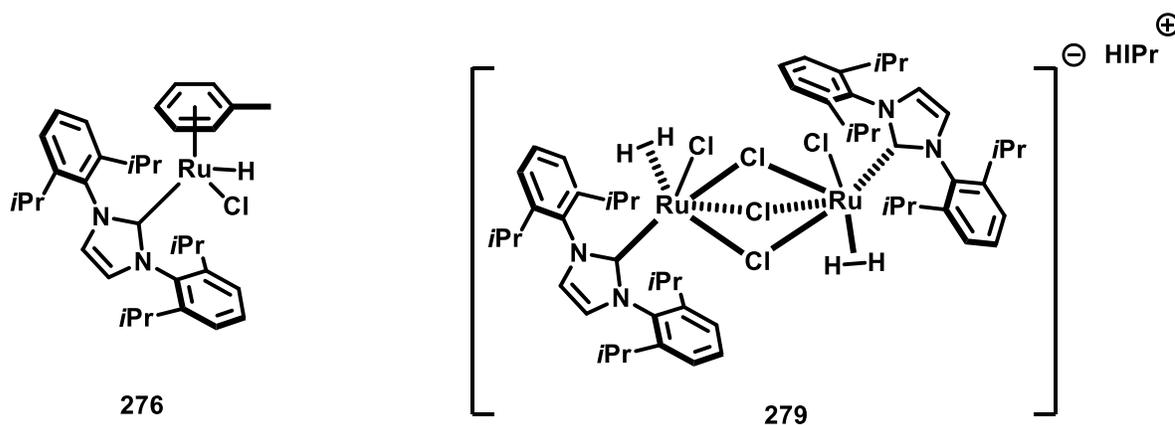


Schema 56. Isolierung des Hoveyda-Grubbs-artigen Carbenkomplexes **237** durch *gem*-Hydrierung.

Mechanistische Experimente zeichnen ein vergleichsweise komplexes mechanistisches Szenario für die hydrierende Metathese und legen nahe, dass eine Anregung des $[(\text{NHC})\text{Ru}]$ -Fragments in einen energetisch höherliegenden Spinzustand benötigt wird, um die *gem*-Hydrierungsreaktivität zu ermöglichen. Zusätzlich wurde eine bimolekulare Kupplung der Sekundärcarbene als Kreislaufschließender Prozess identifiziert.

4.4 Hydrid-Intermediate in der hydrierenden Metathese

Abschließend wurden zwei, mit der hydrierenden Metathese verknüpfte Hydridkomplexe ausfindig gemacht, die durch Zersetzungsreaktionen des Präkatalysators [(IPr)(η^6 -cymol)RuCl₂] **186** entstehen. Der Monohydridkomplex **276** ist verantwortlich für einige in der hydrierenden Metathese auftretenden Nebenreaktionen. Der bimetallische Komplex **279** ist zwar ein kompetenter Katalysator für die hydrierende Metathese, jedoch weist diese Verbindung eine deutlich langsamere Reaktionsrate auf und kann deshalb als Reservoir für die katalytisch aktive Rutheniumspezies angesehen werden.



- verantwortlich für Nebenreaktionen
- ineffizientes Reservoir für katalytisch relevante Spezies
- erster anionischer Ruthenium σ -H₂-Komplex

Abbildung 39. Hydrid-Intermediate in der hydrierenden Metathese.

Detaillierte NMR- und DFT-Studien ließen den Schluss zu, dass dieser Komplex **279** der erste vollständig charakterisierte anionische Ruthenium σ -H₂-Komplex ist.

4.5 Fazit

Das Vorhergehende kondensiert den Fortschritt der *gem*-Hydrierung und beweist, dass diese Reaktivität in katalytischen Prozessen genutzt werden kann. Wenn andere Hydrierreaktivitäten wie die *trans*-Hydrierung ausreichend unterdrückt werden können, stellt diese unorthodoxe Reaktivität einen attraktiven Zugang in die Carbenchemie dar. Auch die stöchiometrische Isolierung eines Hoveyda-Grubbs-artigen Carbens zeigte, dass sehr populäre Katalysator-Typen prinzipiell über diesen Weg synthetisiert werden können. An diesem Beispiel wurden aber auch die aktuellen Schwächen dieser Methodik deutlich: Grundsätzlich können Rutheniumkatalysatoren in sehr vielfältiger Weise mit Alkinen reagieren,^[105] was sich oftmals in Nebenreaktionen äußert und die Reaktionsoptimierung erschwert. Die selektive Bevorzugung nur eines Reaktionspfades ist äußerst herausfordernd, ist aber

die einzige Möglichkeit, um das volle Potential der *gem*-Hydrierung nutzen zu können. Am Beispiel des [Cp^xRu]-Systems konnte bereits demonstriert werden, wie die Selektivität der *gem*-Hydrierung in gewünschter Weise beeinflusst werden kann. Dies gibt Hoffnung für ähnliche Strategien, um das [(NHC)Ru]-System zu optimieren.

5. Experimental

5.1 General

All reactions were carried out under argon in flame-dried glassware, ensuring rigorously inert conditions. The solvents were purified by distillation over the indicated drying agents and were stored and handled under argon: CH₂Cl₂ (CaH₂), MeCN (CaH₂), pentane (Na/K alloy), THF (Na/K alloy). NMR spectra were recorded on Bruker AV400 or AV500 spectrometers at 298 K unless otherwise indicated; chemical shift (δ) given in ppm relative to TMS, coupling constants (J) in Hz. The solvent signals were used as references and the chemical shifts converted to the TMS scale (CD₂Cl₂: 5.32 ppm (¹H), 53.8 ppm (¹³C); [D₃]-MeCN: 1.94 ppm (¹H), 118.26 ppm (¹³C); [D₆]-acetone: 2.05 ppm (¹H), 29.8 ppm (¹³C).

PHIP NMR experiments were acquired on an Bruker AVIII 500 MHz (11.7 T) NMR Magnet equipped with a BBFO probe with z-gradient. OPSY spectra were generally acquired using the opsy-d pulse sequence.^[106] Typical acquisition parameters were: ¹H offset (o1p) = -10 ppm, spectral width = 40 ppm, gradient strength = 53.5 g/cm (100%), gradient shape = sine, gp1 = 1 ms, gp2 = 2 ms, gradient recovery delay = 0.2 ms, d1 = 0, fid size = 32.768 data points.

para-Hydrogen enriched to 92% was always freshly generated using a commercially available *pH2 Generator* from *Bruker BioSpin GmbH* with an *F-DGSi* electrolytic hydrogen generator (WM.H2.500.V3) as the hydrogen source.

Hydrogen gas (N50, ≥ 99.999 Vol.%) was purchased from AirLiquide and was used without further purification. Deuterium hydride (HD) (96 mol% DH, 98% atom % D) was purchased from Sigma-Aldrich. Hydrogen and HD were handled with standard balloon techniques.

IR spectra were recorded on Alpha Platinum ATR (Bruker) at room temperature, wavenumbers ($\tilde{\nu}$) are given in cm⁻¹.

Mass spectrometric samples were measured using the following instruments: MS (EI): Finnigan MAT 8200 (70 eV), ESI-MS: Bruker ESQ3000, accurate mass determinations: Bruker APEX III FT-MS (7 T magnet) or MAT 95 (Finnigan).

5.1 General

GC-MS was measured on a Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra instrument. Headspace GC-FID samples were measured on an Agilent Technology 6890 or 7890 instrument with a 30 m HP-plot Al₂O₃ column (0.25 mm \varnothing , 5 μ m film) using H₂ as the carrier gas. Headspace GC/MS samples were analyzed on an Agilent Technology 7890A instrument with AT 5975C MSD detection.

Cyclic voltammetry studies were conducted with a potentiostat SP300 from *BioLogic* in a measuring cell from *BioLogic*. Voltammograms were recorded using solution of the metal complex (0.05 M) and Bu₄NPF₆ (0.2 M) in MeCN (degassed and dried) at sweep rates of $\nu = 100, 200$ and 400 mV/s with a glassy carbon working electrode, a graphite counter electrode and a Ag/AgNO₃ (0.2 M solution of Bu₄NPF₆ in degassed and dried MeCN) pseudoreference electrode. Half-potentials ($E_{1/2}$) were measured relative to the Fc⁺/Fc redox couple.

Photolysis experiments were either performed in a self-made apparatus, consisting of an aluminum box with a circular arrangement of 8 UV-A or UV-C lamps (Philips Fluorescent lamps TUV PL-S 9W/2P, 280 – 380 nm or 100 – 280 nm) at 6 cm distance to the quartz Schlenk tube. The temperature in the apparatus typically rises to 50 °C within 3-4 h. Alternatively, a PhotoRedOxBox TC from HepatoChem was used. All photolysis experiments were conducted with a EvoluChem™ LED (365 nm, 18 W). When the cooling function was used, water was the cooling agent (23 °C).

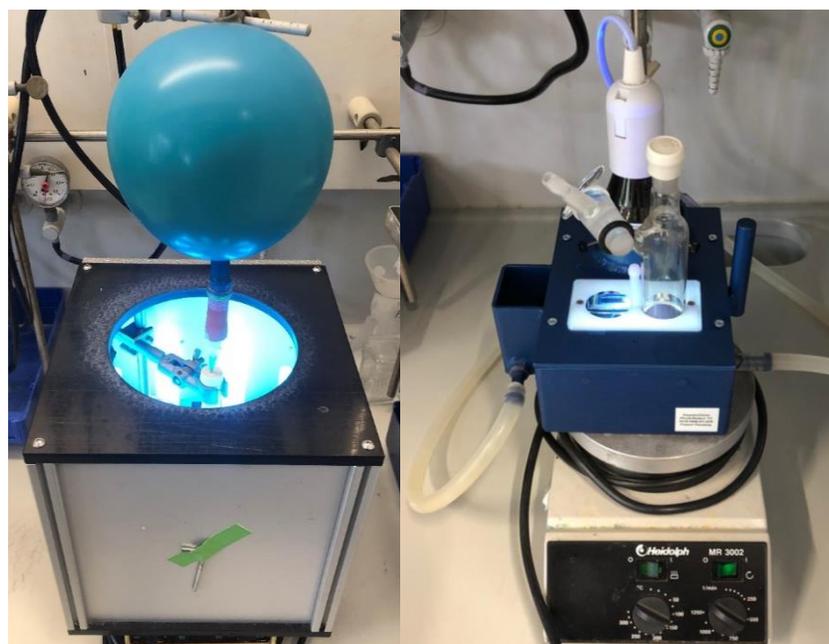
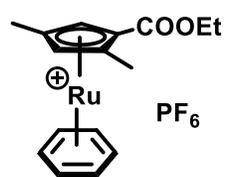


Figure S1. Left: Selfmade UV apparatus. Right: PhotoRedOxBox TC from HepatoChem.

5.2 Synthesis of [Cp^xRu] complexes

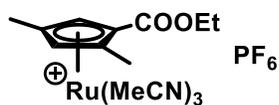
(η⁶-Benzene)(η⁵-1-ethoxycarbonyl-2,4-dimethylcyclopentadienyl)ruthenium

Hexafluorophosphate S1



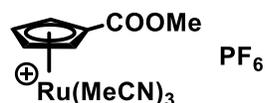
A literature procedure was adapted as follows: A solution of ethyl-2,4-dimethylcyclopenta-1,3-diene-1-carboxylate^[107] (3.32 g, 19.9 mmol, 2 equiv) in THF (20 mL) was added at 0 °C via canula to a suspension of (oil free) sodium hydride (527 mg, 21.9 mmol, 2.2 equiv) in THF (10 mL). The suspension was stirred for 1 h at room temperature while it gradually turned cherry red. This suspension was then added via canula to a solution of thallium(I) sulfate (5.04 g, 9.98 mmol, 0.5 equiv) in degassed water (150 mL). A pale yellow precipitate crushed out immediately. After stirring overnight at ambient temperature, the precipitate was collected by filtration under argon and was washed with degassed water (30 mL) and THF (5 mL). The remaining solid material (2.88 g, 7.79 mmol, 1 equiv) was thoroughly dried in high vacuum and then suspended in acetonitrile (150 mL) in a Schlenk tube. Solid (benzene)ruthenium dichloride dimer (1.90 g, 3.89 mmol, 0.5 equiv) was added and the suspension was stirred overnight in the dark. The resulting orange suspension was filtered through a pad of Celite and the orange filtrate was concentrated with a rotary evaporator. A solution of ammonium hexafluorophosphate (2.53 g, 15.5 mmol, 2 equiv) in degassed water (120 mL) was added to the red/orange residue causing the precipitation of a pale yellow solid. The suspension was stirred for 30 min at ambient temperature before CH₂Cl₂ (40 mL) was added to dissolve all solid material. The phases were separated, the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (2 x 30 mL) and the combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO₄ and evaporated. The residue was purified by flash chromatography (neutral aluminum oxide, acetone) and the yellow band was collected, yielding a pale yellow solid upon evaporation of the solvent. Recrystallisation of the solid material from ethanol/acetone yielded the title compound as an air-stable, off-white crystalline solid (2.90 g, 78%). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.05 (s, 6H), 5.74 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 5.55 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 4.31 (m, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.35 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, [D₆]-acetone): δ = 166.3, 101.0, 100.2, 88.9, 86.7, 84.3, 82.6, 62.3, 14.3, 13.6, 13.4. ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = -144.4 (hept, *J* = 706 Hz). ¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂) δ = -72.8 (d, *J* = 710 Hz). IR (film) = 419, 447, 556, 704, 781, 834, 1240, 1140, 1704 cm⁻¹. HR-MS (ESI⁺): calcd. for C₁₆H₁₉O₂Ru [M]⁺ 345.04255, found: 345.04231.

**Tris(acetonitrile)(η^5 -1-ethoxycarbonyl-2,4-dimethylcyclopentadienyl)ruthenium
Hexafluorophosphate **85****



In a quartz Schlenk tube, the ruthenium complex **S1** (2.30 g, 4.55 mmol, 1 equiv) was dissolved in MeCN (60 mL) and the tube was placed into a photolysis apparatus. The colorless solution was irradiated with UV-C light (100 – 280 nm) for 24 h while slowly turning orange. All volatile materials were removed under vacuum and the remaining orange oil was triturated with pentane (20 mL) and sonicated for 15 min. Solid material was allowed to settle and the supernatant was removed via a filter canula. The remaining orange solid was washed with diethyl ether (10 mL) and pentane (10 mL) and then recrystallized from diethyl ether/acetonitrile to yield the title compound as an air-stable, orange powder (1.93 g, 79%). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.62 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 4.28 – 4.12 (m, 2H), 4.01 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 2.40 (s, 9H), 1.96 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.29 (t, J = 7.1 Hz, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 170.4, 125.0, 98.5, 90.1, 72.6, 66.7, 62.2, 60.8, 14.8, 13.1, 12.8, 4.1. ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = –144.5 (hept, J = 710.5 Hz). ¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂) δ = –73.2 (d, J = 710.5 Hz). IR (film): 555, 779, 836, 1074, 1216, 1300, 1419, 1709 cm⁻¹. HR-MS (ESI+): calcd. for C₁₆H₂₂N₃O₂Ru [M]⁺ 390.07503, found: 390.07500.

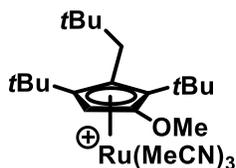
**Tris(acetonitrile)(η^5 -1-methoxycarbonyl-cyclopentadienyl)ruthenium Hexafluorophosphate
83**



In a quartz Schlenk tube, the ruthenium complex **S2**^[108] (1.13 g, 2.52 mol, 1 equiv) was dissolved in MeCN (60 mL) and the tube was placed into a photolysis apparatus. The colorless solution was irradiated with UV-C light (100 – 280 nm) for 36 h, during which time it turned orange. All volatiles materials were removed under vacuum and the remaining orange oil was triturated with pentane (20 mL) and sonicated for 15 min. Solid material was allowed to settle and the supernatant was removed via filter canula. The orange residue was washed with diethyl ether (10 mL) and pentane (10 mL) and the dried in vacuo to yield the title compound as an air-stable orange-brown powder (1.13 g, 2.52 mmol, 91%). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.00 (dd, J = 2.1, 1.6 Hz, 2H), 4.43 (dd, J = 2.1, 1.6 Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.40 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 169.4, 126.2, 77.6, 69.5, 65.1, 52.4, 4.2. ³¹P NMR (162 MHz, CD₂Cl₂): δ = –144.5 (hept, J = 710.5 Hz). ¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂) δ = –73.2 (d, J = 710.5 Hz).

IR (film): 486, 509, 556, 771, 836, 1139, 1284, 1468, 1715 cm^{-1} . HR-MS (ESI+): calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Ru}$ $[\text{M}]^+$ 348.02809, found: 348.02805.

Tris(acetonitrile)(η^5 -1-methoxy-2-*tert*-butyl-3-neopentyl-4-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)ruthenium Hexafluorophosphate **89**



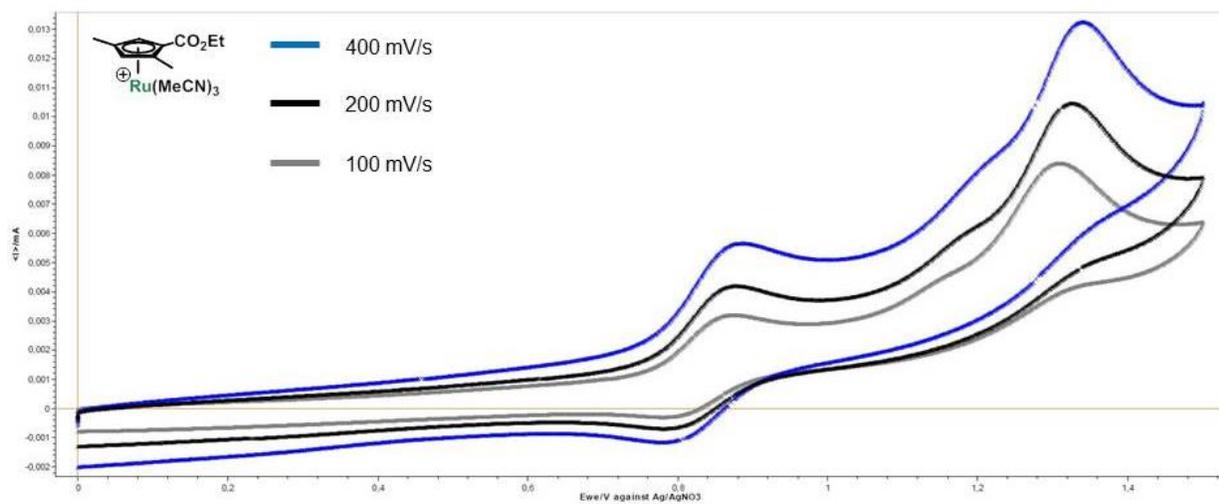
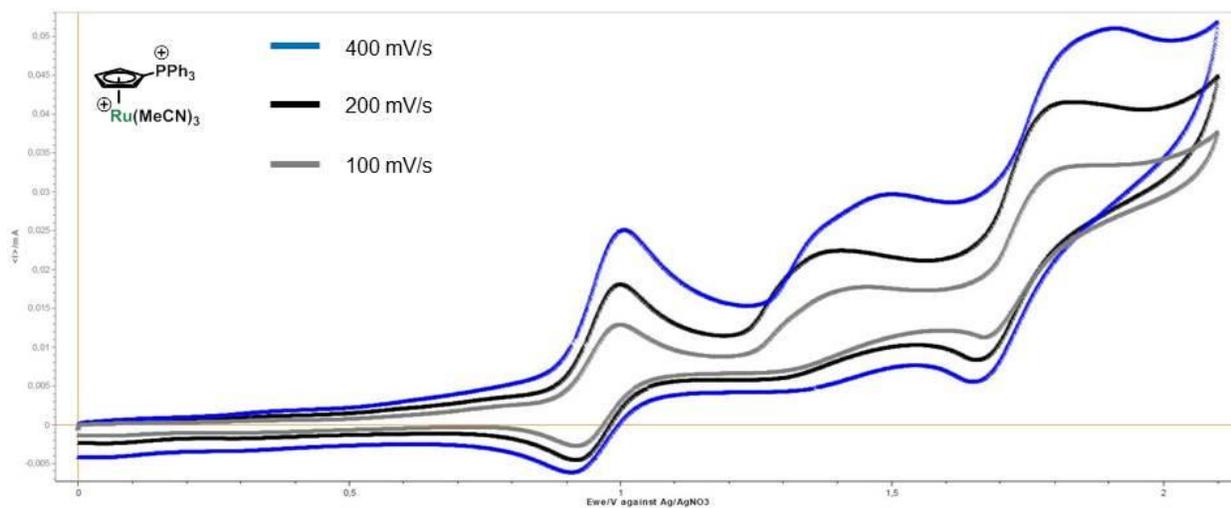
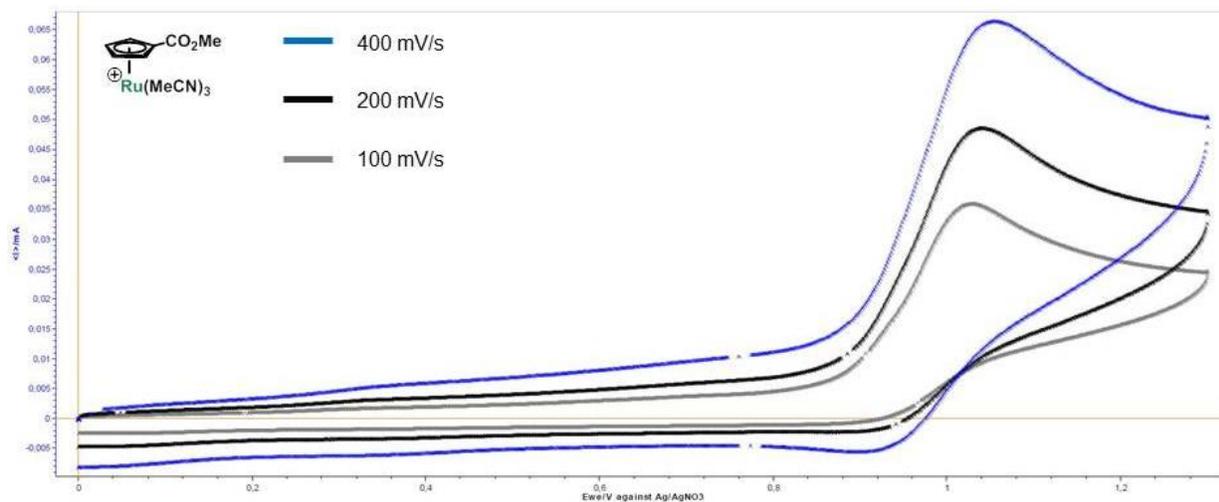
In a Schlenk tube the (freshly prepared) ruthenium complex **S3** (150 mg, 0.16 mmol, 1 equiv)^[49] was dissolved in acetonitrile (10 mL), giving a dark red solution. Zinc powder (43.6 mg, 0.66 mmol, 4 equiv) was added and the suspension was stirred for 2 h while turning bright orange. Potassium

hexafluorophosphate (122 mg, 0.66 mmol, 4 equiv) was then added causing a color change of the suspension to bright yellow. The suspension was stirred for 18 h at ambient temperature before it was evaporated to dryness under high vacuum. The residue was dispersed in CH_2Cl_2 (10 mL), insoluble material was filtered off through a plug of Celite under argon, and the filtrate was evaporated to dryness under high vacuum to give the title compound as an air-sensitive, orange crystalline solid (95 mg, 0.16 mmol, 89%). ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_3]$ -MeCN): δ = 4.03 (s, 1H), 3.54 (s, 3H), 2.70 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 2.35 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 1.41 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 1.13 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, $[\text{D}_3]$ -MeCN): δ = 133.7, 94.6, 82.7, 75.1, 57.1, 45.1, 37.9, 33.8, 33.2, 32.4, 32.0, 31.7, 31.5. ^{31}P NMR (162 MHz, $[\text{D}_3]$ -MeCN): δ = -144.6 (hept, J = 706 Hz). ^{19}F NMR (282 MHz, $[\text{D}_3]$ -MeCN) δ = -73.2 (d, J = 706 Hz). IR (film): 557, 680, 840, 1082, 1363, 1489, 2958 cm^{-1} .

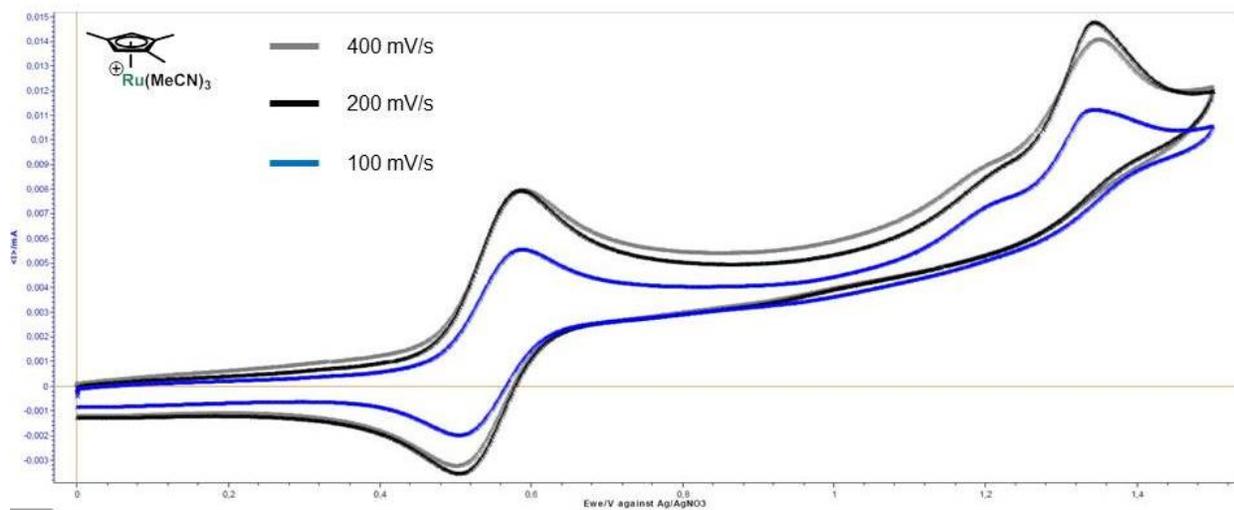
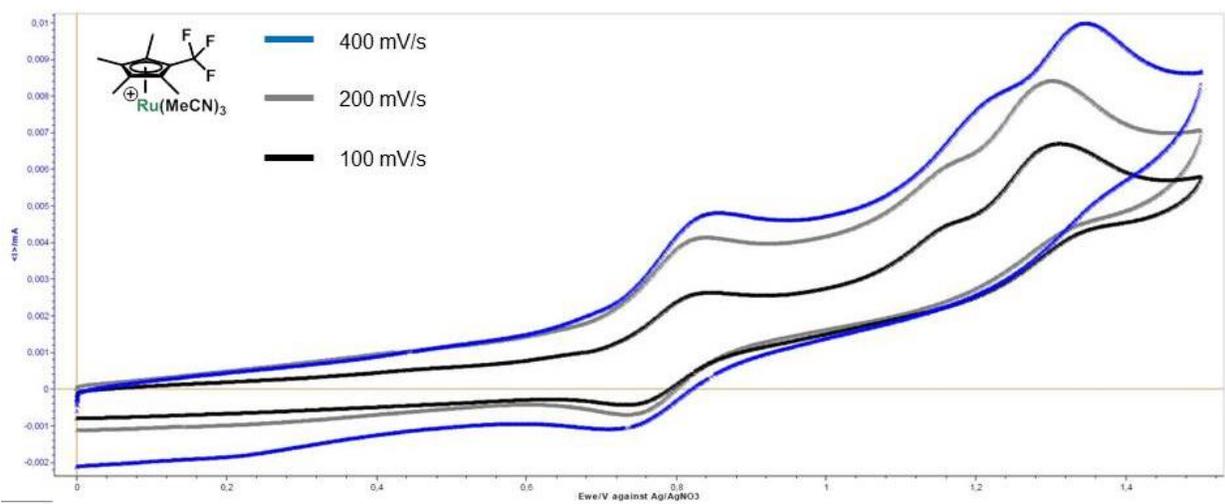
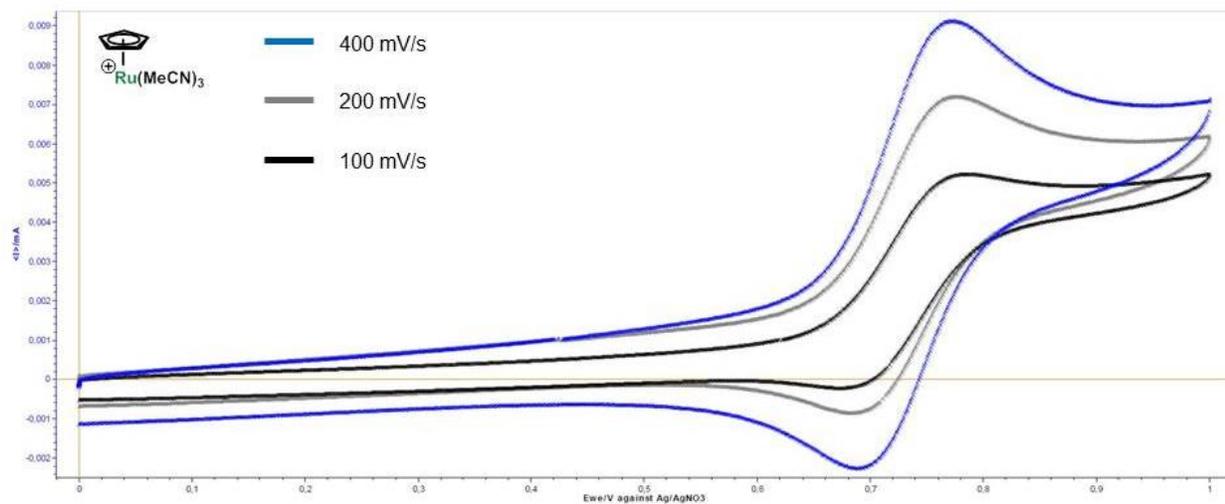
5.3 Cyclic Voltammetry Studies

Initially, a potential window from 2 to -2 V was applied to study the complete electrochemical behavior of the chosen $[\text{Cp}^x\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ complex. Reduction events were not detected for any of the studied complexes. Hence, all shown CV spectra show scans from 0 V in direction to anodic potentials. All complexes showed one-electron oxidations in the range between 0.322 – 0.903 V. These oxidations were fully reversible for complexes **25**, **70**, **84**, **87**, **88**, **86** and **89** but only quasi reversible for **83** and **85**; for the sake of comparison, only the 400 mV sweep was used to determine a “ $E_{1/2}$ ” for **83** and **85**. Some complexes showed further oxidation peaks, which, however, appeared to be mostly irreversible.

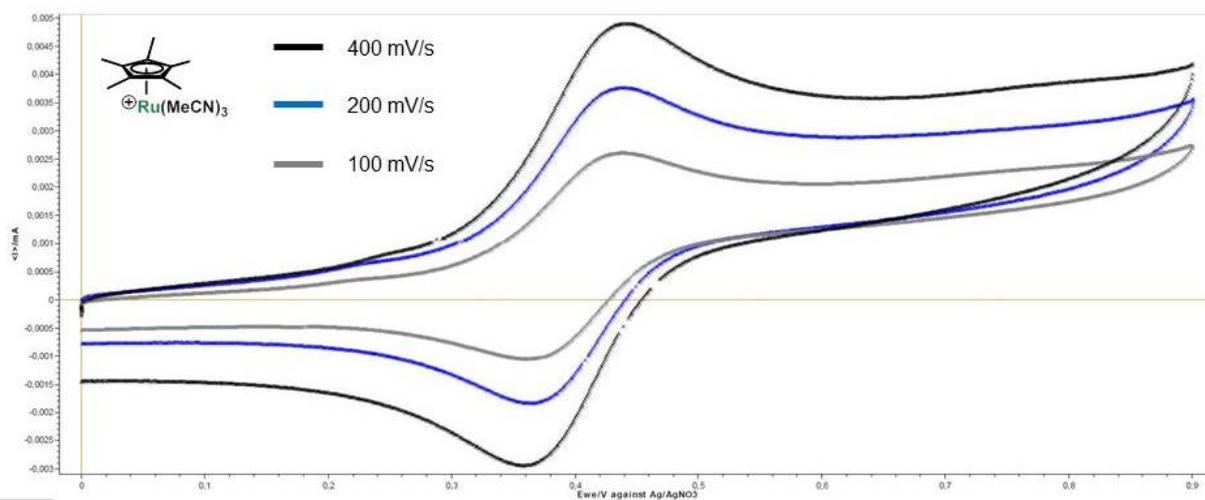
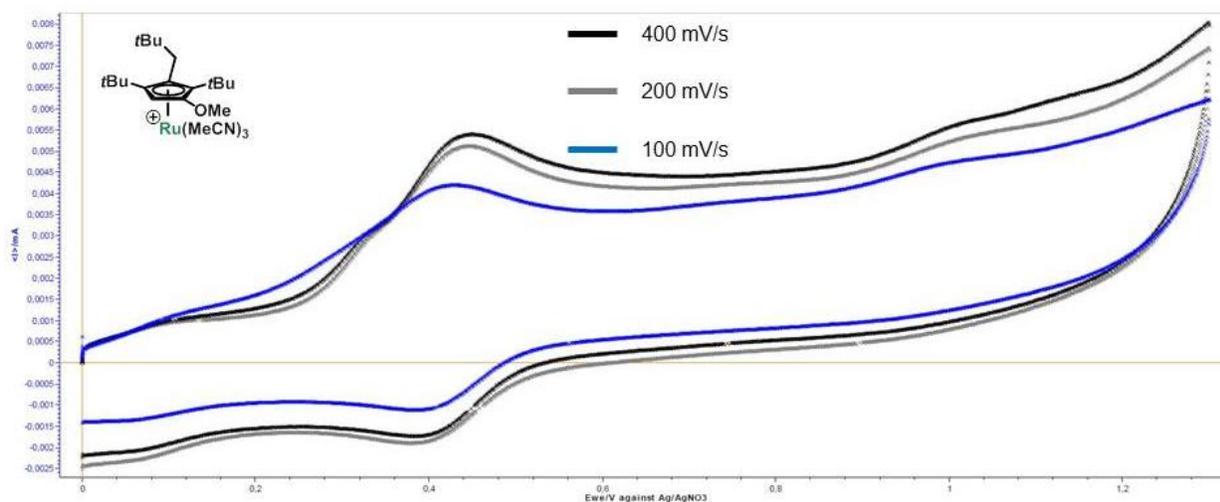
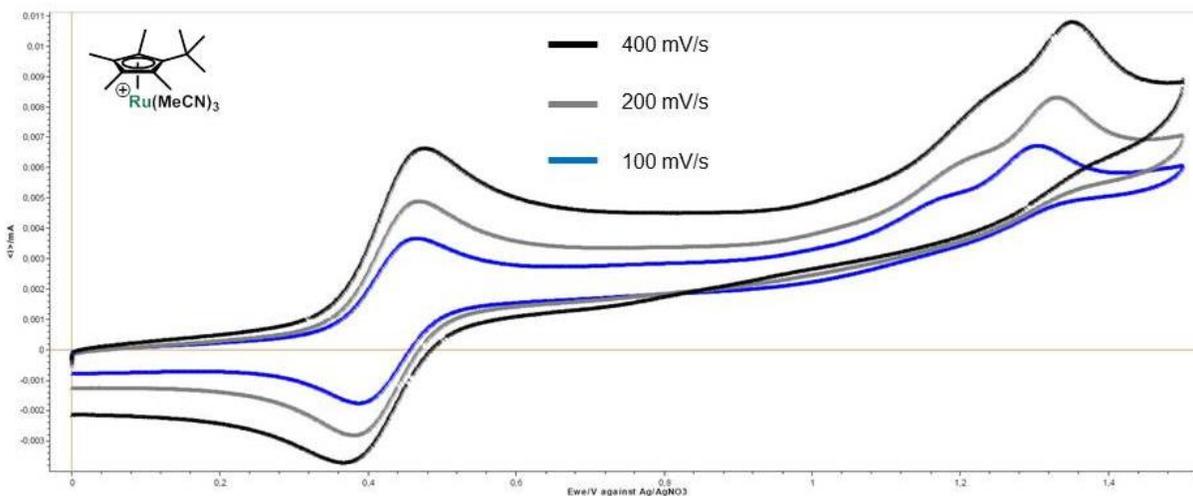
5.3 Cyclic Voltammetry Studies



5.3 Cyclic Voltammetry Studies



5.3 Cyclic Voltammetry Studies



5.4 PHIP NMR Studies

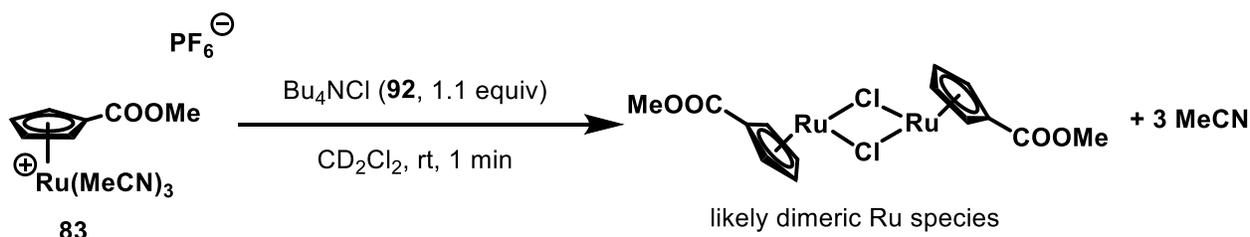
In a glovebox, 1-methoxy-1-(prop-1-yn-1-yl)cyclohexane **90** (15 mg, 0.098 mmol, 1 equiv) was added to a solution of the corresponding [Cp^xRu] complex (5 mol%) in CD₂Cl₂ (0.2 M). The solution was transferred into a pressure NMR tube (5 mm medium wall precision pressure/vacuum valve NMR sample tube, *Wilmad-LabGlass*), which was tightly closed and then taken out from the glovebox. The tube was connected to the *p*-H₂ generator and all tubings were evacuated and backfilled with *para*-hydrogen (*p*-H₂) three times. Then, the pressure was increased to 5 bar and the valve was opened to fill the tube with *para*-hydrogen to a total pressure of ≈ 6 bar [the insert of the monitor of the *para*-hydrogen generator shows the pressure in barg (pressure above atmosphere)]. After closing the valve, the tube was shaken and inserted into the NMR magnet.

PHIP NMR Experiments with Neutral [Cp^xRuCl] Complexes Generated In Situ. In a glovebox, 1-methoxy-1-(prop-1-yn-1-yl)cyclohexane **90** (15 mg, 0.098 mmol) was added to a solution of the corresponding [Cp^xRu(MeCN)₃]PF₆ complex (5 mol%) and tetra-*n*-butylammonium chloride (6 mol%) in CD₂Cl₂ (0.2 M). The solution was transferred into a pressure NMR tube (5 mm medium wall precision pressure/vacuum valve NMR sample tube, *Wilmad-LabGlass*), which was tightly closed and then taken out from the glovebox. The tube was connected to the *p*-H₂ generator and all tubings were evacuated and backfilled with *para*-hydrogen (*p*-H₂) three times. Then, the pressure was increased to 5 bar and the valve was opened to fill the tube with *para*-hydrogen to a total pressure of ≈ 6 bar. After closing the valve, the tube was shaken and inserted into the NMR magnet.



Figure S2. Experimental setup for PHIP NMR experiments.

in situ Generation of a Neutral $[\text{Cp}^x\text{RuCl}]$ Complex



A flame dried NMR tube was charged with tris(acetonitrile)(η^5 -1-methoxycarbonylcyclopentadienyl)ruthenium hexafluorophosphate **83** (7.1 mg, 0.014 mmol, 1 equiv) and tetrabutylammonium chloride (4.4 mg, 0.015 mmol, 1.1 equiv). CD_2Cl_2 was added and the bright red solution was analyzed by means of NMR. As expected for a neutral $[\text{Cp}^x\text{RuCl}]$ complex, all signals shifted towards higher field. Additionally, no coordinated acetonitrile was observed, which is suggestive of a dimeric (or higher oligomeric) structure of the resulting complex. Attempted isolation in pure form was to no avail.

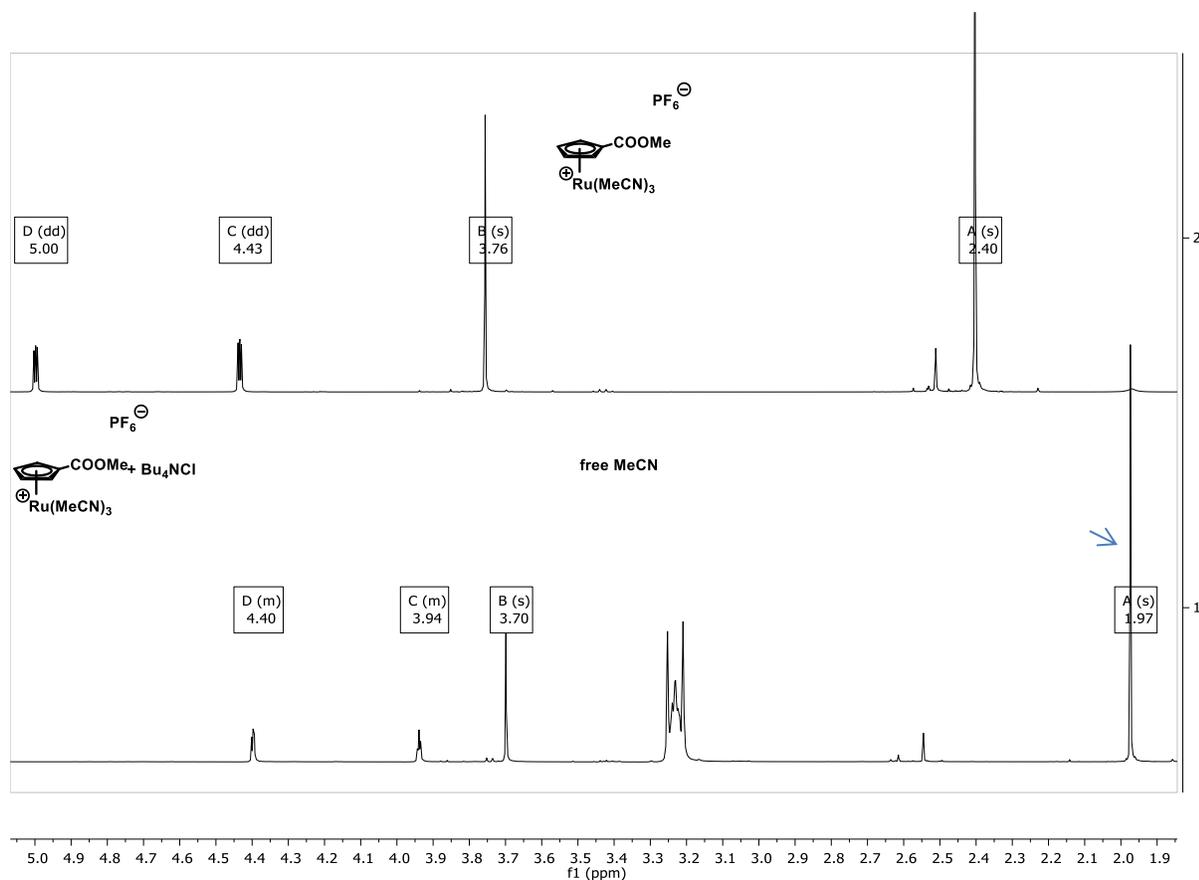
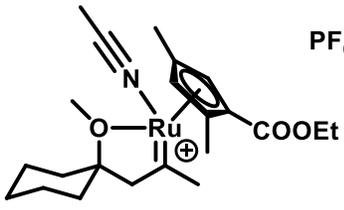


Figure S3. Stacked NMR Spectra.

5.5 Studies on the stability of cationic [Cp^xRu] carbenes

Preparation of the (Diastereomeric) Cationic Ruthenium Carbenes (X)


 1-Methoxy-1-(prop-1-yn-1-yl)cyclohexane **90** (288 mg, 1.89 mmol, 6 equiv) was added via syringe to a solution of tris(acetonitrile)-(η⁵-1-ethoxycarbonyl-2,4-dimethylcyclopentadienyl)ruthenium hexafluorophosphate **85** (169 mg, 0.316 mmol, 1 equiv) in CH₂Cl₂ (10 mL). The Schlenk tube was closed with a septum and hydrogen gas was flushed through the solution via canula for 3 min, causing a color change from orange to cherry red. The mixture was stirred for 90 min before it was concentrated to a volume of about 1 mL under high vacuum. Pentane (10 mL) was added quickly to the mixture causing the formation of a dark red oil. The supernatant was removed via a filter canula and the residue was washed with pentane (3 x 10 mL) and dried under high vacuum to provide the cationic ruthenium carbene as a dark red foamy, waxy solid that was used for solid-state

5.5 Studies on the stability of cationic [Cp^xRu] carbenes

NMR measurements. *Note: the complex is chiral-at-metal and carries a planar chiral Cp ligand; therefore this ruthenium carbene complex was obtained as a 1.8:1 mixture of diastereomer; their interconversion was confirmed by EXSY (cf. copy of spectrum).*

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ (major diastereomer) = 5.37 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 4.50 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 4.26 – 4.17 (m, 2H), 3.61 (s, 3H), 3.02 (s, 3H), 2.75 (d, *J* = 20.0 Hz, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.32 (d, *J* = 20.0 Hz, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.85 – 1.69 (m, 6H), 1.65 (s, 3H), 1.56 – 1.41 (m, 3H), 1.30 – 1.22 (m, 3H), 1.18 – 1.06 (m, 1H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ (major diastereomer) = 358.8, 166.8, 133.3, 114.5, 91.5, 85.2, 81.4, 77.0, 72.5, 70.6, 61.0, 58.4, 52.2, 32.9, 32.6, 32.0, 31.5, 25.5, 14.8, 14.0, 13.1, 4.5. ³¹P NMR (162 MHz CD₂Cl₂): δ = -144.63 (hept, *J* = 706 Hz). ¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ = -73.16 (d, *J* = 711 Hz). HR-MS (ESI⁺): calcd. for C₁₂H₃₄NO₃Ru [M]⁺ 462.157720, found: 462.15767.

Characteristic signal of the minor diastereomer: δ_C = 351.9 ppm

prepared analogously

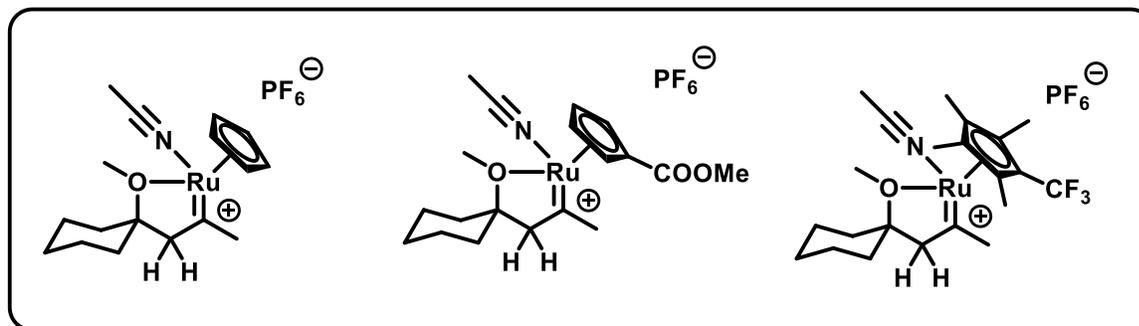


Figure S4. [Cp^xRu] carbenes prepared.

To study the intrinsic stability of the carbenes **94**, **95**, **96** and **97**, their decomposition was monitored by means of ¹H NMR spectroscopy.

General procedure for decomposition kinetics

A flame-dried J. Young NMR tube was charged with the corresponding carbene (270 μmol) and dissolved in CD₂Cl₂ (0.7 mL). The sample was quickly frozen in liquid nitrogen, transported to the NMR spectrometer and then inserted into the probe head and the sample was equilibrated at 25 °C. ¹H NMR spectra were acquired every 60 sec for 12 hours and the obtained raw data was processed

5.5 Studies on the stability of cationic [Cp*₂Ru] carbenes

using the MestReNova reaction monitoring plugin. The decay of ¹H NMR signals was used to prepare conversion/time plots, with the first acquired spectra accounting for 100% residual carbene.

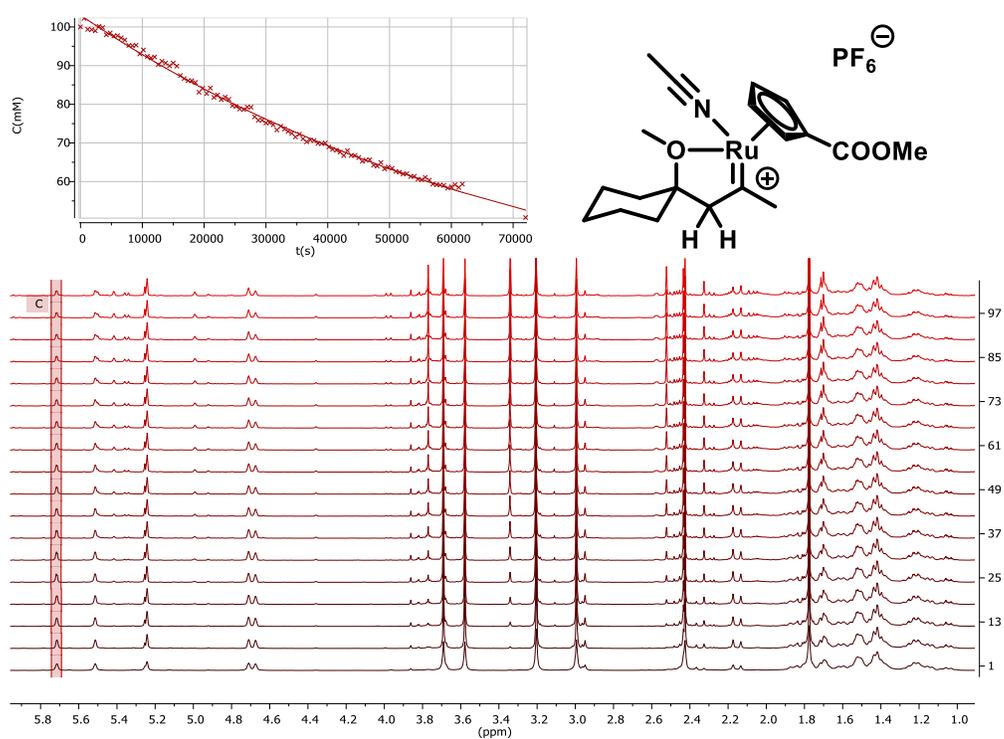


Figure S5. Top: conversion-time plot for the decomposition of **96**. Bottom: corresponding time-dependent stacked NMR spectra.

5.5 Studies on the stability of cationic [Cp*_xRu] carbenes

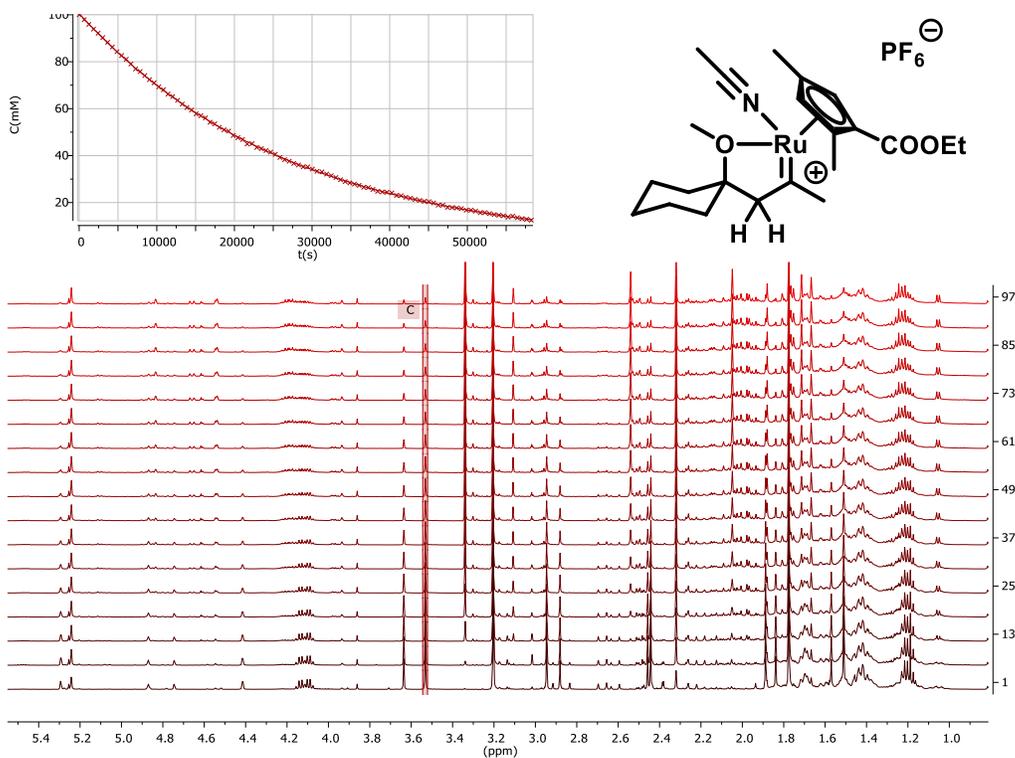


Figure S6. Top: conversion-time plot for the decomposition of **94**. Bottom: corresponding time-dependent stacked NMR spectra.

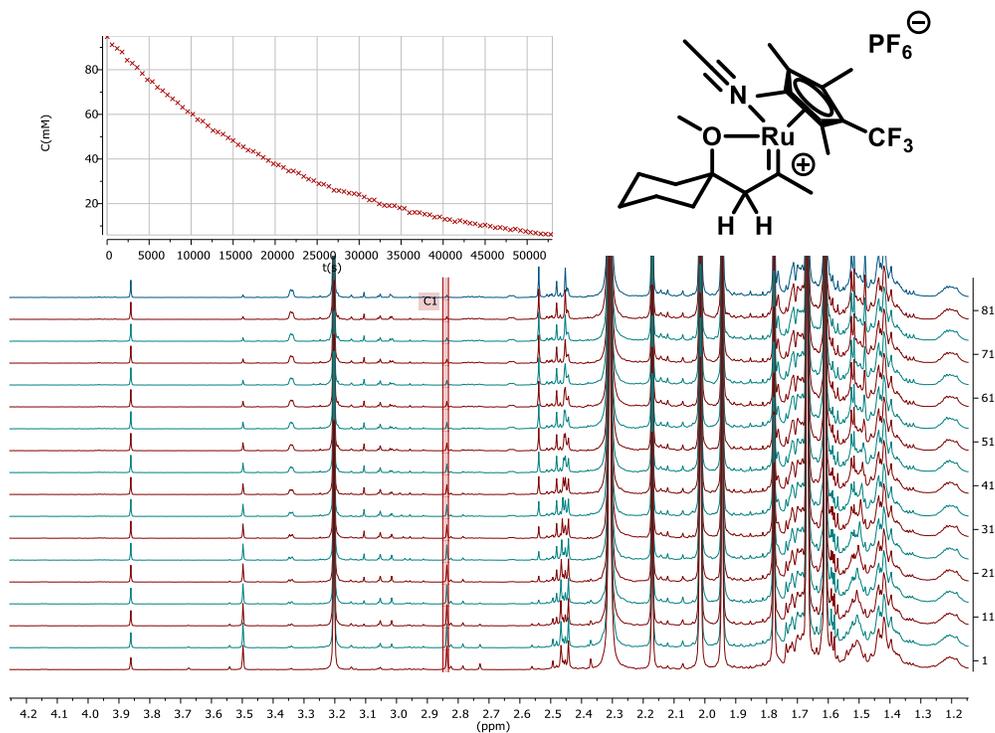


Figure S7. Top: conversion-time plot for the decomposition of **97**. Bottom: corresponding time-dependent stacked NMR spectra.

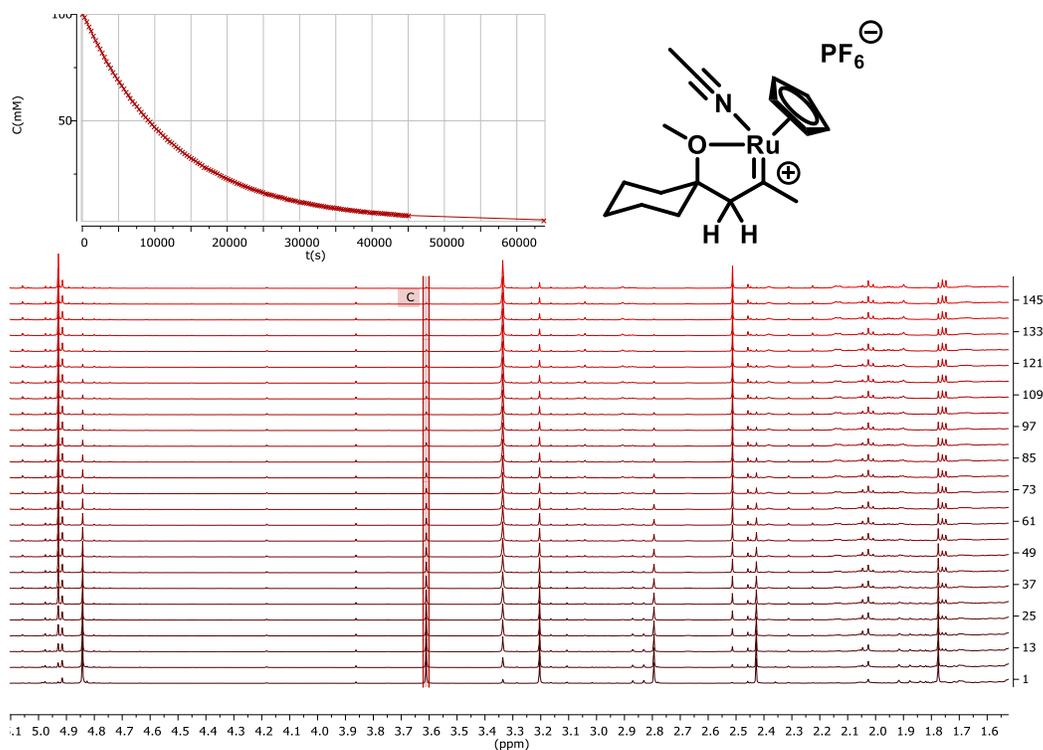
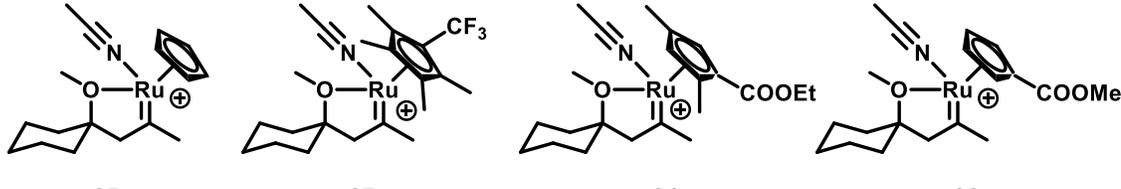


Figure S8. Top: conversion-time plot for the decomposition of **95**. Bottom: corresponding time-dependent stacked NMR spectra.

Processing of the obtained raw data

The shown raw data was then imported into Excel and plots of $\log(\text{conc.})$ vs. time were prepared. The resulting linear graphs indicate that the decomposition of the carbene complexes follow first-order kinetics. The slope of the obtained lines gives rise to the $-k_{\text{obs}}$ values of the individual decomposition reaction, which is used as a measure of thermodynamic stability (cf. chapter 3.1.4).



| | | | | |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 95 | 97 | 94 | 96 |
| $E_{1/2}$ (V) | 0.652 | 0.711 | 0.754 | 0.903 |
| k_{obs} (h^{-1}) | 0.1027 | 0.0763 | 0.0556 | 0.0149 |
| k_{rel} | 6.9 | 5.0 | 3.6 | 1 |

Figure S9. Overview of the prepared carbene complexes.

Analysis of the decomposition products

We additionally attempted to identify the decomposition product(s) of the cationic Fischer-Carbenes. Extensive NMR analysis after 24 h suggests that the carbene fragment decomposes into the diene complex **96**. Isolation of this complex was to no avail. A complete NMR analysis supporting this structure is given below.

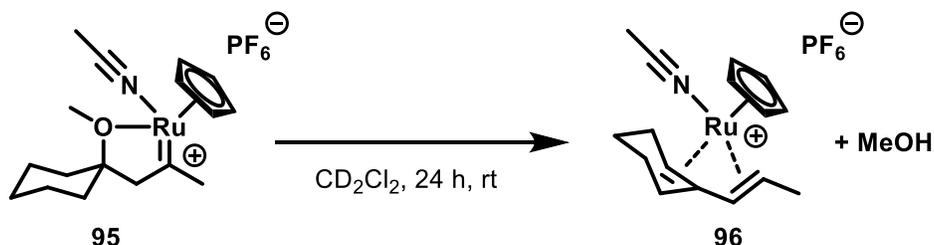
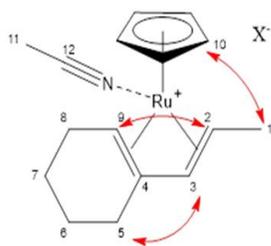


Figure S10. Carbene complex **95** decomposed into diene complex **96**.

Whilst we are confident about the assignment of the cationic part of the complex, we are uncertain about the full decomposition pathway of the anion. We detected several new minor PF_xOMe_y species, indicating that the released methanol interacts with the PF_6^- anion. Additionally, we even detected BF_4^- anions, the source of which is currently unknown. Control experiments showed that all starting materials are boron-free. The only potential boron-containing source is the glassware, but no studies were undertaken to evaluate the possibility of leaching effects.

5.5 Studies on the stability of cationic [Cp^xRu] carbenes

NMR data supports the following structure as major component.



Relevant NOE cross peaks

User Report BIU-BB-803-01

The connectivities observed in the HMBC and NOESY datasets support the structure of the cation.

A similar complex is known in the literature:
Chem. Commun., 2000, 217-218
<https://doi.org/10.1039/A909355J>

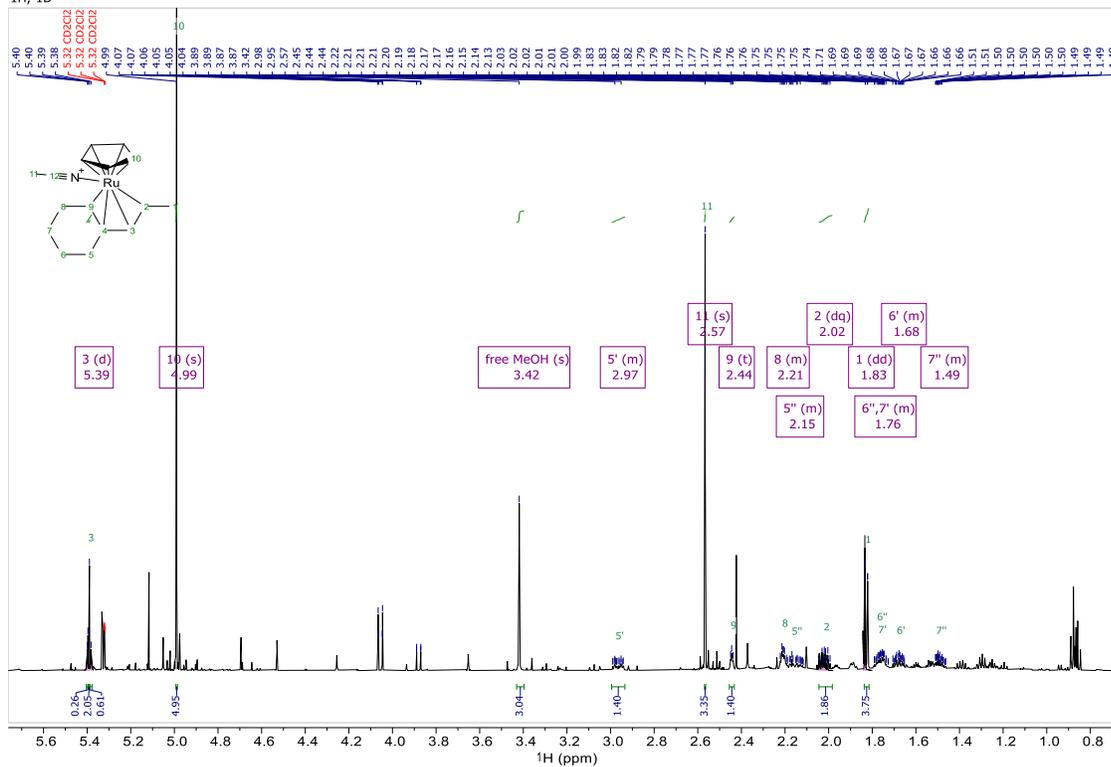
The peaks at 3.42 ppm (1H) and 50.8 ppm (13C) match quite well with free MeOH in DCM so that it can be almost excluded that it is attached to the complex.

The nature of the anion is unclear. There is BF₄⁻ as well as PF₆⁻ found in the sample. Furthermore the free MeOH seems to react over time (see later pages) with PF₆ as there are small ³¹P couplings on the newly formed signals visible in the 1H and 13C. There were no signs of decomposition of the cation found after 24h.

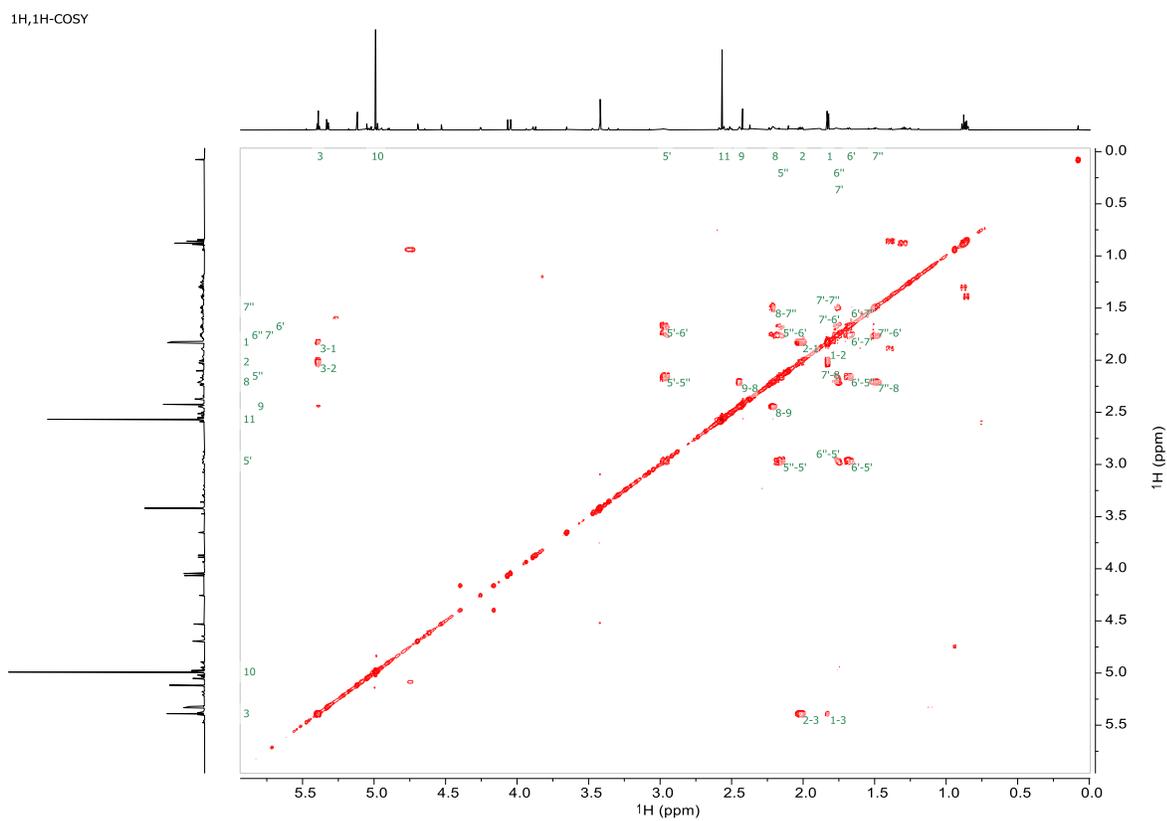
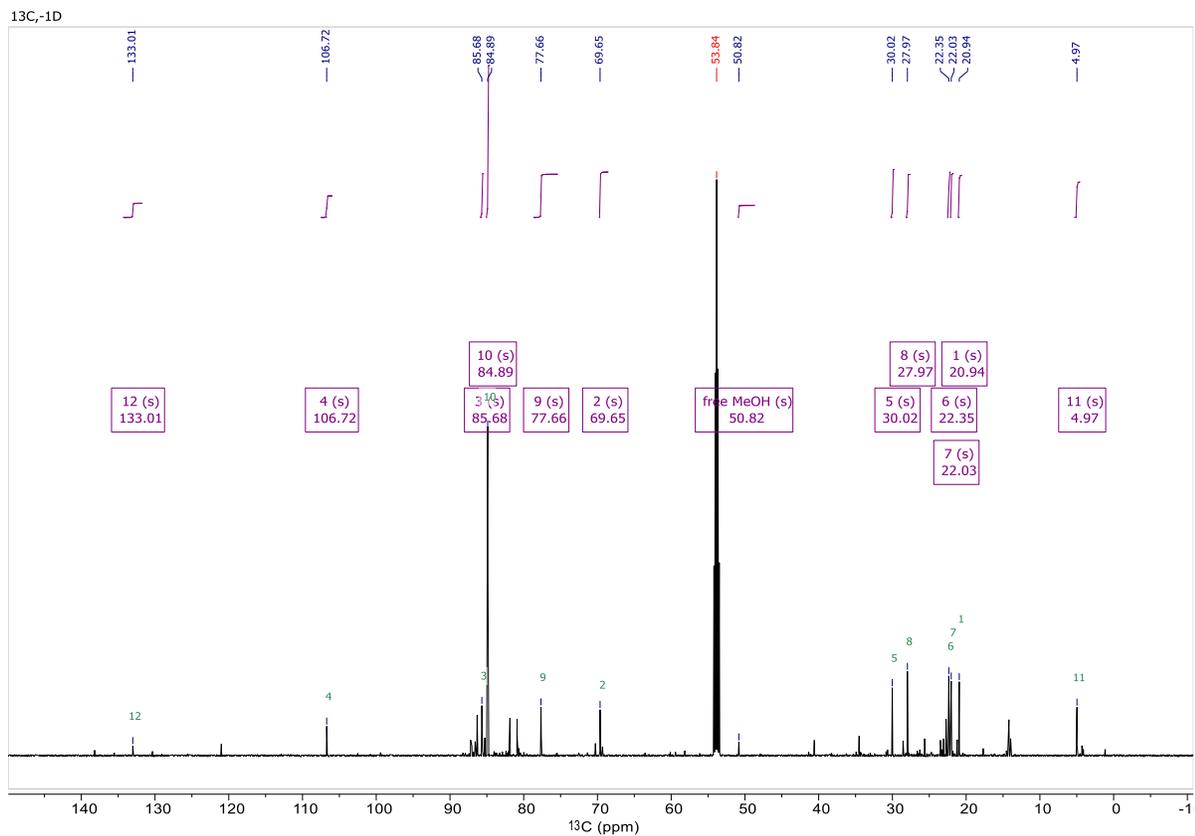
P-ID: ML00xxx
Measured on: 14/10/2020
CHIFFRE: BIU-BB-803-01
ELNA#: 4720
Client: Tobias Biberger
Group: Fürstner
Spectroscopist: Leutzsch
Analysed on: 18/10/2020
Analysed by: Leutzsch
Amount: 50.0 mg
Solvent: CD₂Cl₂
Reference: solvent
Temperature: 298 K
Spectrometer: av600noe
Probe: cryBBO
Experiments: 1H-zg30, 13C-zgpg30, [13C, 1H]-hsqcedetgppisip2.3, [13C, 1H]-hmbcsetgpl3nd, [1H, 1H]-cosyppppaf, [1H, 1H]-noesyppph, 13C-zgpg30, 1H-zg30, 19F-zg30, 19F-zg30, 31P-zgdc30, 11B-zgig30

| Atom | δ (ppm) | J | COSY | HSQC | HMBC | NOESY |
|------|---------|------------------|-----------------|--------|-----------------------------|-----------|
| 1 C | 20.94 | | | 1 | 2, 3 | |
| H3 | 1.83 | 0.50(3), 6.17(2) | 2, 3 | 1 | 2, 3 | 3, 10 |
| 2 C | 69.56 | | | 2 | 1, 3, 5" | |
| H | 2.02 | 9.70(3), 6.17(1) | 1, 3 | 2 | 1, 3, 4 | 9 |
| 3 C | 85.68 | | | 3 | 1, 2, 5', 9 | |
| H | 5.39 | 0.50(1), 9.70(2) | 1, 2 | 3 | 1, 2, 5, 9 | 1, 5', 5" |
| 4 C | 106.72 | | | | 2, 5', 5'', 6', 6'', 8, 9 | |
| 5 C | 30.02 | | | 5', 5" | 3, 6', 6'', 7', 7'', 9 | |
| H' | 2.97 | | 5'', 6', 6" | 5 | 3, 4, 6, 7, 9 | 3 |
| H'' | 2.15 | | 5', 6', 6" | 5 | 2, 4, 6, 7 | 3, 10 |
| 6 C | 22.35 | | | 6', 6" | 5', 5'', 7', 8 | |
| H' | 1.68 | | 5', 5'', 7', 7" | 6 | 4, 5, 7, 8 | |
| H'' | 1.76 | | 5', 5'', 7', 7" | 6 | 4, 5, 7, 8 | |
| 7 C | 22.03 | | | 7', 7" | 5', 5'', 6', 6'', 7'', 8, 9 | |
| H' | 1.76 | | 6', 6'', 7', 8 | 7 | 5, 6, 8, 9 | |
| H'' | 1.49 | | 6', 6'', 7', 8 | 7 | 5, 7, 8, 9 | |
| 8 C | 27.97 | | | 8 | 6', 6'', 7', 7'', 9 | |
| H2 | 2.21 | | 7', 7'', 9 | 8 | 4, 6, 7, 9 | |
| 9 C | 77.66 | | | 9 | 3, 5', 7', 7'', 8 | |
| H | 2.44 | | 8 | 9 | 3, 4, 5, 7, 8 | 2 |
| 10 C | 84.89 | | | 10 | 10 | |
| H | 4.99 | | | 10 | 10 | 1, 5" |
| 11 C | 4.97 | | | 11 | | |
| H3 | 2.57 | | | 11 | 12 | |
| 12 C | 133.01 | | | | 11 | |

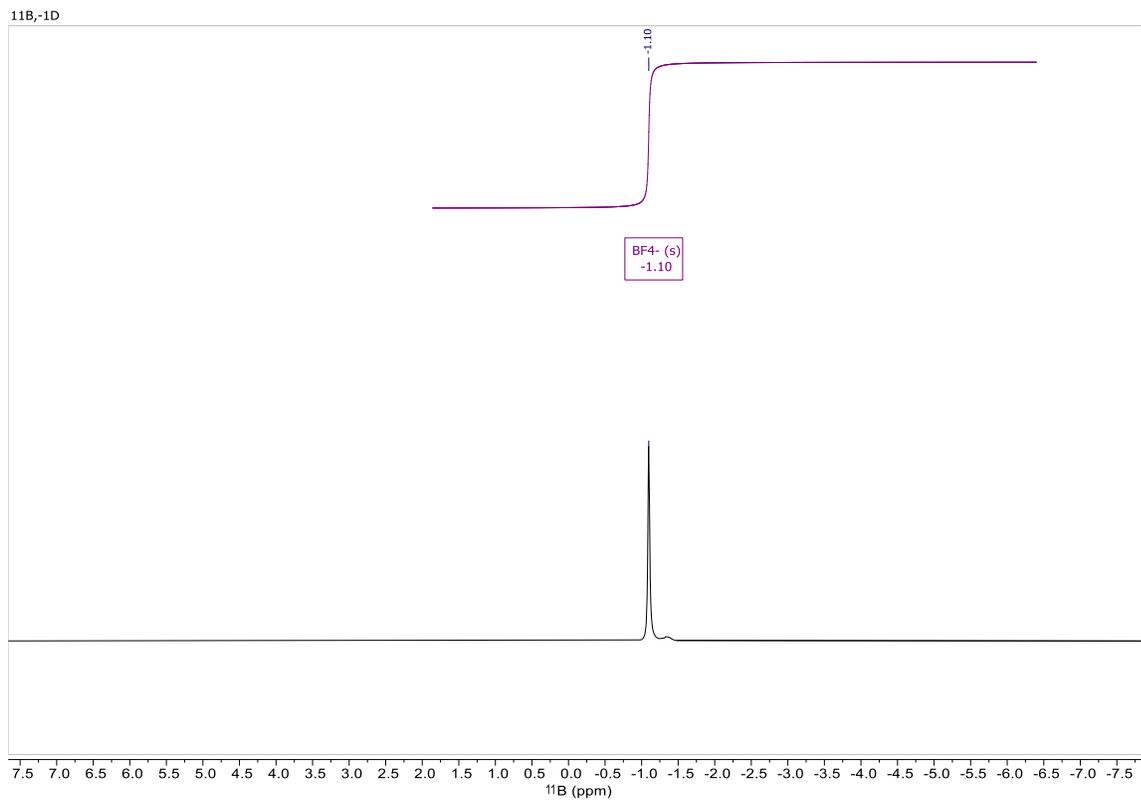
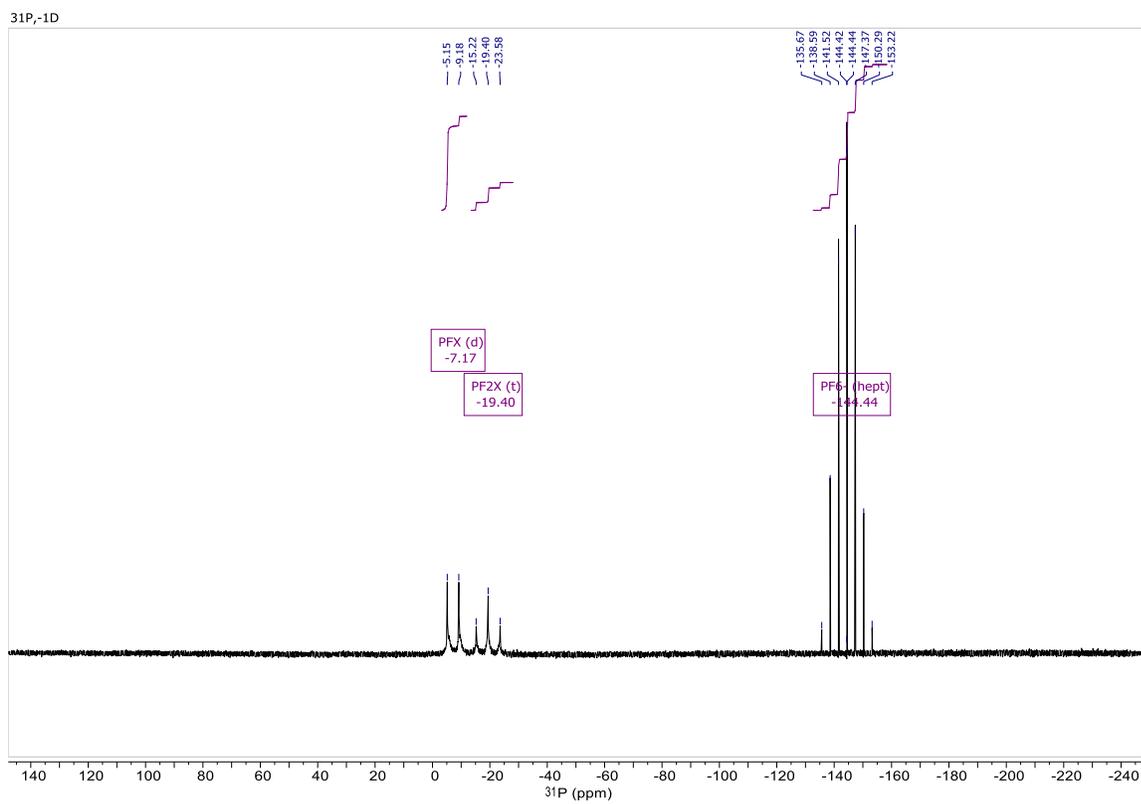
1H, -1D



5.5 Studies on the stability of cationic [Cp^xRu] carbenes



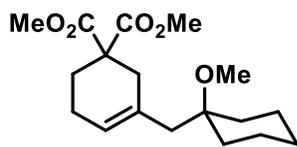
5.5 Studies on the stability of cationic [Cp^xRu] carbenes



5.6 Hydrogenative Metathesis

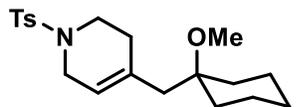
General procedure A. Hydrogenative metathesis with $[\text{Cp}^{\text{T}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$. TBACl (0.021 M in 1,2-dichloroethane, 0.42 mL, 11 mol%) was added to solid $[\text{Cp}^{\text{T}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ **85** (4.3 mg, 10 mol%) in a flame dried Schlenk tube under argon. The mixture was stirred for 5 min at room temperature before enyne (0.08 mmol) in 1,2-dichloroethane (0.5 mL, 0.1 M) was added. H_2 was bubbled through the mixture for 2 min before the flask was immersed into a pre-heated oil bath at 70 °C keeping a static H_2 atmosphere (ambient pressure, H_2 filled balloon). After stirring for 3 h at 70 °C, the mixture was allowed to cool to room temperature and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was subjected to flash chromatography or preparative HPLC to afford the desired product.

Dimethyl 3-((1-methoxycyclohexyl)methyl)cyclohex-3-ene-1,1-dicarboxylate **102**.

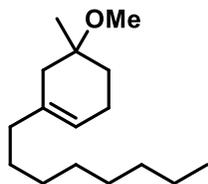


According to the Representative Procedure A from enyne **S4** (29.3 mg, 0.08 mmol), colorless oil (16.9 mg, 65%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.37 (m, 1H), 3.71 (s, 6H), 3.18 (s, 3H), 2.58 (s, 2H), 2.13 (s, 2H), 2.09 (s, 4H), 1.68 (dt, $J = 13.4, 4.0$ Hz, 2H), 1.60 – 1.36 (m, 5H), 1.29 – 1.14 (m, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 172.3, 131.9, 123.8, 75.8, 53.9, 52.7, 48.3, 44.0, 35.4, 34.3, 27.3, 26.0, 22.8, 22.1. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2931, 2852, 1733, 1435, 1253 cm^{-1} . HRMS (ESI⁺) for $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd: 347.1829, found: 347.1830.

4-((1-Methoxycyclohexyl)methyl)-1-tosyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine **100**.



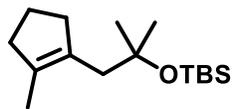
According to the Representative Procedure A from enyne **S5** (33.7 mg, 0.08 mmol), colorless oil (17.9 mg, 59%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.68 – 7.64 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 5.36 – 5.28 (m, 1H), 3.60 – 3.52 (m, 2H), 3.14 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H), 3.13 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.28 – 2.22 (m, 2H), 2.07 (s, 2H), 1.68 – 1.31 (m, 6H), 1.31 – 1.11 (m, 3H), 0.96 – 0.81 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 143.5, 133.6, 133.5, 129.7, 127.9, 120.0, 75.7, 48.2, 45.0, 43.2, 42.7, 34.4, 29.9, 25.9, 22.0, 21.7. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2929, 2854, 1458, 1341, 1161 cm^{-1} . HRMS (ESI⁺) for $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd: 386.1760, found: 386.1758.

5-Methoxy-5-methyl-1-octylcyclohex-1-ene 101.

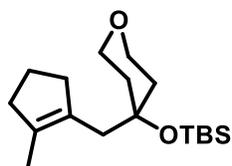
According to the Representative Procedure A from enyne **S6** (31.0 mg, 0.11 mmol), colorless oil (22.7 mg, 82%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.40 – 5.32 (m, 1H), 3.24 (s, 3H), 2.20 – 2.05 (m, 2H), 2.04 – 1.88 (m, 4H), 1.73 – 1.65 (m, 1H), 1.57 – 1.48 (m, 1H), 1.38 (m, 2H), 1.26 (m, 10H), 1.16 (s, 3H), 0.91 – 0.85 (m, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 135.9, 119.4, 73.5, 49.0, 39.9, 37.9, 32.1, 31.9, 29.7, 29.5, 29.5, 27.8, 23.5, 22.8, 22.7, 14.3. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2923, 2853, 1462, 1369, 1095 cm^{-1} . HRMS (CI) for $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$: calcd: 256.2635, found: 256.2632.

5.7 Hydrogenative Metalla-Prins reaction

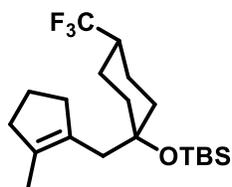
General Procedure B. Hydrogenative Metalla-Prins. A flame-dried Schlenk tube under argon was charged with $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ **70** (8.6 mg, 0.020 mmol, 10 mol%). CH_2Cl_2 (2.0 mL) and the substrate (0.20 mmol) were added sequentially and the Schlenk tube was sealed with a septum. The headspace of the reaction vessel was purged with hydrogen for 2 min using a hydrogen-filled balloon and an outlet cannula. The outlet cannula was removed and the reaction mixture was vigorously stirred (1200 rpm) under a hydrogen atmosphere. After 16 h, the solution was diluted with pentane (4.0 mL) and filtered over a silica plug. The plug was washed with pentane/*tert*-butyl methyl ether (5:1, 12 mL) and the filtrate was evaporated. The residue was subjected to flash chromatography or preparative HPLC to afford the desired product.

***tert*-Butyldimethyl((2-methyl-1-(2-methylcyclopent-1-en-1-yl)propan-2-yl)oxy)silane 116**

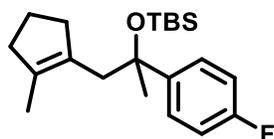
According to Representative Procedure B from substrate **104**; colorless oil (50 mg, 93%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.41 – 2.34 (m, 2H), 2.29 – 2.23 (m, 2H), 2.21 (s, 2H), 1.72 (tt, $J = 8.1, 6.8$ Hz, 2H), 1.64 – 1.57 (m, 3H), 1.18 (s, 6H), 0.86 (s, 9H), 0.08 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 134.1, 133.2, 75.2, 44.1, 38.5, 38.4, 30.3, 26.0, 22.3, 18.1, 14.7, 1.1. IR (Microscope, cm^{-1}): 2929, 1247, 1150, 839, 776. MS (EI) for $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{OSi}$: calcd. 268.51, found 268.51.

***tert*-Butyldimethyl((4-((2-methylcyclopent-1-en-1-yl)methyl)tetrahydro-2H-pyran-4-yl)oxy)silane 117**

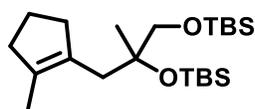
According to Representative Procedure B from substrate **S8**; colorless oil (45 mg, 73%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.79 (td, *J* = 11.2, 2.3 Hz, 2H), 3.72 – 3.62 (m, 2H), 2.40 – 2.31 (m, 4H), 2.26 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.80 – 1.68 (m, 4H), 1.61 (s, 3H), 1.39 (dq, *J* = 14.1, 2.8 Hz, 2H), 0.91 (s, 9H), 0.13 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 135.8, 131.4, 74.5, 64.2, 42.8, 38.9, 38.5, 38.0, 26.2, 22.2, 18.6, 15.1, -1.40. IR (Microscope, cm⁻¹): 2952, 2927, 2856, 1253, 1150, 1105, 1046, 1008, 871, 833, 771. HRMS (ESI) for C₁₈H₃₄O₂SiNa [M+Na]: calcd. 333.222028, found 333.222070.

***tert*-Butyldimethyl(((1*r*,4*r*)-1-((2-methylcyclopent-1-en-1-yl)methyl)-4-(trifluoromethyl)cyclohexyl)oxy)silane 118**

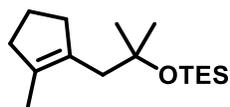
According to Representative Procedure B from substrate **S9**; colorless oil (59 mg, 78%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.48 – 2.36 (m, 2H), 2.31 (s, 2H), 2.28 – 2.18 (m, 2H), 2.07 – 1.98 (m, 1H), 1.92 – 1.78 (m, 4H), 1.73 (tt, *J* = 8.2, 6.8 Hz, 2H), 1.66 – 1.60 (m, 3H), 1.54 – 1.39 (m, 4H), 0.87 (s, 9H), 0.10 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 134.4, 131.9, 129.4 (q, *J* = 278.5 Hz), 75.7, 40.6 (q, *J* = 26.5 Hz), 38.4, 38.1, 37.5, 36.8, 26.1, 22.5, 22.2, 18.3, 14.7, -1.3. IR (Microscope, cm⁻¹): 2952, 1338, 1279, 1252, 1167, 1085, 830, 771, 690. HRMS (ESI) for C₂₀H₃₅F₃OSiNa [M+Na]: calcd. 399.230148, found 399.230360.

***tert*-Butyl((2-(4-fluorophenyl)-1-(2-methylcyclopent-1-en-1-yl)propan-2-yl)oxy)dimethylsilane 122**

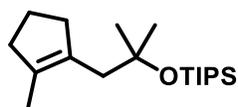
According to Representative Procedure B from substrate **S10**; colorless oil (52 mg, 75%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.48 – 7.30 (m, 2H), 6.95 (t, *J* = 8.8 Hz, 2H), 2.53 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 2.40 (d, *J* = 13.5 Hz, 2H), 2.24 – 2.04 (m, 3H), 1.71 – 1.51 (m, 4H), 1.48 – 1.31 (m, 3H), 0.92 (s, 9H), 0.06 (s, 3H), -0.16 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 161.7 (d, *J* = 244.0 Hz), 144.7 (d, *J* = 3.1 Hz), 135.2, 132.0, 127.3 (d, *J* = 8.0 Hz), 114.2 (d, *J* = 20.8 Hz), 77.7, 46.2, 38.3, 37.8, 28.2, 26.2, 22.3, 18.5, 14.3, -1.6, -2.3. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ -117.39. IR (Microscope, cm⁻¹): 2929, 1508, 1254, 1225, 1159, 1091, 996, 833, 773, 582. HRMS (ESI) for C₂₁H₃₄FOSi [M+H]: calcd. 349.235747, found 349.235410.

2,2,3,3,5,8,8,9,9-Nonamethyl-5-((2-methylcyclopent-1-en-1-yl)methyl)-4,7-dioxa-3,8-disiladecane 121

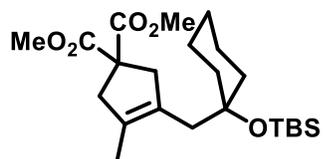
According to Representative Procedure B from substrate **S11**; colorless oil (50 mg, 63%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.44 – 3.29 (m, 2H), 2.52 – 2.13 (m, 6H), 1.72 (p, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.64 – 1.58 (m, 3H), 1.12 (s, 3H), 0.90 (s, 9H), 0.85 (s, 9H), 0.07 (s, 6H), 0.04 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 134.1, 132.7, 77.6, 70.8, 38.9, 38.4, 26.1, 26.1, 24.8, 22.3, 18.5, 18.3, 14.6, -1.6, -1.7, -5.2, -5.3. IR (Microscope, cm^{-1}): 2953, 2929, 2857, 1253, 1098, 1026, 832, 773. HRMS (ESI) for $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{Si}_2$ $[\text{M}+\text{Na}]$: calcd. 421.292856, found 421.292750.

Triethyl((2-methyl-1-(2-methylcyclopent-1-en-1-yl)propan-2-yl)oxy)silane 119

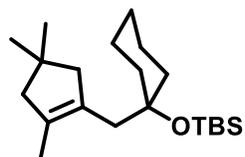
According to Representative Procedure B from substrate **S12**; colorless liquid (46 mg, 86%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.43 – 2.35 (m, 2H), 2.26 (ddtt, $J = 7.6$, 5.3, 2.2, 1.1 Hz, 2H), 2.20 (s, 2H), 1.72 (tt, $J = 8.1$, 6.8 Hz, 2H), 1.61 (dt, $J = 2.2$, 1.2 Hz, 3H), 1.19 (s, 6H), 0.94 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.65 – 0.52 (m, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 136.1, 135.2, 77.1, 46.0, 40.5, 40.5, 32.4, 24.2, 16.7, 9.2, 8.9. IR (Microscope, cm^{-1}): 2954, 2911, 2876, 1174, 1152, 1127, 1034, 1006, 719, 670. HRMS (ESI) for $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{OSiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: calcd. 291.211463, found 291.211540.

Triisopropyl((2-methyl-1-(2-methylcyclopent-1-en-1-yl)propan-2-yl)oxy)silane 120

According to Representative Procedure B from substrate **S13**; colorless oil (54 mg, 87%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.43 – 2.34 (m, 2H), 2.33 – 2.22 (m, 4H), 1.73 (tt, $J = 8.2$, 6.8 Hz, 2H), 1.67 – 1.59 (m, 3H), 1.22 (s, 6H), 1.10 – 1.02 (m, 21H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 134.4, 133.0, 75.1, 44.4, 38.5, 38.5, 30.6, 22.3, 18.5, 14.8, 13.6. IR (Microscope, cm^{-1}): 2938, 2864, 1458, 1378, 1248, 1160, 1044, 881, 678. MS (EI) for $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{OSi}$: calcd. 310.59, found 310.59.

Dimethyl 3-((1-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)cyclohexyl)methyl)-4-methylcyclopent-3-ene-1,1-dicarboxylate 123

According to Representative Procedure B from substrate **S14**; colorless oil (78 mg, 91%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.71 (s, 6H), 3.05 (q, $J = 2.0$ Hz, 2H), 2.93 (dt, $J = 2.7, 1.3$ Hz, 2H), 2.25 (s, 2H), 1.70 – 1.56 (m, 5H), 1.49 – 1.32 (m, 8H), 0.88 (s, 9H), 0.10 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 173.0, 131.6, 129.7, 76.8, 57.5, 52.8, 46.1, 45.7, 41.4, 38.2, 26.2, 25.7, 22.8, 18.5, 14.4, -1.4. IR (Microscope, cm^{-1}): 2929, 1737, 1434, 1250, 1145, 1057, 834, 771. HRMS (ESI) for $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{SiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: calcd. 447.253723, found 447.253440.

***tert*-Butyldimethyl((1-((2,4,4-trimethylcyclopent-1-en-1-yl)methyl)cyclohexyl)oxy)silane 124**

According to Representative Procedure B from substrate **S15**; colorless oil (49 mg, 73%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.23 (s, 2H), 2.22 – 2.17 (m, 2H), 2.08 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 1.71 – 1.62 (m, 2H), 1.61 – 1.57 (m, 3H), 1.50 – 1.10 (m, 8H), 1.04 (s, 6H), 0.90 (s, 9H), 0.11 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 133.3, 131.0, 77.2, 54.0, 53.5, 42.8, 38.2, 36.5, 29.9, 26.3, 25.9, 22.5, 18.6, 15.2, -1.4. IR (Microscope, cm^{-1}): 2927, 2856, 1462, 1361, 1251, 1145, 1056, 1026, 1005, 833, 770, 686. HRMS (ESI) $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{OSiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]$: calcd. 359.274063, found 359.274240.

5.8 Mechanistic experiments

Figure **S11** shows stacked NMR spectra to illustrate the observed divergent reactivity when different $[\text{Cp}^x\text{Ru}]$ complexes are used.

5.8 Mechanistic experiments

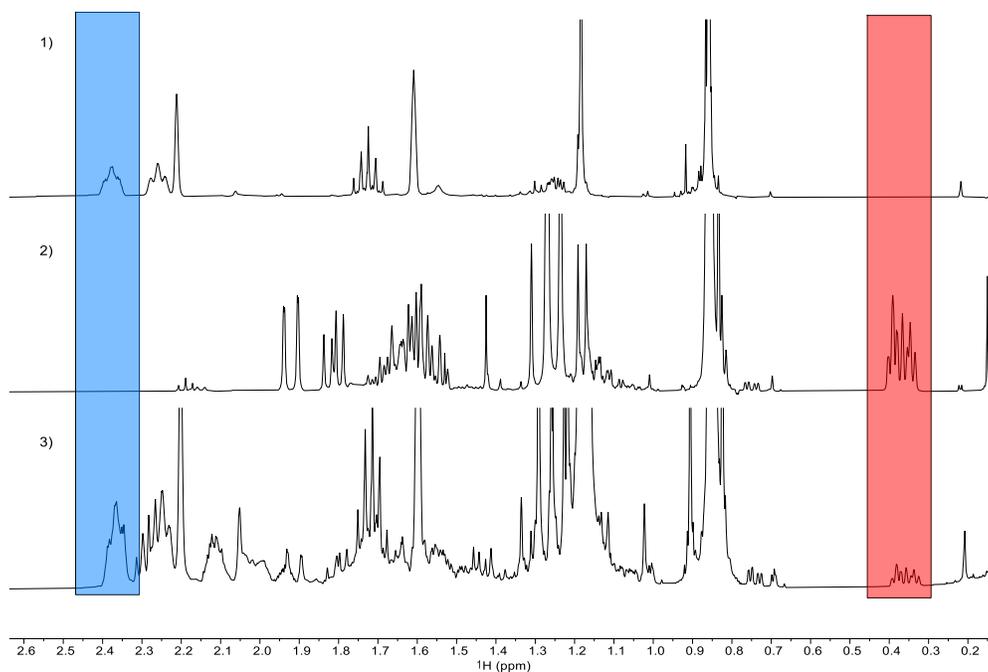


Figure S11. Stacked ^1H NMR spectra of 1) authentic isolated Prins product **105**, 2) authentic isolated cyclopropanation product **106** and 3) crude reaction mixture with $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ as the catalyst.

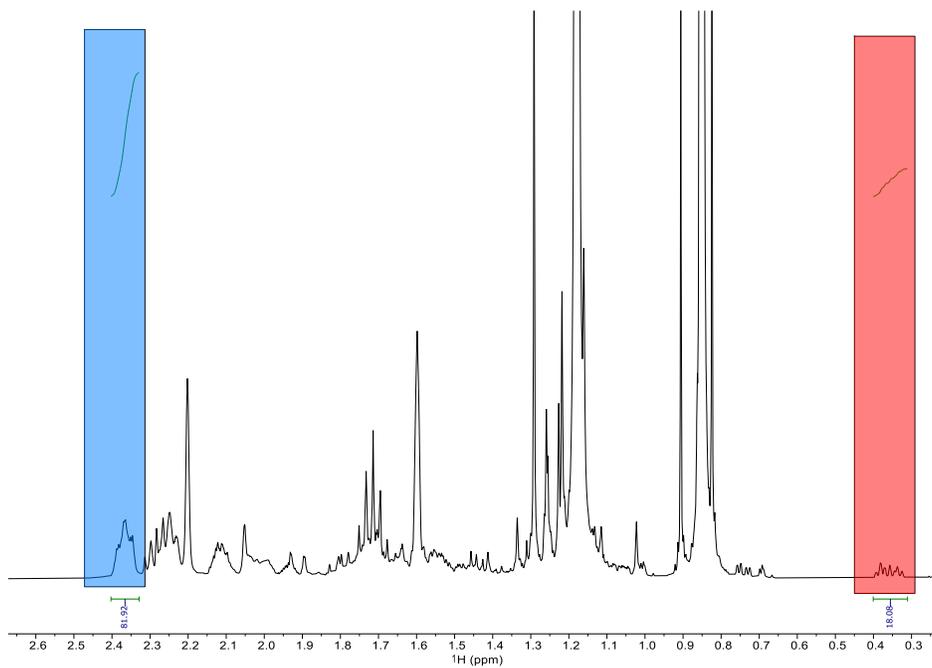
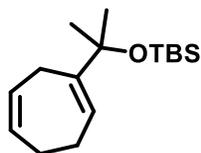
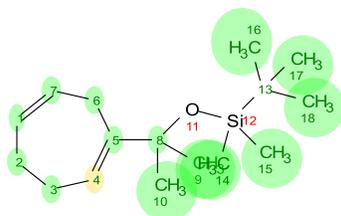


Figure S12. Integrated ^1H NMR of the crude reaction mixture with $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ as the catalyst.

***tert*-Butyl((2-(cyclohepta-1,5-dien-1-yl)propan-2-yl)oxy)dimethylsilane 135**

A flame-dried Schlenk tube under argon was charged with $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (8.6 mg, 0.020 mmol, 10 mol%). Methylene chloride (2.0 mL) and the substrate **104** (0.18 mmol) were added sequentially and the Schlenk tube was sealed with a septum. After 8 days of stirring at ambient temperature, the solution was diluted with pentane (4.0 mL) and filtered over a silica plug. The plug was washed with pentane/*tert*-butyl methyl ether (5:1, 12 mL) and the filtrate was evaporated. The residue was subjected to flash chromatography (SiO_2 , pentane:*tert*-butyl methyl ether=100:1) to provide the title compound (7 mg, 15%) as a colorless oil. The compound is unstable and decomposes in neat form and in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ solution within 12 h. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 5.78 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H), 5.63 – 5.54 (m, 1H), 5.56 – 5.50 (m, 1H), 2.94 – 2.85 (m, 2H), 2.33 – 2.26 (m, 2H), 2.15 – 2.08 (m, 2H), 1.30 (s, 6H), 0.87 (s, 9H), 0.06 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 150.82, 130.25, 126.92, 121.43, 75.29, 29.03, 26.67, 26.28, 25.64, 25.03, 18.07, -2.67. HRMS (ESI) for $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{OSiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd. 289.195813, found 289.196040.

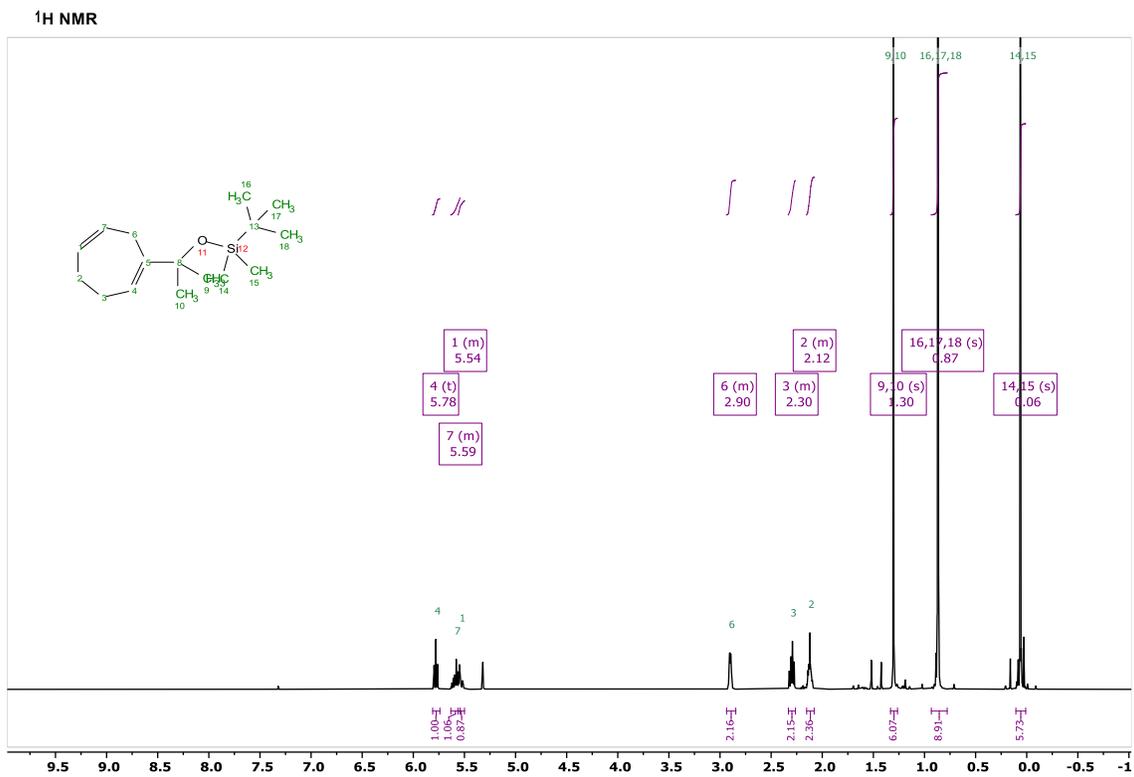
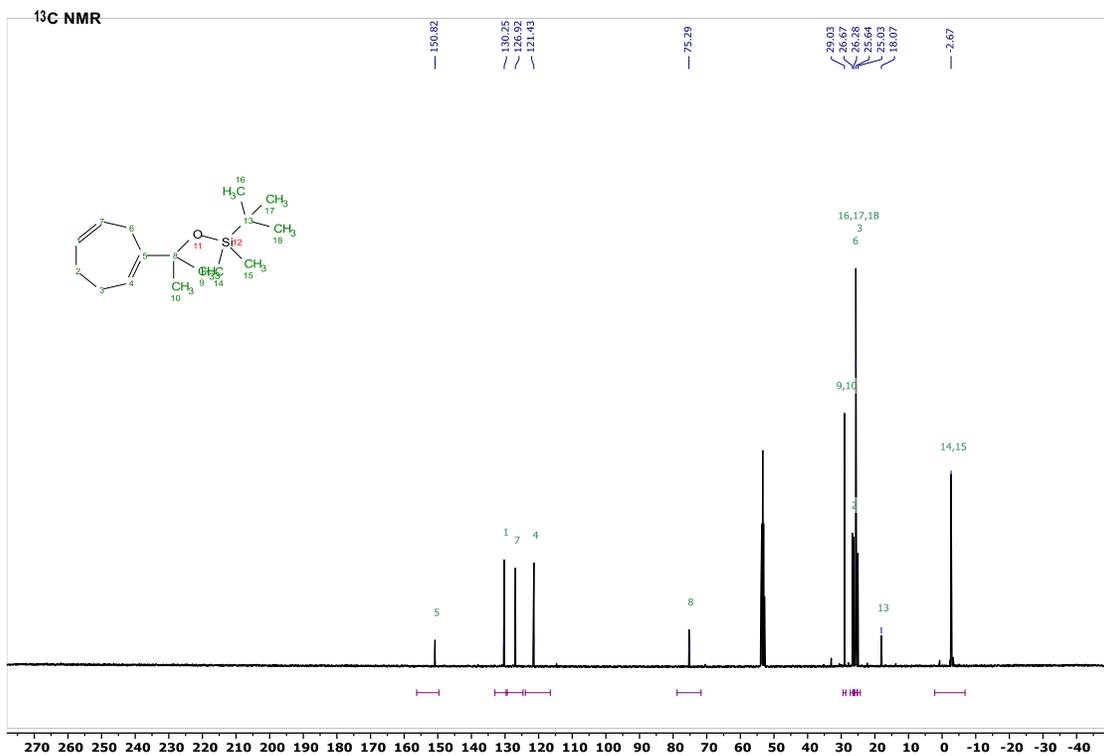
REPORT
BIU-BB-145-02



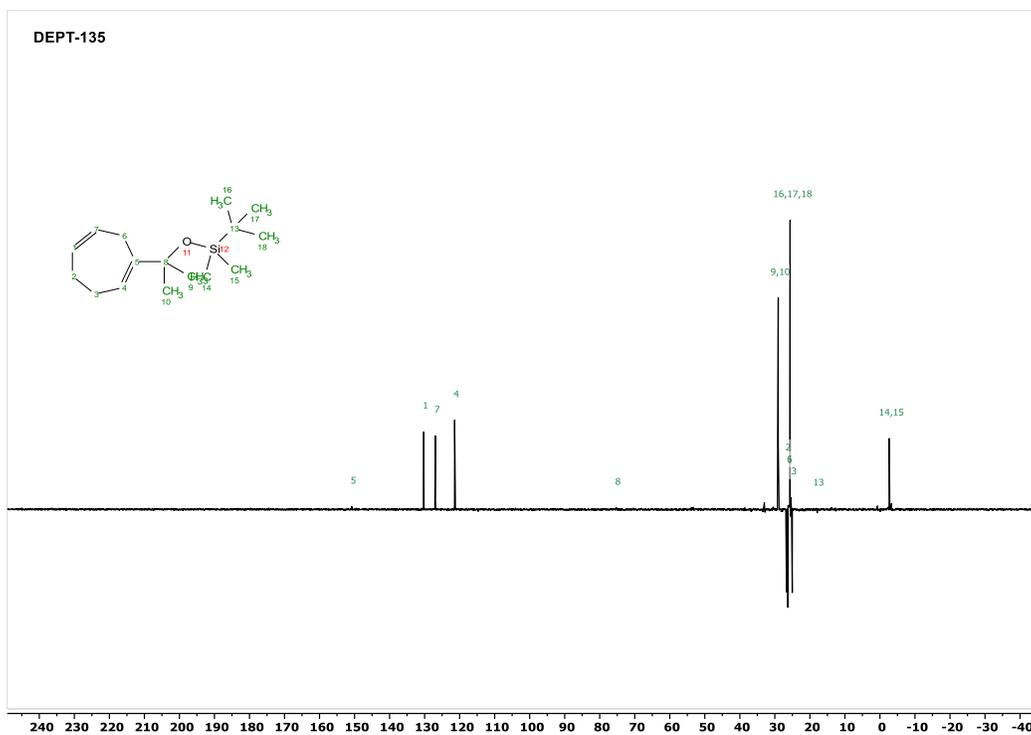
P-ID: ML
Measured on: 04/12/2018
CHIFFRE: BIU-BB-145-02
ELNA#: 0
Client: Biberger
Group: Fürstner
Spectroscopist: SPECTROSCOPIST
Analysed on: 04/12/2018
Analysed by: Leutzsch
Amount: mg
Solvent: CD_2Cl_2
Reference: solvent
Temperature: 298 K
Spectrometer: AV400fue
Probe: Z122623_0031 (CPP BBO 400S1 BB-H&F-D-05 Z)
Experiments: 1H-zg30, 13C-zgdc30, 13C-dept135, [1H, 1H]-cosygpqf, 13C-dept45, [13C, 1H]-hsqcedetgpsisp2.2, [13C, 1H]-hmbcetgpl3nd

| Assignments | | | | | | Assignments | | | | | |
|-------------|----------------|---------|---------|------|----------------|-------------|----------------|---|------|------|--------------------|
| Atom | Chemical Shift | J | COSY | HSQC | HMBC | Atom | Chemical Shift | J | COSY | HSQC | HMBC |
| 1 C | 130.25 | | | 1 | 2, 3, 6 | 10 C | 29.03 | | | 10 | 9 |
| H | 5.54 | | 7 | 1 | | H3 | 1.30 | | 10 | 10 | 5, 8, 9 |
| 2 C | 26.67 | | | 2 | 3, 4, 7 | 11 O | | | | | |
| H2 | 2.12 | | 3, 6, 7 | 2 | 1, 3, 4, 7 | 12 Si | | | | | |
| 3 C | 25.03 | | | 3 | 2, 4 | 13 C | 18.07 | | | | 14, 15, 16, 17, 18 |
| H2 | 2.30 | 6.90(4) | | 2 | 1, 2, 4, 5 | 14 C | -2.67 | | | 14 | 15 |
| 4 C | 121.43 | | | 4 | 2, 3, 6 | H3 | 0.06 | | | 14 | 13, 15 |
| H | 5.78 | | 6.90(3) | 4 | 2, 3, 5, 6, 8 | 15 C | -2.67 | | | 15 | 14 |
| 5 C | 150.82 | | | | 3, 4, 6, 7, 10 | H3 | 0.06 | | | 15 | 13, 14 |
| 6 C | 26.28 | | | 6 | 4, 7 | 16 C | 25.64 | | | 16 | 17, 18 |
| H2 | 2.90 | | 2 | 6 | 1, 4, 5, 7, 8 | H3 | 0.87 | | | 16 | 13, 17, 18 |
| 7 C | 126.92 | | | 7 | 2, 6 | 17 C | 25.64 | | | 17 | 16, 18 |
| H | 5.58 | | 1, 2 | 7 | 2, 5, 6 | H3 | 0.87 | | | 17 | 13, 16, 18 |
| 8 C | 75.29 | | | | 4, 6, 10 | 18 C | 25.64 | | | 18 | 16, 17 |
| 9 C | 29.03 | | | 9 | 10 | H3 | 0.87 | | | 18 | 13, 16, 17 |
| H3 | 1.30 | | | 9 | 10 | | | | | | |

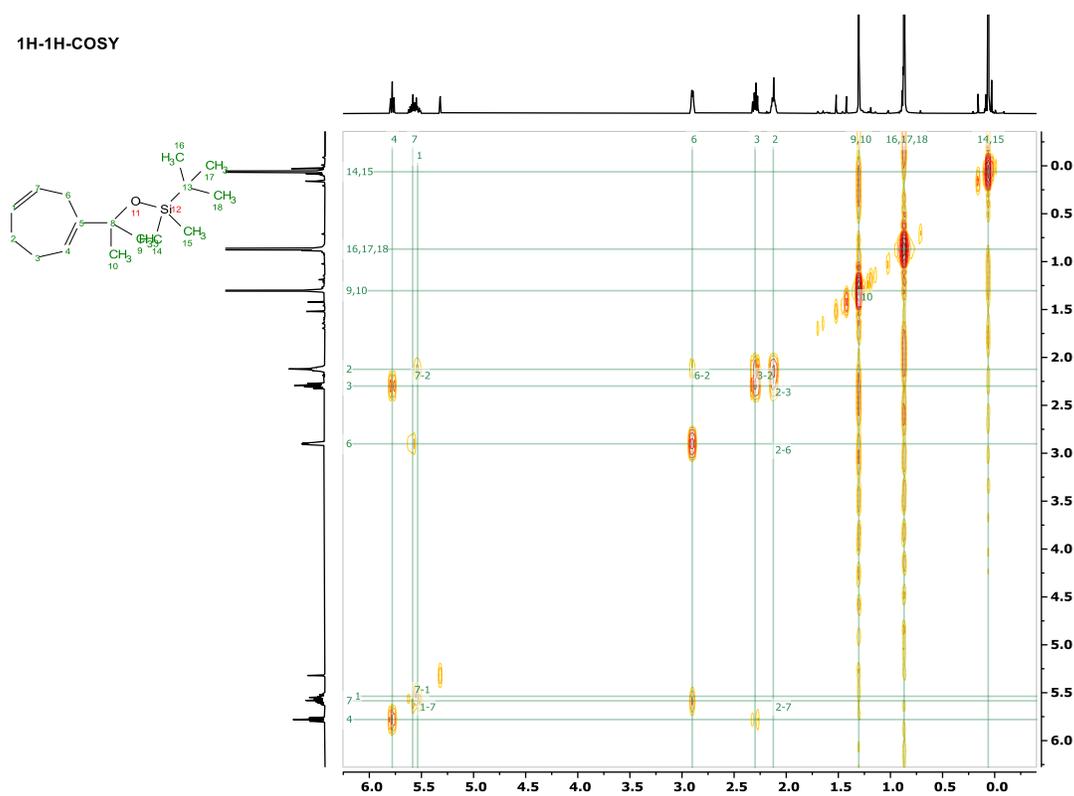
5.8 Mechanistic experiments



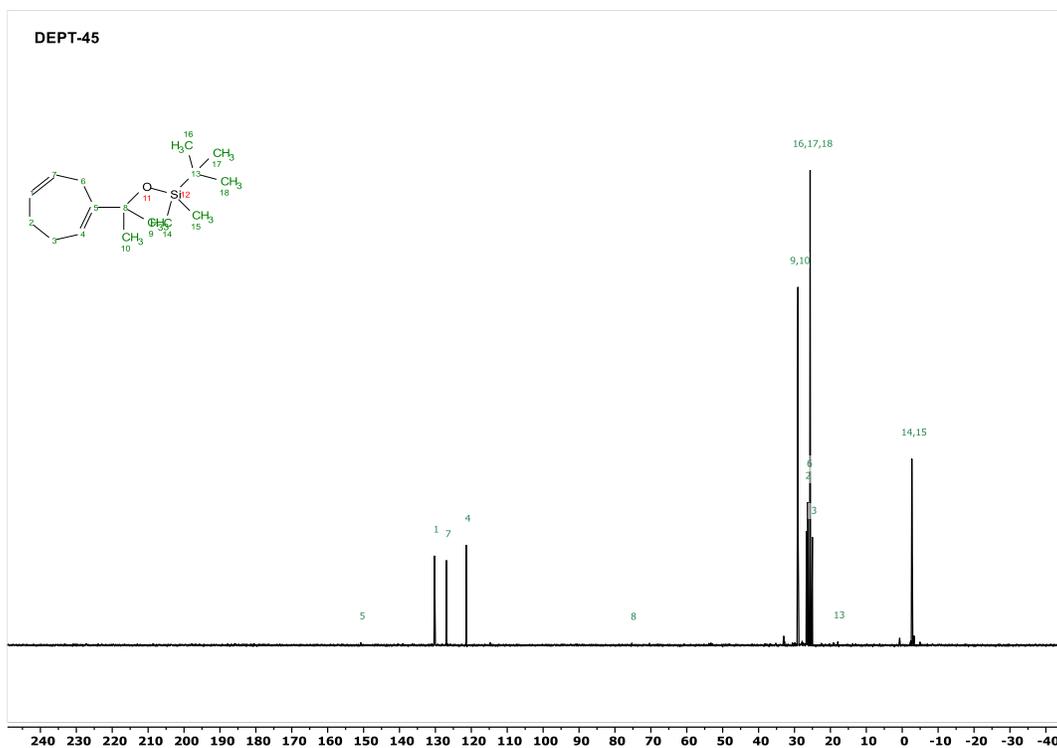
5.8 Mechanistic experiments



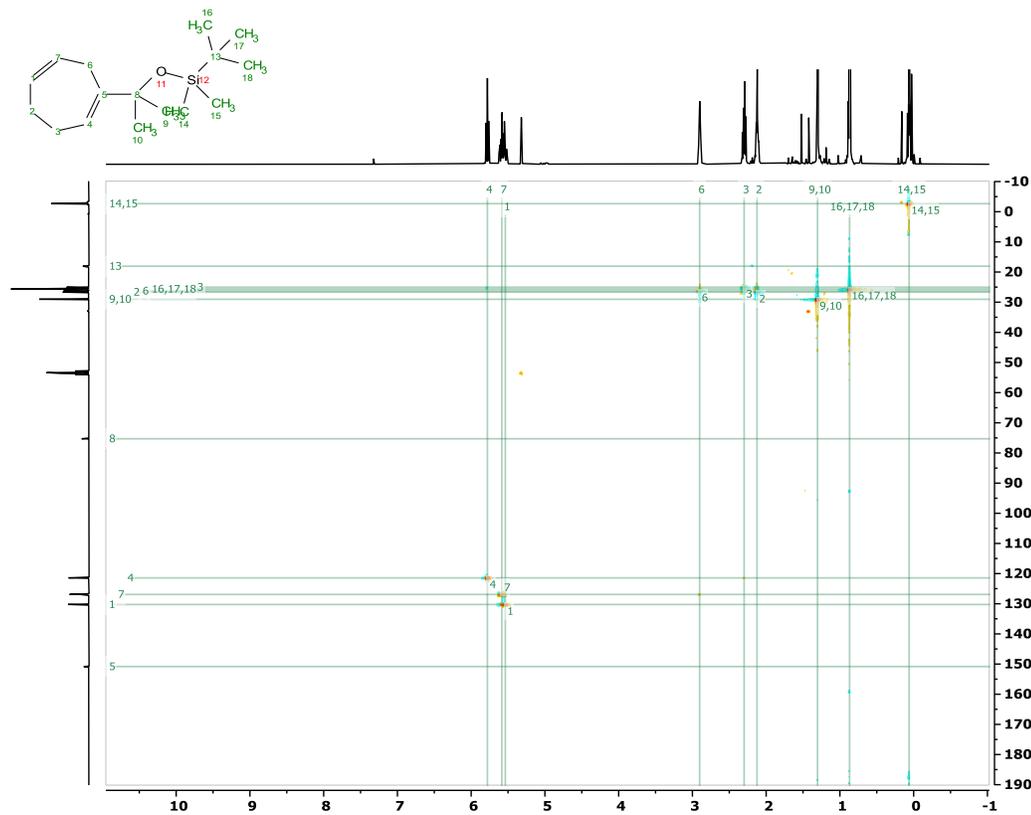
¹H-¹H-COSY



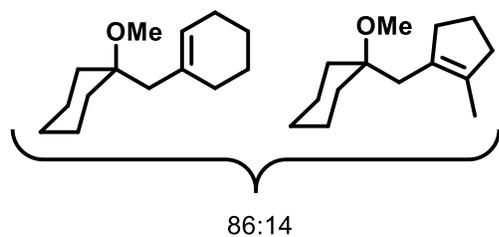
5.8 Mechanistic experiments



HSQC



1-((1-Methoxycyclohexyl)methyl)cyclohex-1-ene **108 and 1-methoxy-1-((2-methylcyclopent-1-en-1-yl)methyl)cyclohexane **109****



According to Representative Procedure B from substrate **107**; colorless oil of inseparable isomers (32 mg, 80%). *Six-membered ring*:^[109] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.44 – 5.34 (m, 1H), 3.17 (s, 3H), 2.08 – 1.94 (m, 5H), 1.73 – 1.63 (m, 2H), 1.62 – 1.36 (m, 9H), 1.33 – 1.15 (m, 4H). ^{13}C NMR

(101 MHz, CDCl_3) δ 134.6, 125.0, 75.8, 48.2, 44.1, 34.4, 30.3, 26.0, 25.6, 23.3, 22.4, 22.1. HRMS (ESI) for $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_1$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd: 231.171934, found: 231.172240. *Five-membered ring*: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.19 (s, 3H), 2.43 – 2.35 (m, 2H), 2.30 – 2.23 (m, 2H), 2.18 (s, 2H), 1.75 (p, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.63 – 1.37 (m, 13H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 133.17, 130.77, 76.20, 75.45, 47.22, 37.32, 36.87, 34.37, 24.83, 20.83, 13.59, 13.04. HRMS (ESI) for $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd: 231.171934, found: 231.172240.

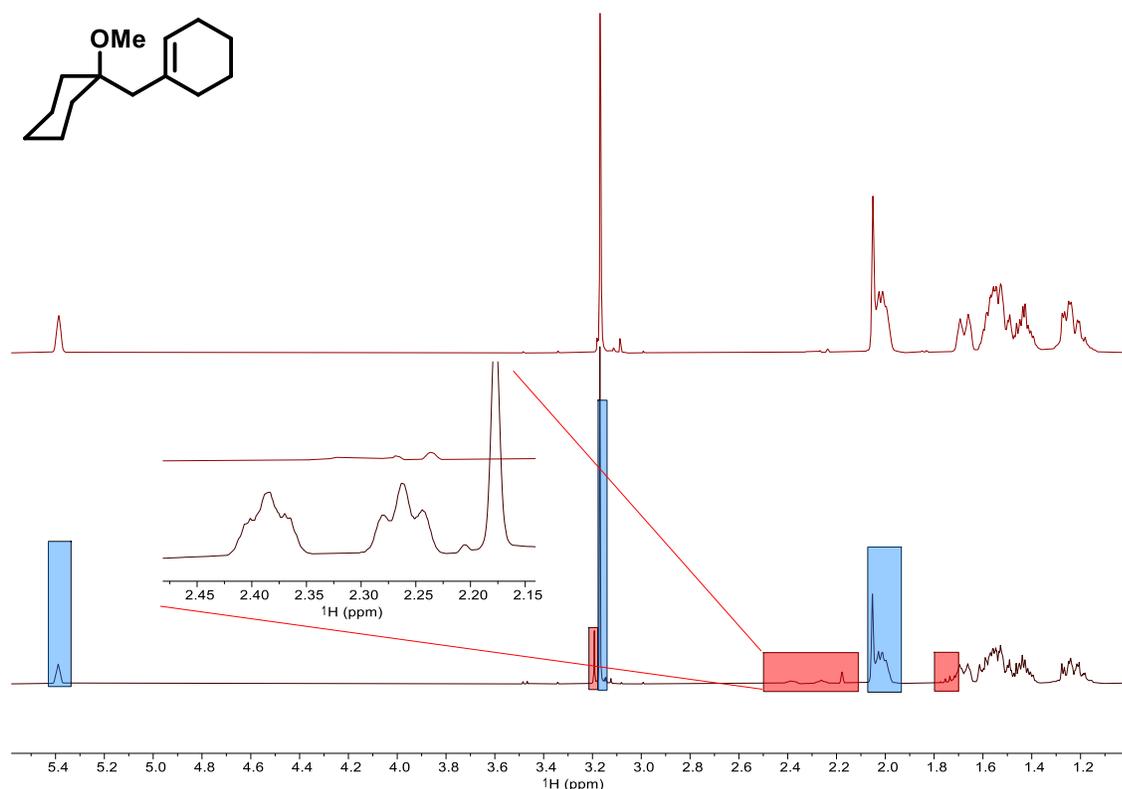
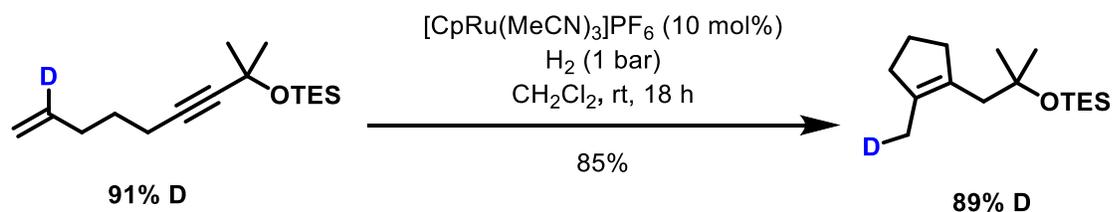
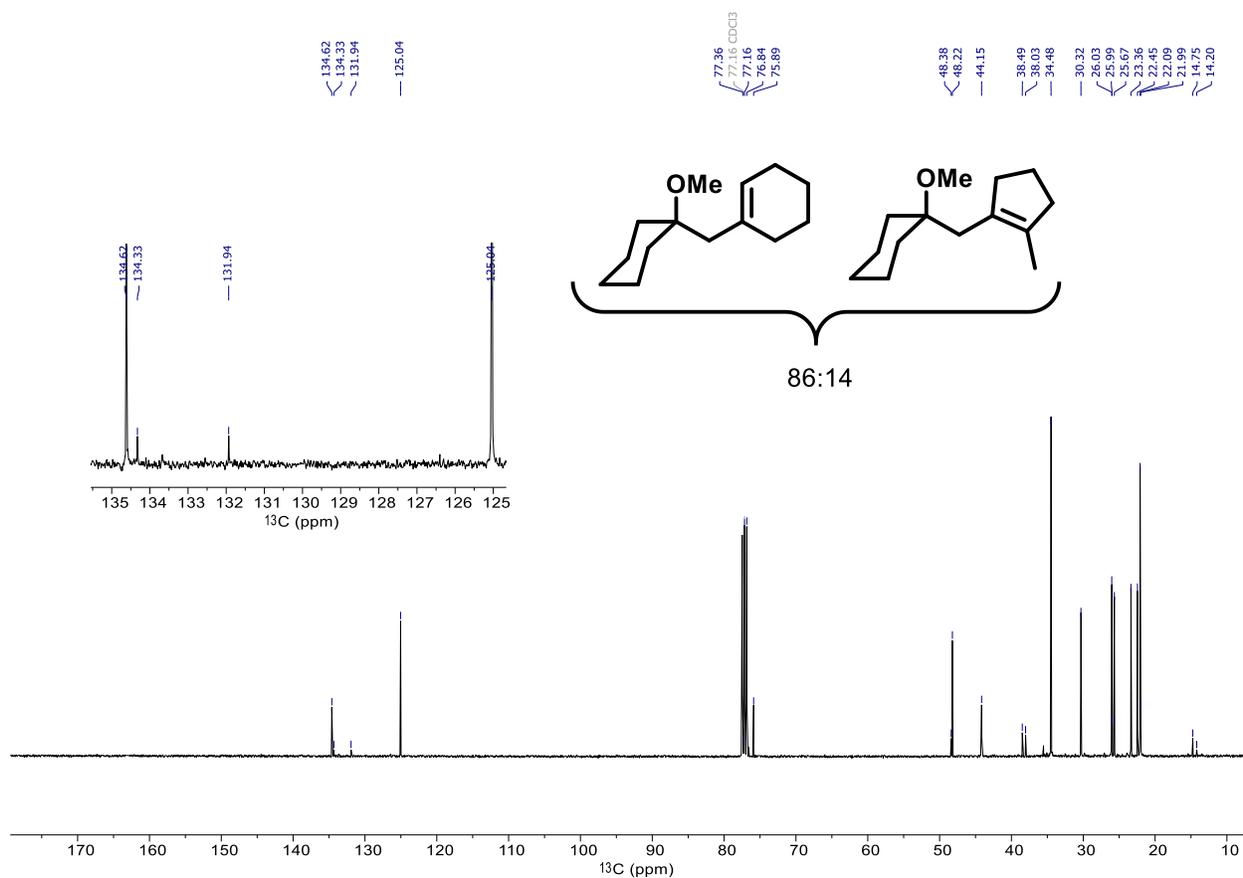


Figure S13. Top: ^1H NMR spectrum of authentic 1-((1-methoxycyclohexyl)methyl)cyclohex-1-ene **108**. Bottom: crude ^1H NMR spectra of 86:14 mixture of **108** and **109**.

5.8 Mechanistic experiments



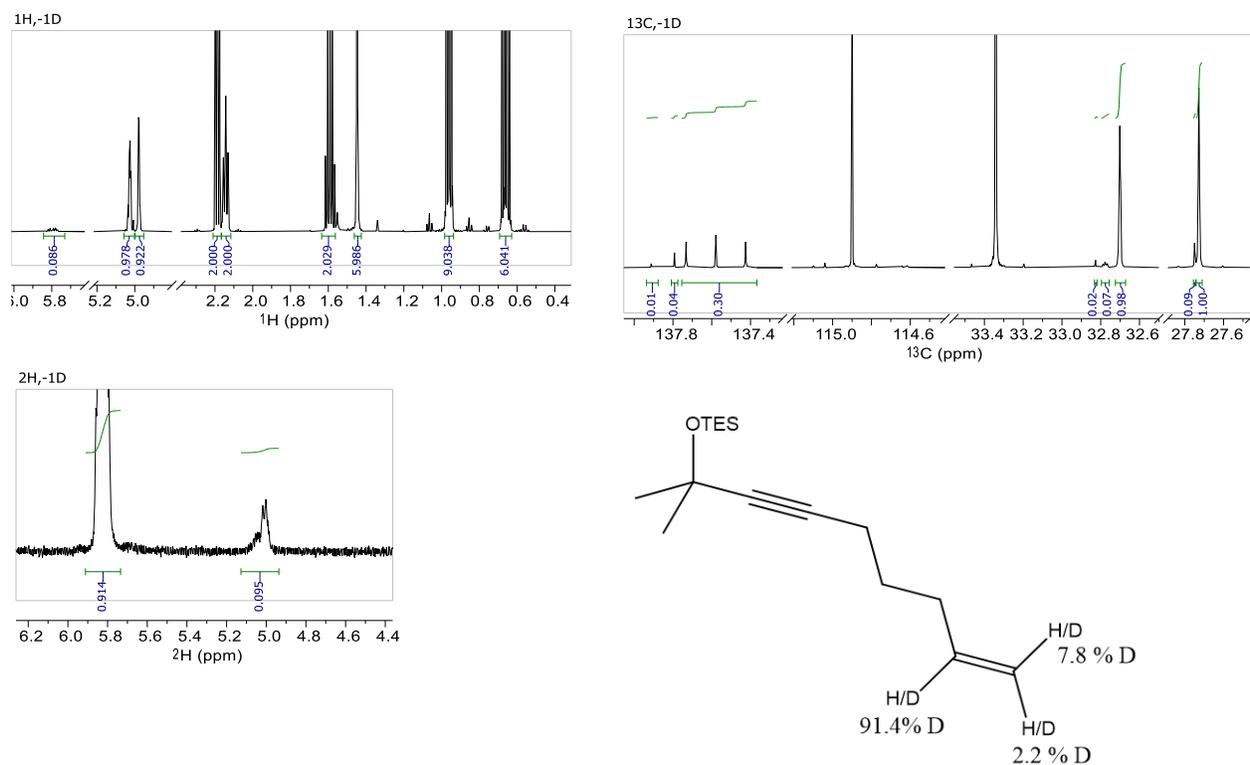
Triethyl((2-methyl-1-(2-(methyl-d)cyclopent-1-en-1-yl)propan-2-yl)oxy)silane **140**

According to Representative Procedure B from substrate **139**; (46 mg, 85%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.44 – 2.34 (m, 2H), 2.31 – 2.23 (m, 2H), 2.20 (s, 2H), 1.72 (dq, *J* = 8.2, 7.4 Hz, 2H), 1.60 – 1.57 (m, 2H), 1.19 (s, 6H), 0.95 (t, *J* = 7.9 Hz, 9H), 0.57 (q, *J* = 7.9 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 134.0, 133.2, 75.1, 44.0, 38.5, 38.5, 30.4, 22.3, 14.7 – 14.3 (t, *J* = 19.6 Hz), 7.2, 6.9. IR (Microscope, cm⁻¹): 2953, 2910, 2876, 1221,

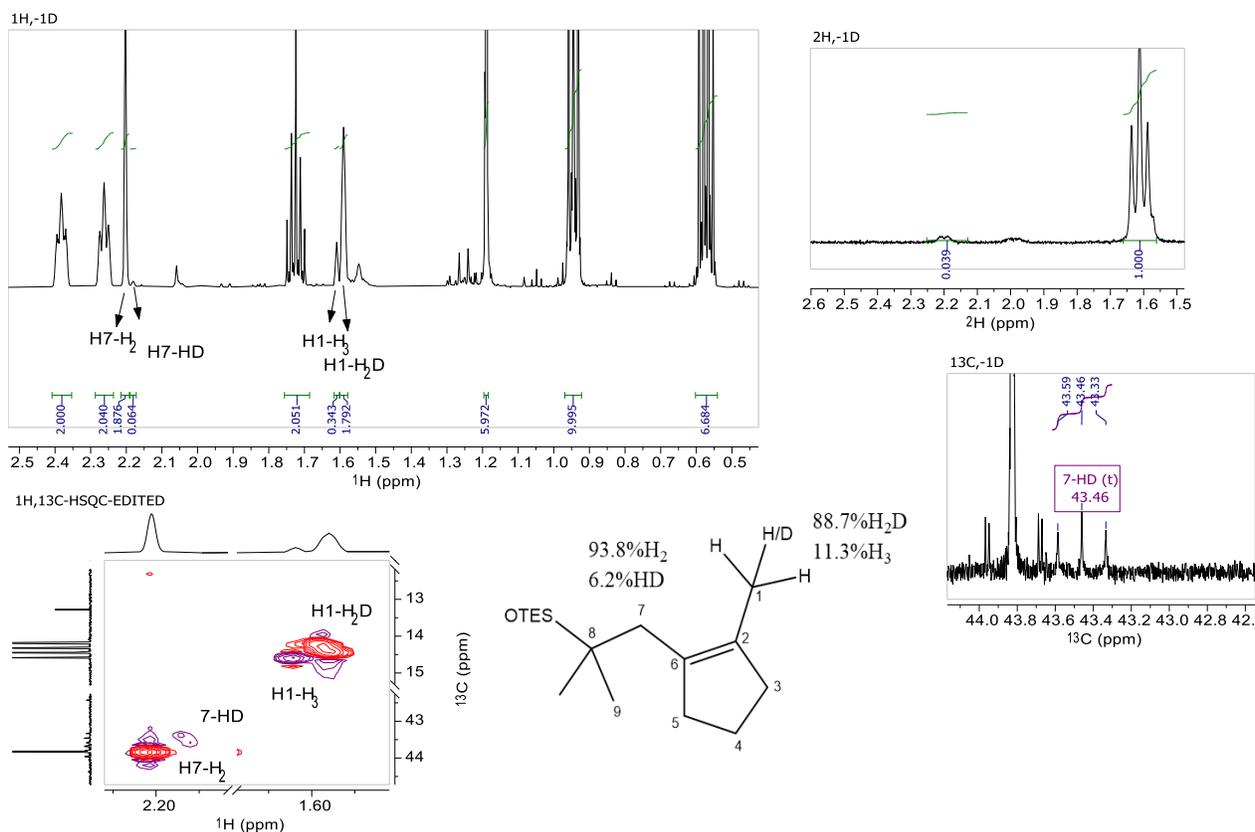
5.8 Mechanistic experiments

1172, 1153, 1037, 1008, 740, 719. HRMS (ESI) for $C_{16}H_{31}DOSiNa$ $[M+Na]$: calcd. 292.217740, found 292.217380.



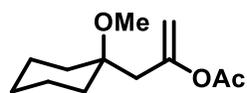
The degree of deuteration was determined by 1H NMR spectroscopy with a long relaxation delay ($d1=20s$). Due to the presence of multiple isomers, it was difficult to extract the degree of deuteration by ^{13}C NMR spectroscopy. The relative data from 2H NMR spectroscopy matches the 1H NMR data $\pm 1\%$.

5.9 Hydrogenative Transposition

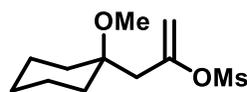


5.9 Hydrogenative Transposition

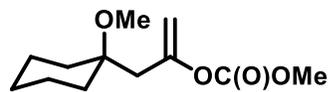
General Procedure C. Hydrogenative Transposition. A flame-dried Schlenk tube under argon was charged with [CpRu(MeCN)₃]PF₆ **70** (8.6 mg, 0.020 mmol, 10 mol%) or [Cp^{COOMe}Ru(MeCN)₃]PF₆ **83** (9.8 mg, 0.020 mmol, 10 mol%). CH₂Cl₂ (2.0 mL) and the substrate (0.20 mmol) were added sequentially and the Schlenk tube was sealed with a septum. The headspace of the reaction vessel was purged with hydrogen for 2 min using a hydrogen-filled balloon and an outlet cannula. The outlet cannula was removed and the reaction mixture was vigorously stirred (1200 rpm) under a hydrogen atmosphere. After 16 h, the solution was diluted with pentane (4.0 mL) and filtered through a silica plug. The plug was washed with pentane/*tert*-butyl methyl ether (5:1, 12 mL) and the filtrate was evaporated. The residue was subjected to flash chromatography or preparative HPLC to afford the desired product.

3-(1-Methoxycyclohexyl)prop-1-en-2-yl acetate 144

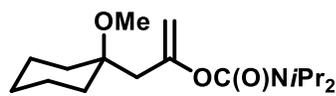
According to Representative Procedure C from substrate **143** (1.63 g, 7.75 mmol) using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (381 mg, 0.77 mmol, 10 mol%), colorless oil (1.47 g, 89%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.85 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 4.78 (dd, $J = 1.3$, 0.6 Hz, 1H), 3.17 (s, 3H), 2.38 (s, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.81 – 1.72 (m, 2H), 1.63 – 1.49 (m, 3H), 1.47 – 1.39 (m, 2H), 1.38 – 1.27 (m, 2H), 1.28 – 1.20 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.4, 152.9, 105.1, 74.9, 48.5, 39.9, 34.1, 25.8, 21.9, 21.3. IR (Microscope, cm^{-1}): 2932, 2856, 1752, 1662, 1456, 1368, 1190, 1073, 1020, 953, 871. HRMS (ESI+) for $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}$: calcd. 235.130464, found 235.130350.

3-(1-Methoxycyclohexyl)prop-1-en-2-yl methanesulfonate 145

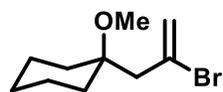
According to Representative Procedure C from substrate **S16** using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol); white, waxy solid (38 mg, 77%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.16 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 4.96 – 4.83 (m, 1H), 3.20 (s, 3H), 3.12 (s, 3H), 2.44 (s, 2H), 1.88 – 1.73 (m, 2H), 1.63 – 1.51 (m, 3H), 1.51 – 1.39 (m, 2H), 1.34 (ddd, $J = 13.3$, 11.1, 4.1 Hz, 2H), 1.23 (dtd, $J = 8.8$, 6.1, 4.5 Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 152.5, 105.5, 74.8, 48.6, 41.0, 37.8, 34.1, 25.7, 21.8. IR (Microscope, cm^{-1}): 2933, 1657, 1334, 1160, 1123, 1071, 968, 948, 914, 877, 845, 810, 689. HRMS (ESI) for $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NaS}$: calcd. 271.097452, found 271.097550.

3-(1-Methoxycyclohexyl)prop-1-en-2-yl methyl carbonate 146

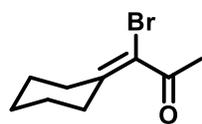
According to Representative Procedure C from substrate **S17** using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol); colorless oil (35 mg, 77%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.97 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 4.84 – 4.74 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.17 (s, 3H), 2.41 (s, 2H), 1.82 – 1.73 (m, 2H), 1.60 – 1.49 (m, 3H), 1.48 – 1.39 (m, 2H), 1.38 – 1.29 (m, 2H), 1.28 – 1.16 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 153.8, 153.1, 104.7, 74.8, 55.1, 48.5, 39.7, 34.0, 25.7, 21.9. IR (Microscope, cm^{-1}): 2933, 1755, 1441, 1272, 1214, 1072, 947, 869, 784. HRMS (EI) for $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$: calcd. 228.135610, found 228.135600.

3-(1-Methoxycyclohexyl)prop-1-en-2-yl diisopropyl carbamate 147

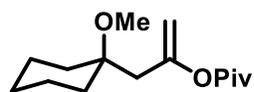
According to Representative Procedure C from substrate **S18** using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol); colorless oil (37 mg, 62%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.80 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H), 4.72 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H), 3.92 (bd, $J = 26.5$ Hz, 2H), 3.18 (s, 3H), 2.47 (s, 2H), 1.79 – 1.71 (m, 2H), 1.60 – 1.50 (m, 3H), 1.48 – 1.34 (m, 3H), 1.31 – 1.18 (m, 14H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 153.5, 104.1, 74.9, 48.4, 46.3 (b), 40.3, 34.1, 25.8, 21.9, 21.3 (b), 20.7 (b). IR (Microscope, cm^{-1}): 2932, 1698, 1431, 1368, 1310, 1216, 1149, 1075, 1045, 919, 731. HRMS (ESI) for $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd. 320.219613, found 320.219820.

1-(2-Bromoallyl)-1-methoxycyclohexane 149

According to Representative Procedure C from substrate **S19** using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol); slightly volatile colorless liquid (27 mg, 58%). The copolar side product **S20** could not be removed with flash chromatography on silica gel. A second flash chromatography with cyano silica gel was performed (hexanes:ethyl acetate = 70:1). The yield refers to the isolated yield after the second purification. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.65 (dt, $J = 1.7, 0.9$ Hz, 1H), 5.59 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 3.20 (s, 3H), 2.63 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H), 1.83 – 1.75 (m, 2H), 1.63 – 1.53 (m, 3H), 1.51 – 1.42 (m, 2H), 1.41 – 1.31 (m, 2H), 1.24 (dddd, $J = 11.5, 8.9, 5.8, 4.0$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 128.3, 120.6, 75.5, 48.5, 47.0, 34.1, 25.8, 21.8. IR (Microscope, cm^{-1}): 2932, 2848, 1501, 1346, 1291, 1258, 1209, 1171, 1144, 1096, 1027, 927, 903, 845, 574. HRMS (Ci) for $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BrO}$ $[\text{M}]^+$: calcd. 233.053565, found 233.053730.

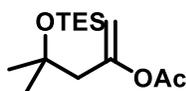
1-Bromo-1-cyclohexylidenepropan-2-one S20: side product

The compound **S20** was separated from vinyl bromide **149** by flash chromatography on cyano silica gel. Colorless oil (8 mg, 18%). $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 2.47 (s, 3H), 2.45 – 2.42 (m, 4H), 1.63 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 1.57 (dt, $J = 6.0, 2.9$ Hz, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ 198.1, 149.1, 114.4, 35.4, 32.5, 30.0, 28.0, 27.3, 26.0. IR (Microscope, cm^{-1}): 2930, 1623, 1454, 1148, 1074, 886, 816, 574, 502. MS (ESI) for $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrO}$: calcd. 216.014440, found 216.014620.

3-(1-Methoxycyclohexyl)prop-1-en-2-yl pivalate 150

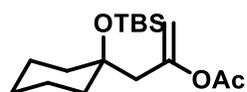
According to Representative Procedure C from substrate **S21** using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol); colorless oil (40 mg, 78%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.86 – 4.75 (m, 2H), 3.17 (s, 3H), 2.37 (s, 2H), 1.75 (dd, $J = 10.9, 7.2$ Hz, 2H), 1.62 – 1.31 (m, 8H), 1.25 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 177.0, 153.3, 104.7, 74.9, 48.5, 40.4, 39.0, 34.0, 27.2, 25.7, 21.9. IR (Microscope, cm^{-1}): 2933, 2859, 1741, 1662, 1480, 1458, 1281, 1123, 1075, 868. HRMS (ESI) for $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd. 277.177414, found 277.177710.

4-Methyl-4-((triethylsilyl)oxy)pent-1-en-2-yl acetate 153

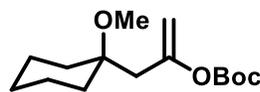
According to Representative Procedure C from substrate **S22** using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol); colorless oil (51 mg, 94%). ^1H NMR

(400 MHz, CDCl_3) δ 4.81 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 4.77 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 2.37 (s, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.26 (s, 6H), 0.94 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.57 (q, $J = 7.8$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.3, 153.8, 105.0, 72.8, 48.8, 29.9, 21.4, 7.2, 6.8. IR (Microscope, cm^{-1}): 2956, 1757, 1367, 1189, 1155, 1041, 872, 722. HRMS (ESI) for $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{SiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd. 295.169993, found 295.169940.

3-(1-((tert-Butyldimethylsilyl)oxy)cyclohexyl)prop-1-en-2-yl acetate 152

According to Representative Procedure C from substrate **S23** using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol); colorless oil (45 mg, 72%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.83 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 4.79 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 2.44 (s, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.70 – 1.59 (m, 4H), 1.54 – 1.44 (m, 2H), 1.43 – 1.29 (m, 4H), 0.88 (s, 9H), 0.09 (s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.3, 153.4, 105.5, 75.0, 45.8, 38.0, 26.1, 25.7, 22.9, 21.4, 18.5, -1.5. IR (Microscope, cm^{-1}): 2829, 2856, 1757, 1369, 1252, 1196, 1057, 1020, 832, 770. HRMS (ESI) for $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{SiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd. 335.201293, found 335.201120.

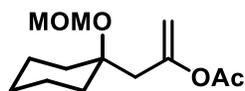
tert-Butyl (3-(1-methoxycyclohexyl)prop-1-en-2-yl) carbonate 148

According to Representative Procedure C from substrate **S24** using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol); colorless oil (34 mg, 63%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.91 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 4.76 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 3.17 (s, 3H), 2.41 (s, 2H), 1.82 – 1.71 (m, 2H), 1.60 – 1.50 (m, 3H), 1.46 – 1.39 (m, 9H), 1.35 (ddd, $J = 14.5, 11.2, 3.9$ Hz,

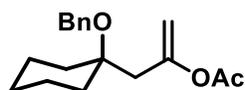
5H), 1.23 (dddd, $J = 11.0, 7.4, 4.4, 1.7$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 153.0, 151.5, 104.6, 82.7, 74.8, 48.4, 39.8, 34.0, 27.8, 25.7, 21.9. IR (Microscope, cm^{-1}): 2933, 1747, 1369, 1283, 1226, 1143, 1073, 835, 784, 751. HRMS (ESI) for $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd. 293.172329, found 293.172040.

3-(1-(Methoxymethoxy)cyclohexyl)prop-1-en-2-yl acetate 155.



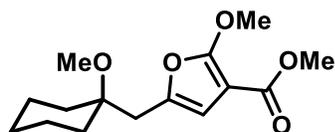
According to Representative Procedure C from substrate **S24** (48 mg, 0.20 mmol) using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol), colorless oil (36 mg, 75%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.85 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 4.79 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 4.71 (s, 2H), 3.40 (s, 3H), 2.47 (s, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.85 – 1.72 (m, 2H), 1.71 – 1.57 (m, 2H), 1.55 – 1.37 (m, 5H), 1.28 (dtt, $J = 12.8, 9.3, 3.3$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.3, 152.9, 105.6, 90.8, 77.0, 55.8, 42.3, 35.1, 25.7, 22.3, 21.4. IR (Microscope, cm^{-1}): 2932, 2863, 2821, 1755, 1663, 1450, 1370, 1199, 1160, 1141, 1086, 1030, 955, 921. HRMS (ESI) for $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd. 265.1410, found 265.1409.

3-(1-(Benzyloxy)cyclohexyl)prop-1-en-2-yl acetate 154.



According to Representative Procedure C from substrate **S25** (57 mg, 0.20 mmol) using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (20 mg, 0.040 mmol), colorless oil (25 mg, 43%). Purified by preparative HPLC (column: YMC-Triart C18, S-5 μm , 150 mm length, 20.0 mm ID; gradient: 15.0 mL/min MeOH/ H_2O 80:20; $t_{\text{R}} = 12.37$ min). Analytical HPLC: column: Eclipse Plus C18, 1.8 μm , 50 mm length, 4.6 mm ID; gradient: 1.0 mL/min, MeOH/ H_2O 75:25; $t_{\text{R}} = 3.66$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.43 – 7.29 (m, 4H), 7.27 – 7.21 (m, 1H), 4.85 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 4.84 – 4.81 (m, 1H), 4.42 (s, 2H), 2.52 (s, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.95 – 1.88 (m, 2H), 1.72 – 1.56 (m, 3H), 1.54 – 1.37 (m, 4H), 1.33 – 1.20 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.4, 153.0, 139.6, 128.4, 127.2, 127.2, 105.2, 75.3, 62.5, 41.0, 34.6, 25.8, 22.1, 21.3. IR (Microscope, cm^{-1}): 2932, 2858, 1753, 1663, 1450, 1369, 1224, 1201, 1132, 1090, 1064, 1026, 959, 874, 735, 697. HRMS (ESI) for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd. 311.1617, found 311.1618.

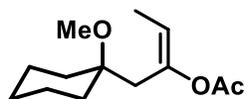
Methyl 2-methoxy-5-((1-methoxycyclohexyl)methyl)furan-3-carboxylate 151.



According to Representative Procedure C from substrate **S26** (28 mg, 0.10 mmol) using $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (4.3 mg, 0.010 mmol), colorless oil (22 mg, 78%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.26 (t, $J = 0.8$ Hz, 1H),

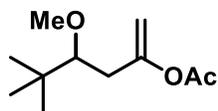
4.07 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.24 (s, 3H), 2.64 (d, $J = 0.8$ Hz, 2H), 1.78 – 1.64 (m, 2H), 1.61 – 1.38 (m, 5H), 1.35 – 1.14 (m, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 163.8, 161.3, 142.2, 109.2, 91.7, 75.1, 58.0, 51.3, 48.6, 35.1, 34.0, 25.8, 21.9. The spectral data is consistent with those previously reported.^[61]

(*E*)-1-(1-Methoxycyclohexyl)but-2-en-2-yl acetate 157.



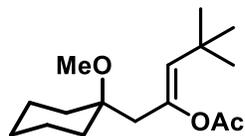
According to Representative Procedure C from substrate **S27** (44 mg, 0.20 mmol) using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol), colorless oil (23 mg, 51%). ^1H -NMR of the crude reaction mixture before isolation of the pure product shows an *E/Z* ratio of 7:3. NOESY indicates that the isolated major product is the *E*-alkene. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.29 (q, $J = 7.1$ Hz, 1H), 3.16 (s, 3H), 2.40 (s, 2H), 2.10 (s, 3H), 1.85 – 1.70 (m, 2H), 1.65 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.60 – 1.39 (m, 5H), 1.36 – 1.25 (m, 2H), 1.24 – 1.09 (m, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 170.0, 146.4, 115.6, 76.0, 48.6, 35.8, 34.2, 25.7, 21.8, 21.3, 12.6. IR (Microscope, cm^{-1}): 2931, 2857, 2826, 1745, 1687, 1455, 1444, 1367, 1226, 1203, 1179, 1165, 1149, 1131, 1076, 1004, 949, 906, 851, 839, 818, 729, 604, 540. HRMS (ESI) for $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd. 249.1461, found 249.1462.

4-Methoxy-5,5-dimethylhex-1-en-2-yl acetate 156.



According to Representative Procedure C from substrate **S28** (40 mg, 0.20 mmol) using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (20 mg, 0.040 mmol), colorless oil (15 mg, 38%). Purified by preparative HPLC (column: YMC-Triart C18, S-5 μm , 150 mm length, 20.0 mm ID; gradient: 15.0 mL/min MeOH/ H_2O 65:35; $t_{\text{R}} = 12.51$ min). Analytical HPLC: column: Eclipse Plus C18, 1.8 μm , 50 mm length, 4.6 mm ID; gradient: 1.0 mL/min, MeOH/ H_2O 60:40; $t_{\text{R}} = 3.63$ min. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.85 (t, $J = 1.3$ Hz, 1H), 4.80 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 3.44 (s, 3H), 2.91 (dd, $J = 9.2, 2.5$ Hz, 1H), 2.51 – 2.44 (m, 1H), 2.22 (dd, $J = 14.9, 9.2$ Hz, 1H), 2.16 (s, 3H), 0.88 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.2, 155.1, 103.5, 87.3, 61.1, 36.0, 35.8, 29.9, 26.1, 21.3. IR (Microscope, cm^{-1}): 2957, 2922, 2872, 2851, 1759, 1667, 1465, 1368, 1198, 1164, 1103, 1061, 1019, 871. HRMS (ESI) for $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: calcd. 223.1305, found 223.1305.

(*Z*)-1-(1-Methoxycyclohexyl)-4,4-dimethylpent-2-en-2-yl acetate 158.



According to Representative Procedure C from substrate **S28** (53 mg, 0.20 mmol) using $[\text{Cp}^{\text{COOMe}}\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (9.8 mg, 0.020 mmol), colorless oil

(17 mg, 32%). NOESY indicates that the isolated major product is the *Z*-alkene. Purified by preparative HPLC (column: YMC-Triart C18, S-5 μm , 150 mm length, 20.0 mm ID; gradient: 15.0 mL/min MeOH/H₂O 80:20; t_{R} = 10.38 min). Analytical HPLC: column: Eclipse Plus C18, 1.8 μm , 50 mm length, 4.6 mm ID; gradient: 1.0 mL/min, MeOH/H₂O 80:20; t_{R} = 2.26 min. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.92 (s, 1H), 3.13 (s, 3H), 2.32 (s, 2H), 2.13 (s, 3H), 1.85 – 1.65 (m, 2H), 1.61 – 1.37 (m, 5H), 1.35 – 1.19 (m, 3H), 1.07 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.8, 143.7, 129.4, 75.2, 48.4, 40.7, 34.2, 32.1, 30.4, 27.1, 25.9, 22.0, 21.5. IR (Microscope, cm⁻¹): 2933, 2862, 2826, 1752, 1680, 1477, 1457, 1368, 1233, 1200, 1145, 1127, 1080, 1034, 1012, 987, 947, 817, 725. HRMS (ESI) for C₁₆H₂₈O₃Na [M+Na]: calcd. 291.1931, found 291.1931.

5.10 Mechanistic Experiments

Figure S14 and S15 show integrated crude ¹H NMR spectra from the reaction of substrate S21 to provide a representative example.

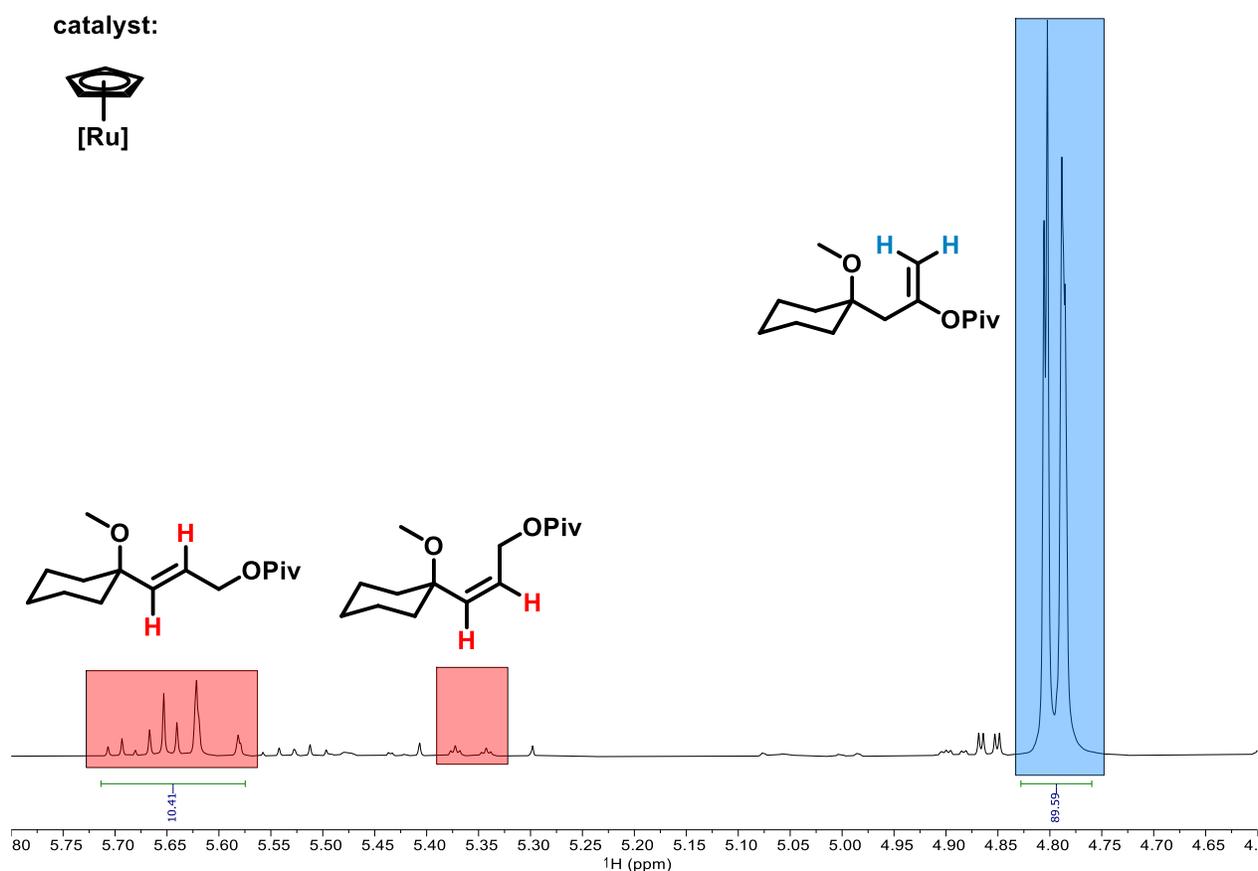


Figure S14. Crude ¹H NMR spectrum of the hydrogenative transposition from substrate S21 with catalyst 70.

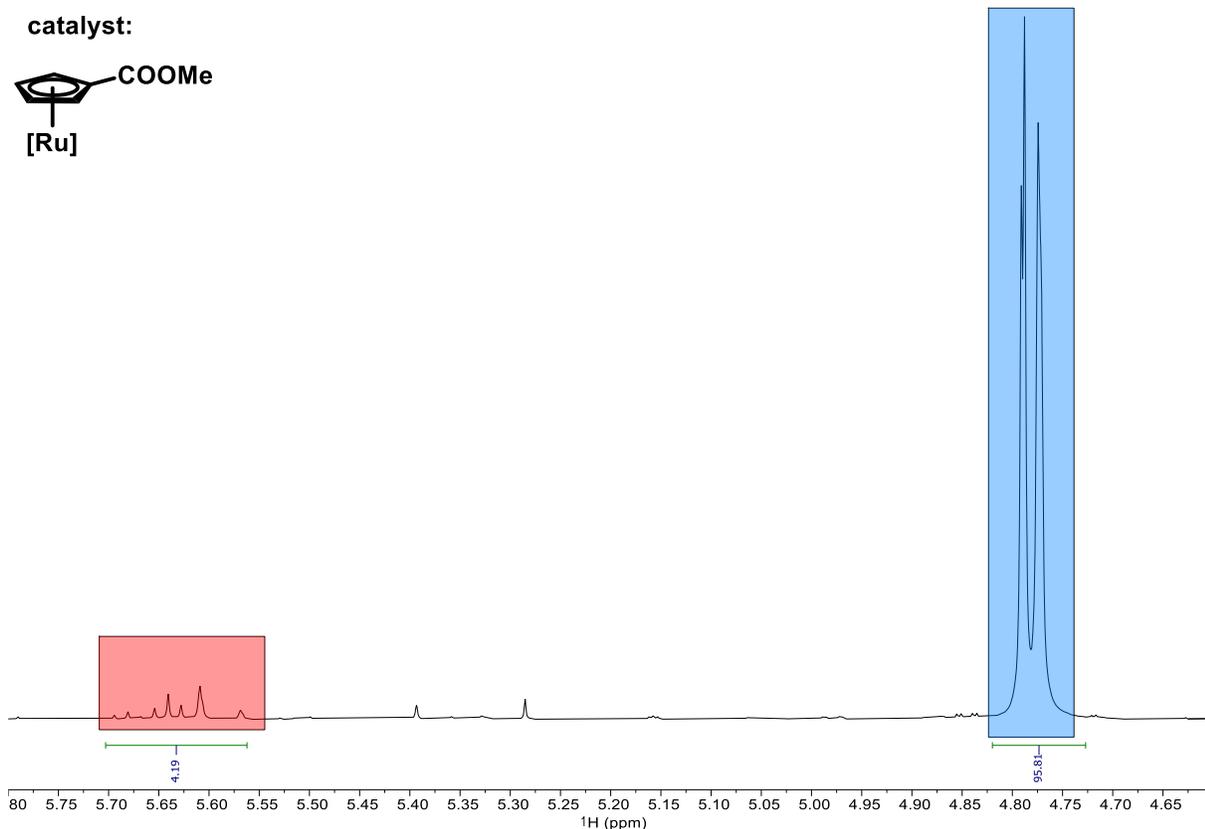
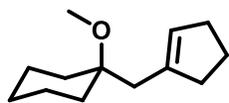


Figure S15. Crude ¹H NMR spectrum of the hydrogenative transposition from substrate **S21** with catalyst **83**.

5.11 Hydrogenative Metathesis with [(NHC)RuCl₂] systems

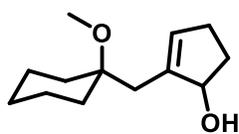
General Procedure D: Hydrogenative Metathesis A flame-dried quartz Schlenk tube was charged with [(IPr)(*p*-cymene)RuCl₂] **186** (13.8 mg, 0.02 mmol, 10 mol%), the substrate (0.2 mmol) and toluene (2 mL, 0.1 M). The Schlenk tube was closed with a septum and then transferred into the photolysis apparatus. A hydrogen-filled balloon was connected to a needle which was pierced through the septum and the Schlenk tube was flushed with hydrogen for 2 min through an outlet cannula (the cannula did not reach into the solution to make sure that only the head space of the tube was flushed). After the first 10 seconds of flushing with hydrogen, the light source was switched on and the reaction mixture was stirred for 60 min under hydrogen atmosphere. The reaction mixture was diluted with pentane (5 mL) and then filtered through a short pad of silica. The filtrate was evaporated and the residue purified by flash chromatography.

1-(Cyclopent-1-en-1-ylmethyl)-1-methoxycyclohexane 183

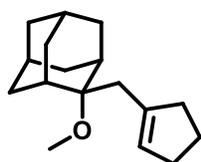
Prepared according to the General Procedure D from enyne **184** (44.1 mg, 200 μ mol); colorless oil (36.9 mg, 95%). When the reaction was carried out on a 1 mmol scale (220 mg of **184**), a yield of 88% (172 mg) was obtained.

When the same reaction was performed in ordinary laboratory glassware (instead of the quartz Schlenk-tube), a yield of 75% was obtained.

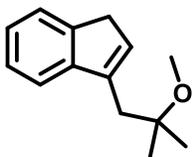
The analytical data of **183** matched those previously reported in the literature.^[59]

2-((1-Methoxycyclohexyl)methyl)cyclopent-2-en-1-ol 192

Prepared from substrate **S29**; colorless oil (29.5 mg, 70%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.60 (s, 1H), 4.57 – 4.49 (m, 1H), 4.06 (s, 1H), 3.25 (s, 3H), 2.59 – 2.43 (m, 1H), 2.42 – 2.30 (m, 2H), 2.25 – 2.06 (m, 2H), 1.91 – 1.65 (m, 4H), 1.61 – 1.22 (m, 7H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 141.9, 132.9, 78.4, 76.3, 48.2, 36.3, 34.4, 33.6, 33.5, 30.1, 25.8, 22.5, 22.1. IR (film) $\tilde{\nu}$ 3423, 2930, 2853, 1456, 1146, 1131, 1079, 951 cm⁻¹. HRMS (ESI⁺) for C₁₃H₂₂O₂ [M+Na]⁺: calcd. 233.15120; found: 233.15141.

2-(Cyclopent-1-en-1-ylmethyl)-2-methoxyadamantane 203

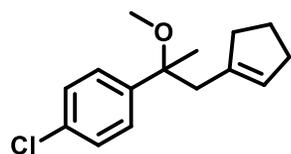
Prepared from substrate **S30**; colorless oil (37.1 mg, 75%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.44 (td, $J = 2.3, 1.2$ Hz, 1H), 3.19 (s, 3H), 2.51 (s, 2H), 2.41 – 2.24 (m, 4H), 2.11 (dd, $J = 12.7, 3.2$ Hz, 2H), 1.94 – 1.76 (m, 8H), 1.74 – 1.62 (m, 4H), 1.50 – 1.41 (m, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 140.5, 127.3, 79.4, 47.2, 38.6, 36.6, 34.6, 34.0, 32.9, 32.4, 31.5, 27.8, 27.4, 23.8. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2905, 2852, 1455, 1115, 1083, 1061, 993 cm⁻¹. HRMS (ESI⁺) for C₁₇H₂₆ONa [M]⁺: calcd. 269.18767; found: 269.18758.

3-(2-Methoxy-2-methylpropyl)-1*H*-indene 199

Prepared from substrate **S31**; colorless oil (27.0 mg, 66%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.46 (dt, $J = 7.4, 1.0$ Hz, 1H), 7.42 (dt, $J = 7.7, 0.9$ Hz, 1H), 7.33 – 7.28 (m, 1H), 7.19 (td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1H), 6.40 – 6.35 (m, 1H), 3.39 – 3.34 (m, 2H), 3.31 (s, 3H), 2.77 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 1.24 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 146.4,

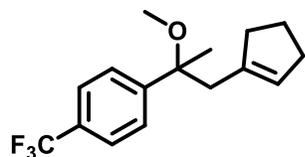
144.1, 140.7, 131.7, 126.0, 124.4, 123.7, 119.6, 75.5, 49.5, 38.1, 37.5, 25.3. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2972, 2937, 1717, 1462, 1383, 1366, 1241, 1161, 1070, 1020, 879, 764 cm⁻¹. HRMS (GC-EI) for C₁₄H₁₈O [M]⁺: calcd. 202.13490; found: 202.13522.

1-Chloro-4-(1-(cyclopent-1-en-1-yl)-2-methoxypropan-2-yl)benzene 193



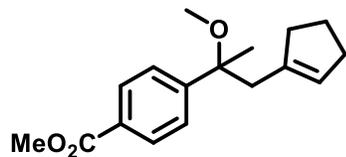
Prepared from substrate **S32**; colorless oil (42.0 mg, 85%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.29 (s, 4H), 5.34 – 5.26 (m, 1H), 3.06 (s, 3H), 2.60 – 2.46 (m, 2H), 2.26 – 2.16 (m, 2H), 2.12 – 2.00 (m, 1H), 1.89 – 1.78 (m, 1H), 1.77 – 1.65 (m, 2H), 1.51 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 143.9, 140.3, 132.7, 128.8, 128.2, 128.0, 79.0, 50.5, 45.0, 36.5, 32.5, 24.0, 22.5. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2932, 1842, 1489, 1398, 1153, 1114, 1085, 1055, 1013, 829 cm⁻¹. HRMS (ESI⁺) for C₁₅H₁₉ClO [M+Na]⁺: calcd. 273.10166; found: 273.10150.

1-(1-(Cyclopent-1-en-1-yl)-2-methoxypropan-2-yl)-4-(trifluoromethyl)benzene 204

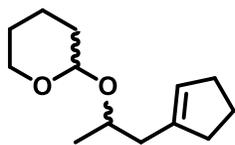


Prepared from substrate **S33**; colorless oil (48.0 mg, 85%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.62 – 7.55 (m, 2H), 7.53 – 7.43 (m, 2H), 5.35 – 5.23 (m, 1H), 3.09 (s, 3H), 2.63 – 2.50 (m, 2H), 2.26 – 2.18 (m, 2H), 2.14 – 2.02 (m, 1H), 1.92 – 1.80 (m, 1H), 1.79 – 1.65 (m, 2H), 1.55 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 149.7, 140.1, 129.0, 126.8, 129.2 (q, *J* = 32.2 Hz), 125.1 (q, *J* = 3.7 Hz), 124.4 (q, *J* = 27.2 Hz), 79.2, 50.6, 44.8, 36.5, 32.5, 24.0, 22.6. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δ -62.4. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2937, 1619, 1410, 1324, 1163, 1119, 1075, 1016, 844 cm⁻¹. HRMS (APPI⁺) for C₁₆H₁₉F₃O [M+Na]⁺: calcd. 284.13825; found: 284.13788.

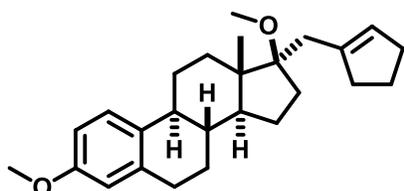
Methyl 4-(1-(cyclopent-1-en-1-yl)-2-methoxypropan-2-yl)benzoate 194



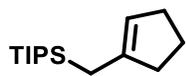
Prepared from substrate **S34**; colorless oil (42.6 mg, 80%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.04 – 7.94 (m, 2H), 7.49 – 7.41 (m, 2H), 5.37 – 5.21 (m, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.08 (s, 3H), 2.64 – 2.49 (m, 2H), 2.27 – 2.13 (m, 2H), 2.09 – 1.96 (m, 1H), 1.86 – 1.75 (m, 1H), 1.75 – 1.61 (m, 2H), 1.55 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 167.2, 150.8, 140.2, 129.5, 128.9, 128.8, 126.6, 79.4, 52.2, 50.6, 44.9, 36.5, 32.5, 24.0, 22.5. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2948, 1723, 1435, 1277, 1109, 1087, 1056, 775, 711 cm⁻¹. HRMS (GC-CI) for C₁₇H₂₂O₃ [M+H]⁺: calcd. 275.16417; found: 275.16440.

2-((1-(Cyclopent-1-en-1-yl)propan-2-yl)oxy)tetrahydro-2H-pyran 197

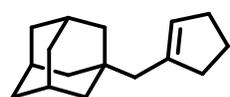
Prepared from substrate **S35**; colorless oil (mixture of diastereoisomers, 25.4 mg, 60%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.45 – 5.36 (m, 1H), 4.77 – 4.61 (m, 1H), 4.00 – 3.81 (m, 2H), 3.48 (dddd, *J* = 9.7, 8.3, 4.2, 2.9 Hz, 1H), 2.50 – 2.09 (m, 6H), 1.90 – 1.78 (m, 3H), 1.74 – 1.45 (m, 5H), 1.22 – 1.06 (m, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 141.7, 141.4, 126.2, 126.1, 98.3, 95.8, 72.2, 70.1, 62.9, 62.2, 39.5, 38.5, 35.7, 35.6, 32.6, 32.6, 31.3, 31.3, 25.8, 25.7, 23.8, 23.7, 21.8, 20.1, 19.7, 19.2. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2928, 2846, 1372, 1121, 1076, 1020, 995, 869 cm⁻¹. HRMS (GC-CI) for C₁₃H₂₂O₂ [M+H]⁺: calcd. 211.16926; found: 211.16921.

Compound 198

Prepared from substrate **S36**; white solid (52.0 mg, 68%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.20 (dd, *J* = 8.7, 1.1 Hz, 1H), 6.71 (dd, *J* = 8.6, 2.8 Hz, 1H), 6.63 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 5.61 – 5.50 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 2.89 – 2.83 (m, 2H), 2.75 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 2.48 – 2.23 (m, 4H), 2.22 – 2.08 (m, 2H), 2.08 – 1.93 (m, 1H), 1.93 – 1.79 (m, 3H), 1.74 (td, *J* = 12.6, 4.0 Hz, 1H), 1.69 – 1.52 (m, 3H), 1.52 – 1.21 (m, 6H), 0.97 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 157.5, 140.8, 138.1, 132.8, 127.2, 126.3, 113.9, 111.6, 88.0, 55.3, 51.5, 50.9, 47.5, 43.7, 39.6, 36.7, 34.5, 34.0, 32.6, 31.8, 30.0, 27.5, 26.7, 23.6, 23.4, 13.9. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2933, 1504, 1245, 1158, 1093, 1081, 1063, 1036, 843, 451 cm⁻¹. HRMS (GC-EI) for C₂₆H₃₆O₂ [M+Na]⁺: calcd. 403.26099; found: 403.26075.

(Cyclopent-1-en-1-ylmethyl)triisopropylsilane 202

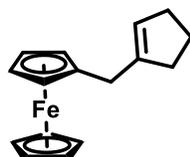
Prepared from substrate **S37**; colorless oil (39.5 mg, 84%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.22 (q, *J* = 1.5 Hz, 1H), 2.26 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.82 (p, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.66 (s, 2H), 1.05 (s, 21H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 142.0, 122.6, 38.0, 32.6, 24.1, 18.8, 13.5, 11.6. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2940, 2891, 2865, 1463, 1015, 998, 882, 745, 663 cm⁻¹. HRMS (GC-EI) for C₁₅H₃₀Si [M]⁺: calcd. 238.21074; found: 238.21113.

1-(Cyclopent-1-en-1-ylmethyl)adamantine 201

Prepared from substrate **S38**; colorless oil (42.1 mg, 95%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.29 (tt, *J* = 2.1, 1.0 Hz, 1H), 2.34 – 2.22 (m, 4H), 1.96 – 1.90 (m, 3H),

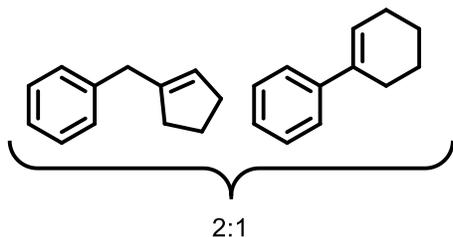
1.88 – 1.79 (m, 4H), 1.73 – 1.58 (m, 6H), 1.48 (d, $J = 2.8$ Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 141.7, 127.2, 46.0, 43.0, 38.3, 37.2, 33.4, 32.6, 29.0, 24.3. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2896, 2844, 1449, 1345, 1315, 1101, 1036, 956, 820, 802, 467 cm⁻¹. HRMS (GC-EI) for C₁₆H₂₄ [M]⁺: calcd. 216.18734; found: 216.18725.

(Cyclopent-1-en-1-ylmethyl)ferrocene **200**



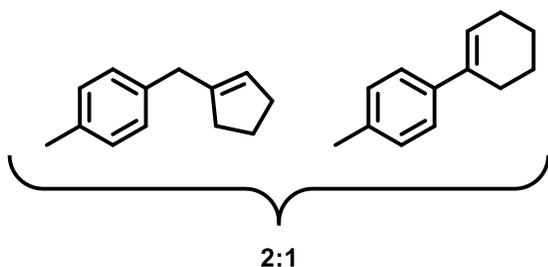
Prepared from substrate **S39**; orange oil (41.5 mg, 84%). The isolated product is only modestly stable and decomposes upon storage. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.26 – 5.22 (m, 1H), 4.10 (s, 5H), 4.07 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 4.06 – 4.04 (m, 2H), 3.12 (q, $J = 1.3$ Hz, 4H), 2.31 – 2.17 (m, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 144.5, 124.1, 68.7, 68.6, 67.2, 35.1, 32.3, 31.9, 23.4. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2922, 2843, 1105, 1038, 1022, 1009, 959, 814, 480 cm⁻¹. HRMS (EI) for C₁₆H₁₈Fe [M]⁺: calcd. 266.07579; found: 266.07570.

(Cyclopent-1-en-1-ylmethyl)benzene **208** and 1-Phenylcyclohexene **209**



Prepared from substrate **S40**; colorless oil (**208:209** = 2:1, 21.0 mg, 66%). The analytical data of **209** matched those reported in the literature,^[110] as well as those of a commercial sample. Spectral data of **209**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.41 – 7.37 (m, 2H), 7.35 – 7.27 (m, 2H), 7.23 – 7.17 (m, 1H), 5.38 – 5.31 (m, 1H), 3.40 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 2.36 – 2.29 (m, 2H), 2.26 – 2.17 (m, 2H), 1.93 – 1.84 (m, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 143.9, 140.3, 128.9, 125.9, 125.6, 125.0, 38.1, 34.9, 32.5, 23.6. HRMS (GC-EI) for C₁₂H₁₅ [M+H]⁺: calcd. 159.11663; found: 159.11683.

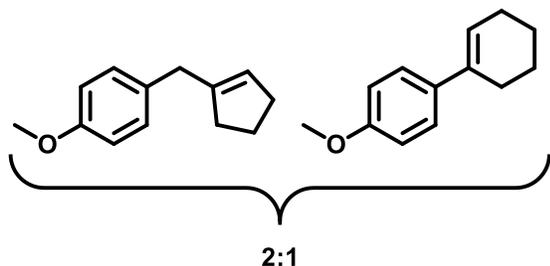
1-(Cyclopent-1-en-1-ylmethyl)-4-methylbenzene **210** and 4'-Methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,1'-biphenyl **211**



Prepared from substrate **S41**; colorless oil (**210:211** = 2:1, 27.0 mg, 78%). The analytical data of the compounds matched those reported in the literature. ^[111]¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.09 (d, $J = 3.2$ Hz, 4H), 5.34 (hept, $J = 1.9$ Hz, 1H), 3.36 (s, 2H), 2.33 (s,

3H), 2.31 – 2.28 (m, 2H), 2.20 (tdd, $J = 7.1, 3.6, 1.8$ Hz, 2H), 1.90 – 1.83 (m, 2H).

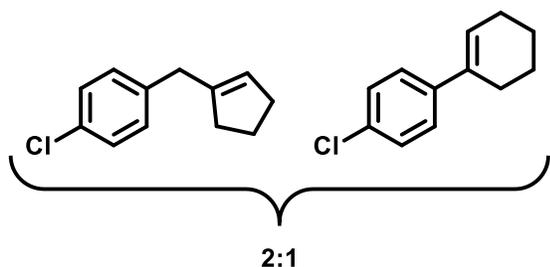
1-(Cyclopent-1-en-1-ylmethyl)-4-methoxybenzene 212 and 4'-Methoxy-2,3,4,5-tetrahydro-1,1'-biphenyl 213



Prepared from substrate **S42**; colorless oil (**212:213** = 2:1, 23.0 mg, 61%). The analytical data matched those reported in the literature.^[112] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.14 – 7.05 (m, 2H), 6.91 – 6.79 (m, 2H), 5.35 – 5.30 (m, $J = 2.3$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.33 (s, 2H), 2.31 (tp, $J = 6.6, 2.2$ Hz, 2H), 2.19 (tq, $J = 5.8, 1.9$ Hz,

2H), 1.86 (tt, $J = 8.2, 6.7$ Hz, 2H).

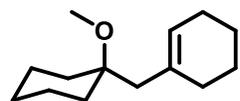
1-Chloro-4-(cyclopent-1-en-1-ylmethyl)benzene 214 and 4'-Chloro-2,3,4,5-tetrahydro-1,1'-biphenyl 215



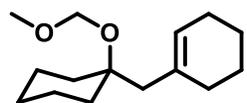
Prepared from substrate **S43**; colorless oil (**214:215** = 2:1, 31.7 mg, 41%; NMR yield with tetramethylbenzene as internal standard). In this case, flash chromatography did not allow trace amounts of by-products to be separated; however, the product structure could be confirmed by comparison of the

NMR data with those reported in the literature.^[113] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) (characteristic signals only): δ 7.26 – 7.24 (m, 2H), 7.13 – 7.09 (m, 2H), 5.35 – 5.32 (m, 1H), 3.35 (s, 2H), 2.35 – 2.28 (m, 2H), 2.24 – 2.15 (m, 2H), 1.92 – 1.82 (m, 2H).

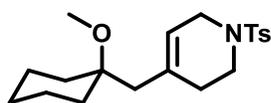
1-((1-Methoxycyclohexyl)methyl)cyclohex-1-ene 205



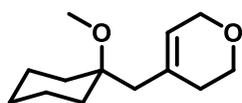
Prepared from substrate **S44**; colorless oil (32.0 mg, 77%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.44 – 5.34 (m, 1H), 3.17 (s, 3H), 2.08 – 1.94 (m, 5H), 1.73 – 1.63 (m, 2H), 1.62 – 1.36 (m, 9H), 1.33 – 1.15 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 134.6, 125.0, 75.8, 48.2, 44.1, 34.4, 30.3, 26.0, 25.6, 23.3, 22.4, 22.1. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2925, 2854, 1454, 1146, 1123, 1079, 917, 811, 707 cm⁻¹. HRMS (ESI⁺) for C₁₄H₂₄O [M+Na]⁺: calcd. 231.17193; found: 231.17224.

1-((1-(Methoxymethoxy)cyclohexyl)methyl)cyclohex-1-ene 206

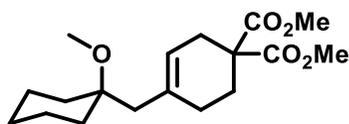
Prepared from substrate **S45** using 20 mol% of catalyst; colorless oil (24.6 mg, 79%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.44 – 5.37 (m, 1H), 4.73 (s, 2H), 3.41 (s, 3H), 2.18 – 2.10 (m, 2H), 2.03 – 1.98 (m, 4H), 1.75 – 1.67 (m, 2H), 1.65 – 1.50 (m, 5H), 1.48 – 1.36 (m, 5H), 1.33 – 1.19 (m, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 134.4, 125.5, 90.7, 78.1, 55.8, 46.5, 35.4, 30.7, 25.8, 25.6, 23.3, 22.4. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2926, 2856, 1448, 1157, 1140, 1085, 1032, 922 cm⁻¹. HRMS (ESI⁺) for C₁₅H₂₆O₂ [M]⁺: calcd. 261.18250; found: 261.18268.

4-((1-Methoxycyclohexyl)methyl)-1-tosyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine 196

Prepared from substrate **S46**; colorless oil (49.0 mg, 75%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.68 – 7.64 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 2H), 5.32 (tdd, *J* = 3.4, 1.7, 0.8 Hz, 1H), 3.56 (dt, *J* = 3.5, 1.3 Hz, 2H), 3.15 – 3.11 (m, 5H), 2.42 (s, 3H), 2.24 (tq, *J* = 4.6, 2.1 Hz, 2H), 2.06 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 1.67 – 1.55 (m, 2H), 1.55 – 1.31 (m, 5H), 1.25 – 1.09 (m, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 143.5, 133.5, 133.4, 129.6, 127.8, 119.9, 75.6, 48.1, 45.0, 43.1, 42.6, 34.3, 29.9, 25.8, 21.9, 21.6. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2931, 1685, 1342, 1292, 1162, 1132, 1071, 949, 814, 708, 687, 644 cm⁻¹. HRMS (ESI⁺) for C₂₀H₂₉NO₃S [M+Na]⁺: calcd. 386.17604; found: 386.17615.

4-((1-Methoxycyclohexyl)methyl)-3,6-dihydro-2H-pyran 195

Prepared from substrate **S47**; colorless oil (31.6 mg, 76%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.43 (tt, *J* = 2.9, 1.4 Hz, 1H), 4.13 (tt, *J* = 2.7, 1.4 Hz, 2H), 3.75 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.18 (s, 3H), 2.20 – 2.15 (m, 2H), 2.12 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 1.74 – 1.66 (m, 2H), 1.61 – 1.37 (m, 4H), 1.33 – 1.15 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 132.6, 123.6, 75.8, 65.7, 64.7, 48.2, 43.1, 34.5, 30.3, 26.0, 22.1. IR (film) 2932, 2854, 2826, 1725, 1456, 1166, 1135, 1080, 912, 732 cm⁻¹. HRMS (ESI⁺) for C₁₃H₂₂O₂ [M+Na]⁺: calcd. 233.15120; found: 233.15108.

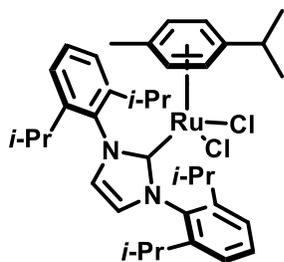
Dimethyl 4-((1-methoxycyclohexyl)methyl)cyclohex-3-ene-1,1-dicarboxylate 207

Prepared from substrate **S48** using 20 mol% of the catalyst; colorless oil (48.5 mg, 79%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.39 – 5.33 (m, 1H), 3.69 (s, 6H), 3.13 (s, 3H), 2.63 – 2.45 (m, 2H), 2.11 (s, 4H), 2.04 (s, 2H), 1.64 – 1.56 (m, 2H), 1.55 – 1.33 (m, 4H), 1.27 – 1.13 (m, 4H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 172.3,

134.1, 121.6, 75.8, 52.9, 52.7, 48.1, 43.1, 34.3, 31.1, 28.3, 26.9, 25.9, 22.0. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2932, 1731, 1434, 1253, 1072, 911, 729 cm⁻¹. HRMS (ESI⁺) for C₁₈H₂₈O₅ [M+Na]⁺: calcd. 347.18289; found: 347.18293.

Since preliminary results showed that the purity of the catalyst has a significant impact on the outcome of the catalytic transformation, a modified and optimized synthesis procedure for [(IPr)(cymene)RuCl₂] was developed. In our hands, literature protocols for the synthesis of this complex did not provide material of acceptable quality.^[114]

[(IPr)(η^6 -cymene)RuCl₂] **186**



[(*p*-Cymene)RuCl₂]₂ (487 mg, 795 μ mol) was suspended in THF (15 mL) and a solution of IPr (607 mg, 1.55 mmol) in THF (15 mL) was added dropwise within 5 min. The resulting mixture was stirred for 1 h at ambient temperature in the dark. All volatile components were removed under high vacuum. The residue was redissolved in a minimum amount of CH₂Cl₂ and the turbid solution was filtered through a pad of neutral aluminium oxide. Eluting with CH₂Cl₂/MeOH (50:1, 50 mL) provided an orange solution, which was concentrated under high vacuum. The residue was redissolved in a minimum amount of benzene and filtered through a short pad of Celite, which was eluted with benzene (80 mL). The orange solution was concentrated under high vacuum until the product started to precipitate. At this point, the solution was cooled to 0 °C before pentane (150 mL) was added until an orange solid precipitated from the mixture. The supernatant was siphoned off and the resulting solid was washed with pentane (2 \times 25 mL) and dried under high vacuum. The title compound was obtained as orange solid (715 mg, 66%). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 7.24 (dd, *J* = 8.4, 7.0 Hz, 2H), 7.15 – 7.11 (m, 4H), 6.49 (s, 2H), 4.86 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 4.52 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 3.38 (hept, *J* = 6.7 Hz, 4H), 2.65 (hept, *J* = 6.8 Hz, 1H), 1.77 (s, 3H), 1.49 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H), 1.07 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H), 1.02 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 173.7, 146.4, 140.2, 129.8, 126.5, 123.8, 105.4, 96.9, 86.5, 84.3, 30.4, 28.9, 26.4, 23.5, 22.9, 18.8. The spectroscopic data are consistent with those reported in the literature.

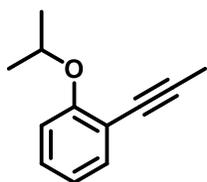
During this study, the authors used several batches of **186** and did not notice any significant decomposition or change in the catalytic performance when the material was stored in the dark at –20 °C.

Complexes of the type [(NHC)(*p*-cymene)RuCl₂] are moderately light-sensitive in solution. Solutions of such complexes should therefore be handled in the dark; the light of the fume-hood should be switched off during any manipulations.

[(IMes)(η^6 -cymene)RuCl₂] **185**. Prepared analogously; the spectroscopic data are consistent with those reported in the literature.^[114]

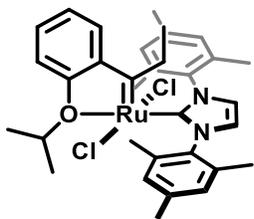
5.12 Isolation and Characterization of a Hoveyda-Grubbs-type carbene

1-Isopropoxy-2-(prop-1-yn-1-yl)benzene **236**



1-Ethynyl-2-isopropoxybenzene^[115] (250 mg, 1.56 mmol) was dissolved in THF (5 mL) and the resulting solution cooled to -78 °C. *n*-BuLi (1.6 M in hexanes, 1.07 mL, 1.71 mmol) was added dropwise over 5 min and the mixture was stirred for 30 min. Methyl iodide (147 μ L, 2.35 mmol) was added and stirring was continued at room temperature for 15 h. Sat. aq. NH₄Cl (4 mL), *tert*-butyl methyl ether (10 mL) and water (2 mL) were added and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with *tert*-butyl methyl ether (3 \times 20 mL) and the combined organic layers were washed with brine and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by flash chromatography (silica, pentane/*tert*-butyl methyl ether 100:1) to provide the title compound as a colorless oil (200 mg, 74%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.36 (dd, *J* = 7.9, 1.8 Hz, 1H), 7.22 – 7.12 (m, 1H), 6.93 – 6.83 (m, 2H), 4.55 (hept, *J* = 6.1 Hz, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.37 (d, *J* = 6.1 Hz, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 158.8, 133.8, 128.8, 120.9, 115.5, 89.7, 76.3, 72.1, 22.3, 4.8. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2977, 1594, 1482, 1444, 1383, 1372, 1262, 1102, 974, 748 cm⁻¹. HRMS (ESI⁺) for C₁₂H₁₄O [M]⁺: calcd. 174.10388; found: 174.10392.

Complex **237**.



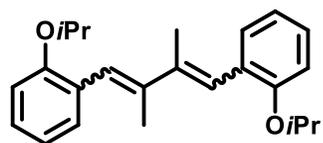
A flame-dried quartz Schlenk tube was charged under argon with [(IMes)(*p*-cymene)RuCl₂] (102 mg, 167 μ mol), alkyne **236** (28.2 mg, 167 μ mol) and THF (6 mL). The Schlenk tube was closed with a septum and then transferred into the photolysis apparatus (Figure S-1). A hydrogen-filled balloon was connected to a needle which was pierced through the septum. The Schlenk tube was flushed with hydrogen for 2 min through an outlet cannula (the cannula did not reach into the solution

5.12 Isolation and Characterization of a Hoveyda-Grubbs-type carbene



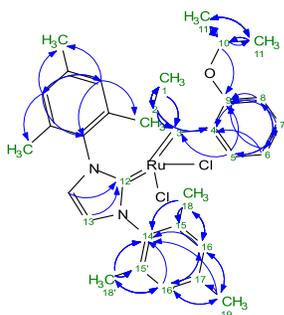
to ensure that only the head space of the tube was flushed). After the first 10 seconds of flushing with hydrogen, the light source was switched on and the reaction mixture was stirred for 30 min under hydrogen atmosphere. After cooling to room temperature, all volatile components were removed under high vacuum. The remaining crude material was suspended in pentane (10 mL) and the suspension was vigorously stirred for 5 min. The supernatant was removed via a filter canula and the dark green filtrate was collected. This trituration procedure was repeated twice and the combined filtrates were evaporated. The remaining material was purified by flash chromatography (silica, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 25:1). The green band was collected and the solvent evaporated to provide the title compound (34.1 mg, 31%) as a dark green oil. Dark green needle-shaped crystals suitable for X-ray diffraction were grown by slow evaporation of CH_2Cl_2 /pentane solutions in a constant stream of argon.

^1H NMR (600 MHz, C_6D_6) δ 7.35 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H), 7.10 (ddd, $J = 8.5, 7.3, 1.6$ Hz, 1H), 6.88 (s, 4H), 6.60 (td, $J = 7.7, 7.3, 0.9$ Hz, 1H), 6.43 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.17 (s, 2H), 4.57 (hept, $J = 6.2$ Hz, 1H), 2.62 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.40 (s, 12H), 2.20 (s, 6H), 1.12 (d, $J = 6.2$ Hz, 6H), 0.97 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (151 MHz, C_6D_6) δ 314.5, 174.9, 154.6, 146.7, 138.9, 138.5, 136.0, 129.0, 128.5, 124.6, 121.0, 114.3, 112.4, 74.3, 51.5, 21.2, 20.8, 19.5, 6.2. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2961, 2921, 2865, 1573, 1483, 1450, 1395, 1304, 1259, 1224, 1160, 1078, 1012, 936, 922, 850, 791, 751, 698, 665, 614, 593, 579 cm^{-1} . HRMS (ESI⁺) for $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{ORu}$ [M]⁺: calcd. 652.15553; found: 652.15557.



A second fraction collected during flash chromatography consisted of compound **239** (colorless oil, 16.1 mg, 55%). ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.30 (dd, $J = 7.5, 1.8$ Hz, 1H), 7.21 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 1H), 6.97 (td, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1H), 6.93 (dd, $J = 8.2, 1.2$ Hz, 1H), 6.86 (s, 1H), 4.50 (hept, $J = 6.0$ Hz, 1H), 2.14 (s, 2H), 1.36 (d, $J = 6.1$ Hz, 5H). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 156.1, 138.3, 131.0, 129.4, 127.6, 123.2, 120.3, 114.8, 71.3, 22.3, 15.9. IR (film) $\tilde{\nu}$ 2975, 2931, 1594, 1481, 1449, 1383, 1372, 1287, 1238, 1120, 957, 749 cm^{-1} . HRMS (ESI⁺) for $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Na}$ [M]⁺: calcd. 373.21349; found: 373.21380.

5.12 Isolation and Characterization of a Hoveyda-Grubbs-type carbene



ROESY cross correlations
HMBC cross peaks

| Atom | δ (ppm) | J | COSY | HSQC | HMBC | NOESY | Atom | δ (ppm) | J | COSY | HSQC | HMBC | NOESY |
|------|----------------|---------------------------|---------|------|----------------|----------------|-------|----------------|-----------|------|------------------|-----------------------|---------------|
| 1 C | 6.18 | | | 1 | 2 | | 11' C | 21.16 | 6.20(10H) | | 11' | 10, 11 | |
| H3 | 0.97 | 7.50(2) | 2 | 1 | 2, 3 | 2, 5 | H3 | 1.12 | | 10 | 11' | 10, 11 | 8, 10 |
| 2 C | 51.54 | | | 2 | 1 | | 12 C | 174.84 | | | | 4, 13 | |
| H2 | 2.62 | 7.50(1) | 1 | 2 | 1, 3, 4 | 1, 5 | 13 C | 124.57 | | | 13 | 13 | |
| 3 C | 314.51 | | | | 1, 2, 5 | | H | 6.17 | | | 13 | 12, 13 | |
| 4 C | 146.73 | | | | 2, 6, 8 | | 14 C | 136.01 | | | | 16, 16', 18, 18', 19' | |
| 5 C | 114.26 | | | 5 | 7 | | 15 C | 138.45 | | | | 18 | |
| H | 7.35 | 1.60(7), 7.70(6) | 6 | 5 | 3, 7, 9 | 1, 2, 6 | 15' C | 138.45 | | | | 18' | |
| 6 C | 121.02 | | | 6 | 8 | | 16 C | 129.02 | | | 16 | 16', 18, 19' | |
| H | 6.60 | 7.70(5), 7.30(7) | 5, 7 | 6 | 4, 8, 9 | 5, 7 | H | 6.88 | | | 16 | 14, 16', 18, 19 | 18, 19', 19'' |
| 7 C | 128.50 | | | 7 | 5 | | 16' C | 129.02 | | 16' | 16' | 16, 18', 19' | |
| H | 7.10 | 1.60(5), 8.20(8), 7.30(6) | 6, 8 | 7 | 5, 9 | 6, 8 | H | 6.88 | | 16' | 16' | 14, 16, 18', 19 | 18', 19' |
| 8 C | 112.36 | | | 8 | 6 | | 17 C | 138.90 | | | | 19' | |
| H | 6.43 | 8.20(7) | 7 | 8 | 4, 6, 9 | 7, 10, 11, 11' | 18 C | 19.50 | | | 18 | 16 | |
| 9 C | 154.58 | | | | 5, 6, 7, 8, 10 | | H3 | 2.40 | | | 18 | 14, 15, 16 | 16 |
| 10 C | 74.33 | | | 10 | 11, 11' | | 18' C | 19.50 | | | 18' | 16' | |
| H | 4.57 | 6.20(11' C), 6.20(11) | 11, 11' | 10 | 9, 11, 11' | 8, 11, 11' | H3 | 2.40 | | | 18' | 14, 15', 16' | 16' |
| 11 C | 21.16 | | | 11 | 10, 11' | | 19 C | 20.76 | | | 19', 19'', 19''' | 16, 16' | |
| H3 | 1.12 | 6.20(10) | 10 | 11 | 10, 11' | 8, 10 | H3 | 2.20 | | | 19 | 14, 16, 16', 17 | 16, 16' |

P-ID: ML0000000

Measured on: 16/01/2020

CHIFFRE: BIU-BB-560-01

ELNAs: 3477

Client: Tobias Biberger

Group: Fürstner

Spectroscopist: Leutzsch

Analysed on: 16/01/2020

Analysed by: Leutzsch

Amount: 10 mg

Solvent: C6D6

Reference: solvent

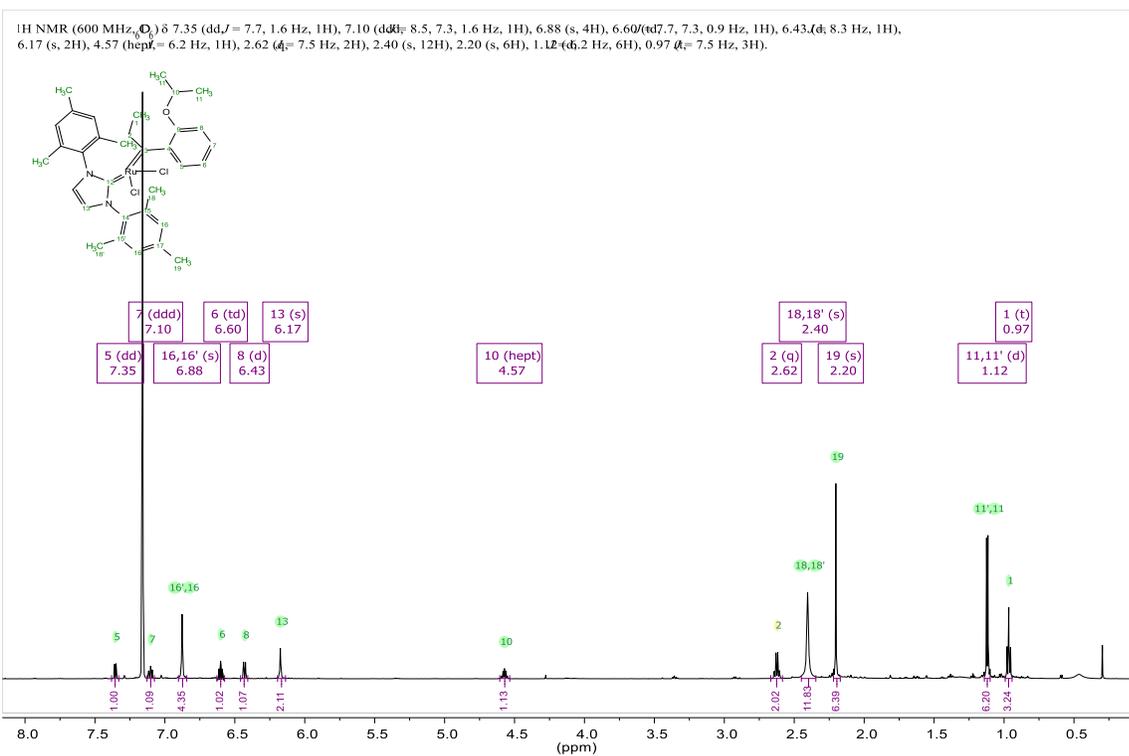
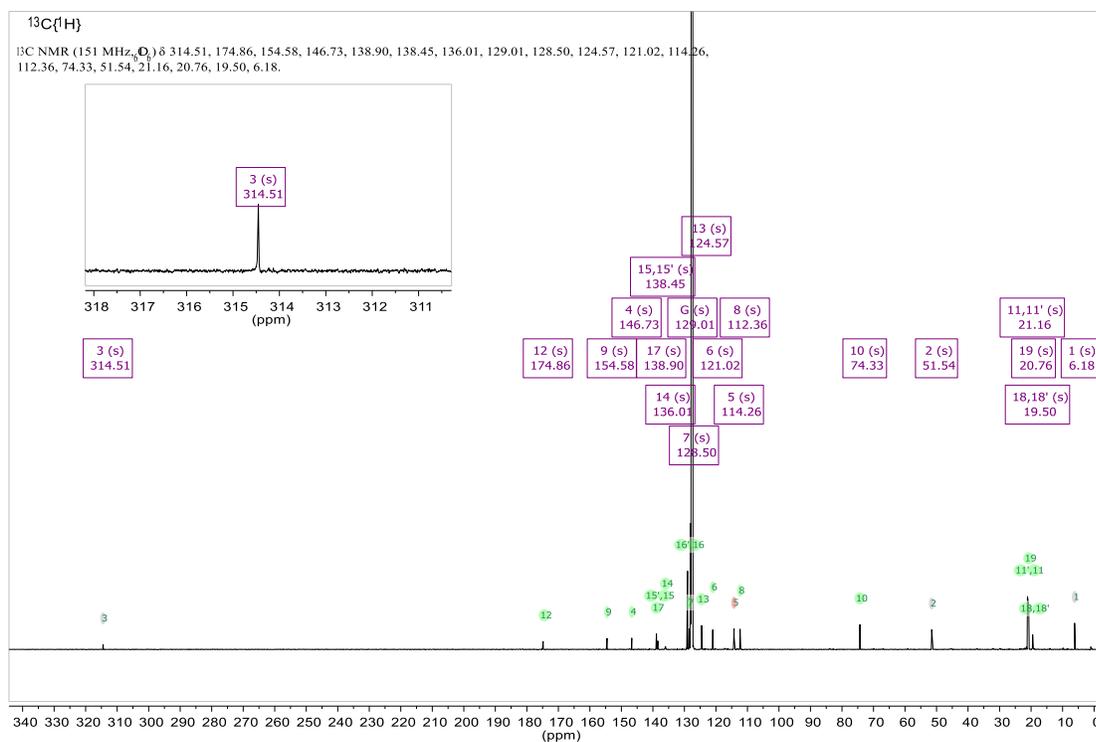
Temperature: 298 K

Spectrometer: AV600neo

Probe: Z159656_0010 (CP2.1 BBO 600S3 BB-H&F-D-05 Z XT)

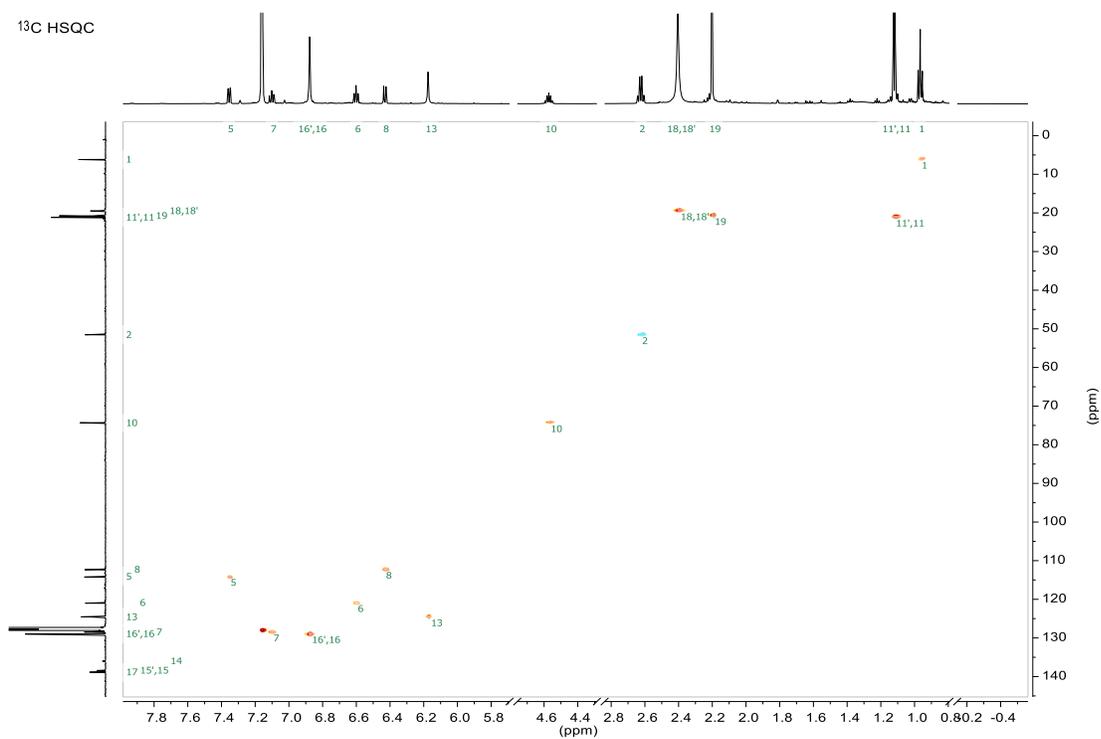
Experiments: 1H-zg30, 13C-zggg30, [13C, 1H]-hsqcedetgppsisp2.3, [1H, 1H]-clipcosy, [1H, 1H]-roesyadjsp, [13C, 1H]-hmbcetgpl3nd

5.12 Isolation and Characterization of a Hoveyda-Grubbs-type carbene

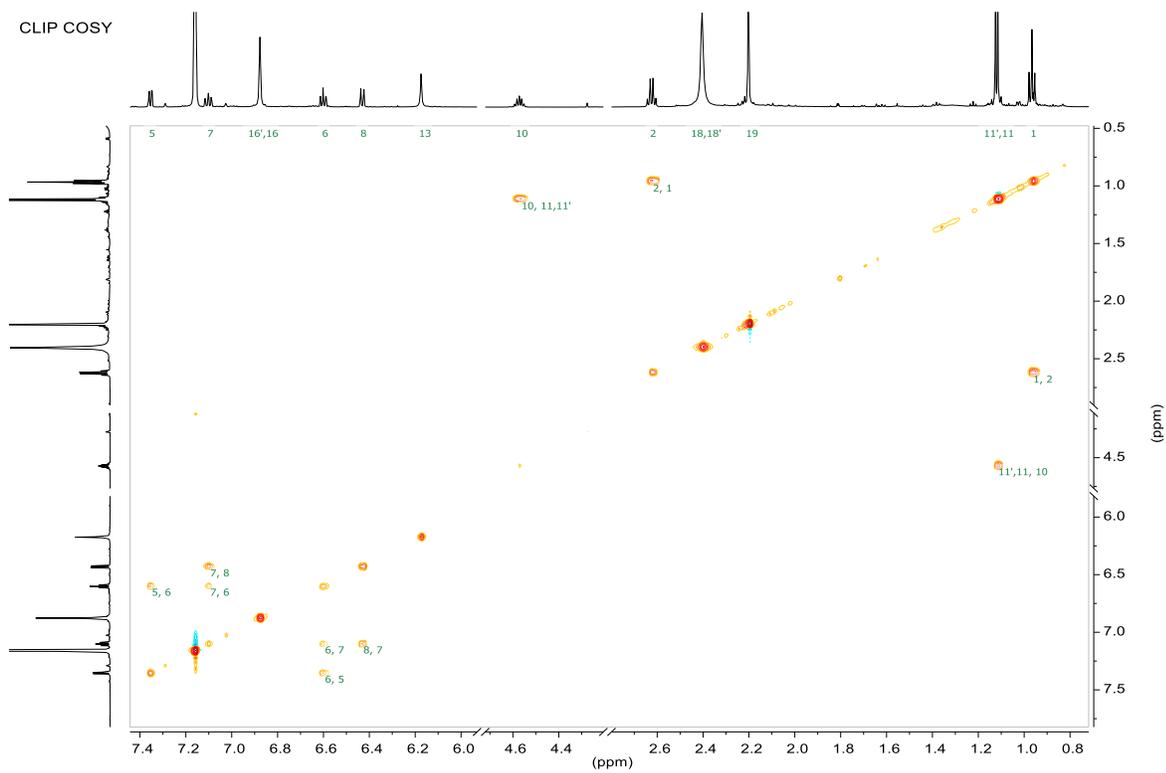


5.12 Isolation and Characterization of a Hoveyda-Grubbs-type carbene

^{13}C HSQC

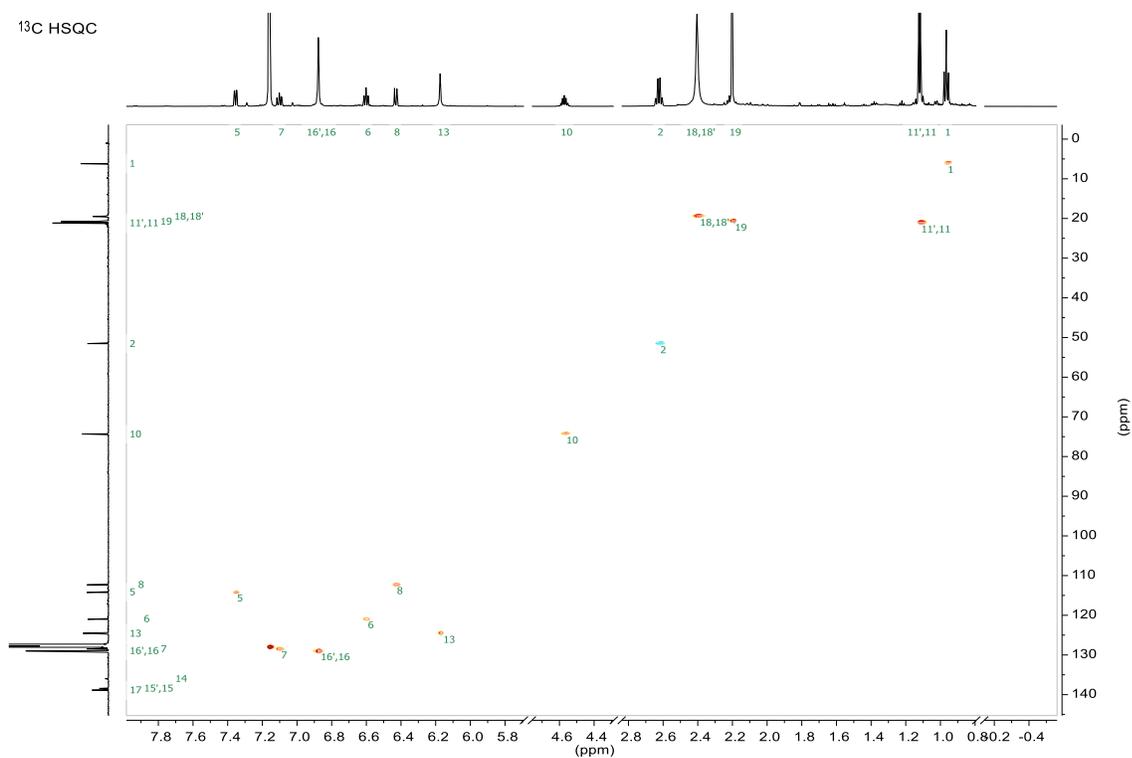


CLIP COSY

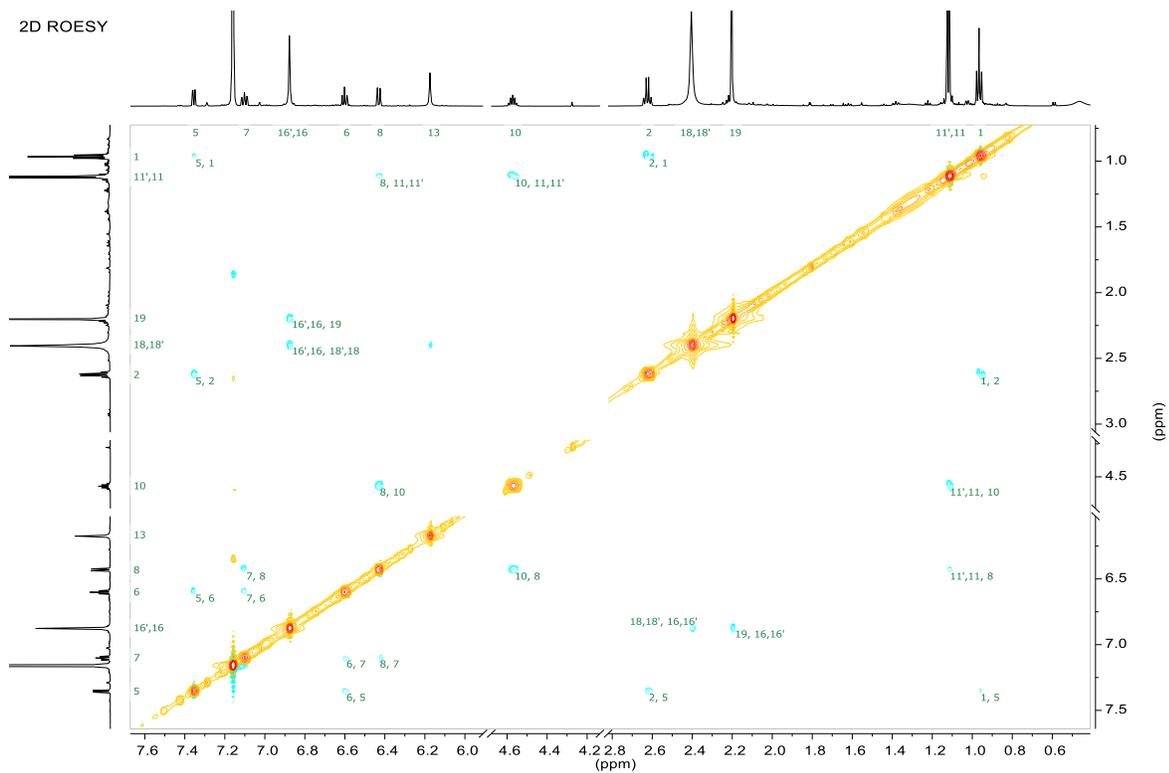


5.12 Isolation and Characterization of a Hoveyda-Grubbs-type carbene

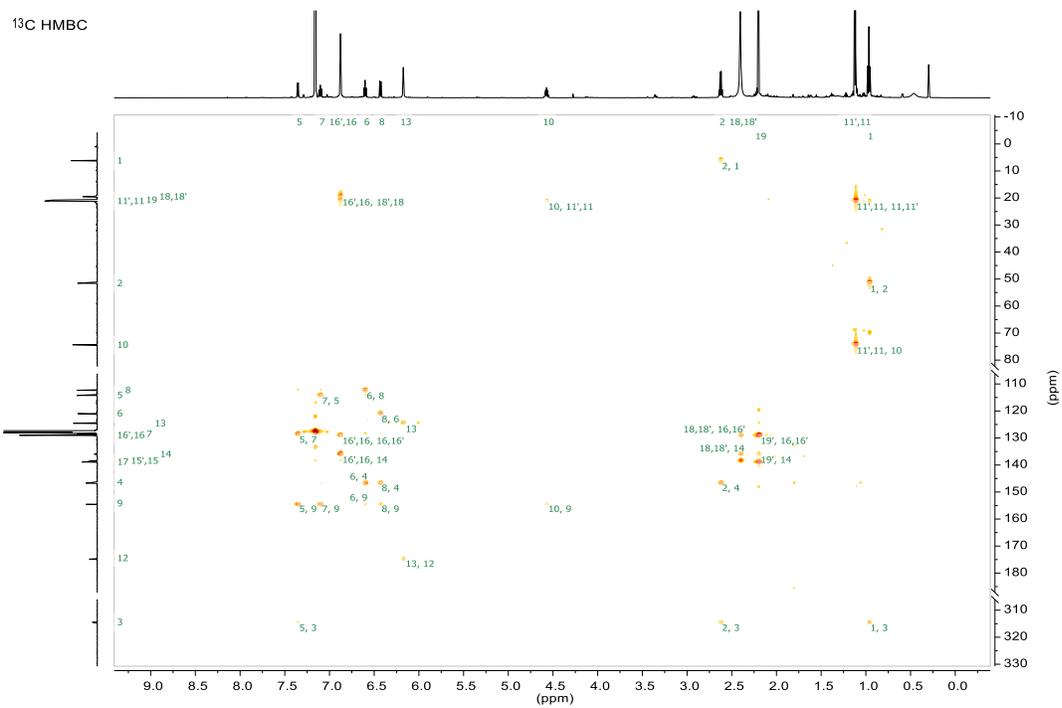
¹³C HSQC



2D ROESY

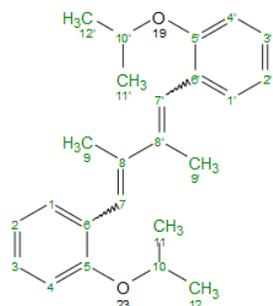


5.12 Isolation and Characterization of a Hoveyda-Grubbs-type carbene



Side product 239

After analysis the NMR data supports the following structure:



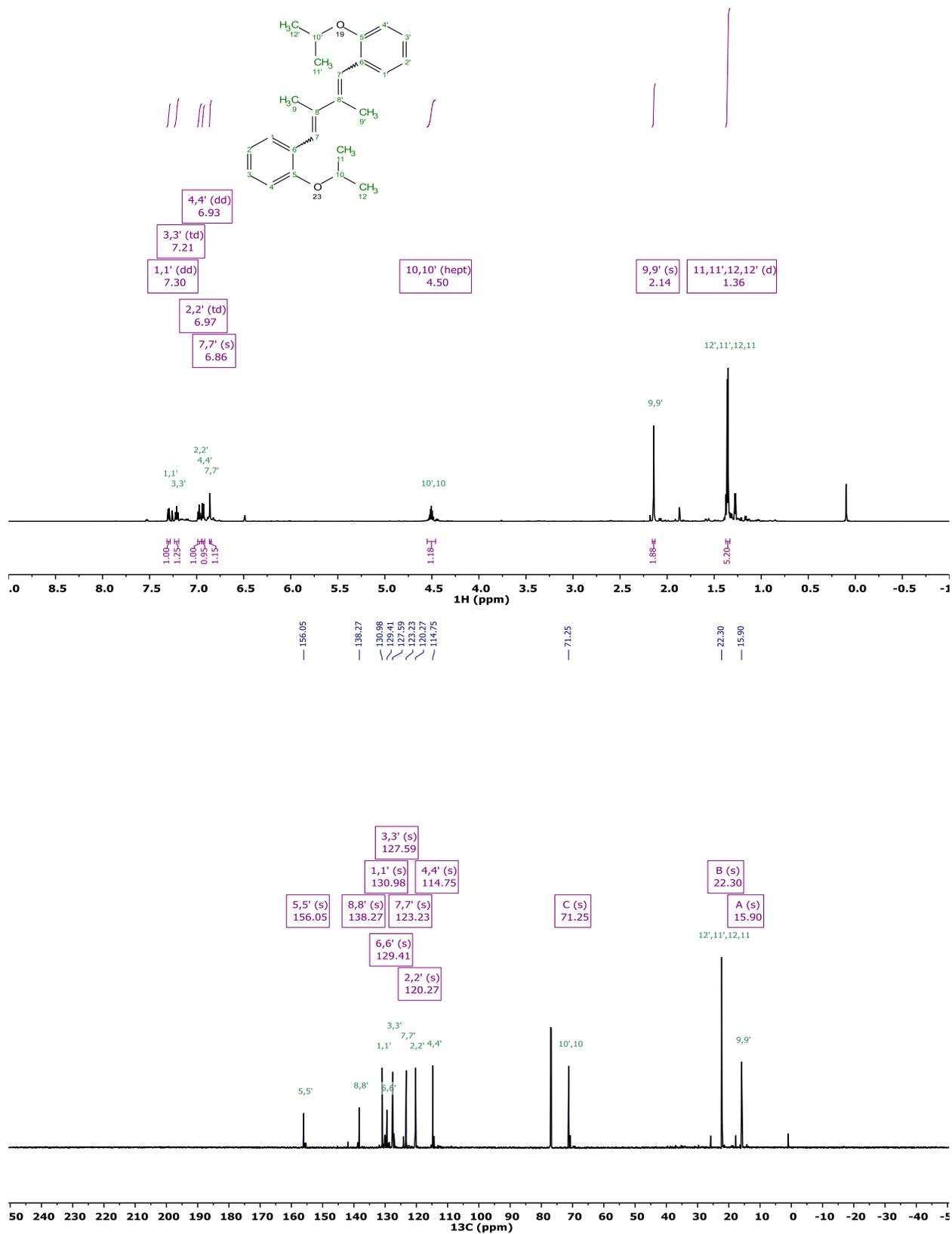
Due to the high symmetry and flexibility of the molecule, no information could be obtained about the double bond geometry. It is either all-*cis* or all-*trans*. A X-ray structure could solve that problem. Maybe EIMS can also help to solve that question.

P-ID: ML00000
Measured on: 16/10/2019
CHIFFRE: BU-BB-459-01
ELNA#: 3314
Client: Tobias Bberger
Group: Fürstner
Spectroscopist: Leutzsch
Analysed on: 16/10/2019
Analysed by: Leutzsch
Amount: 15 mg
Solvent: CDCl₃
References: solvent
Temperature: 298 K
Spectrometer: AV600a
Probe: Z44896_0147 (CP TCI 60053 H-C/N-D-05 Z)
Experiments: 1H-zg30, 13C-zgd30, [13C, 1H]-ASAP_hsqcedetgppsp, [13C, 1H]-hmbetgpl3nd, [1H, 1H]-noesygpph, [1H, 1H]-clpcosysp.cf

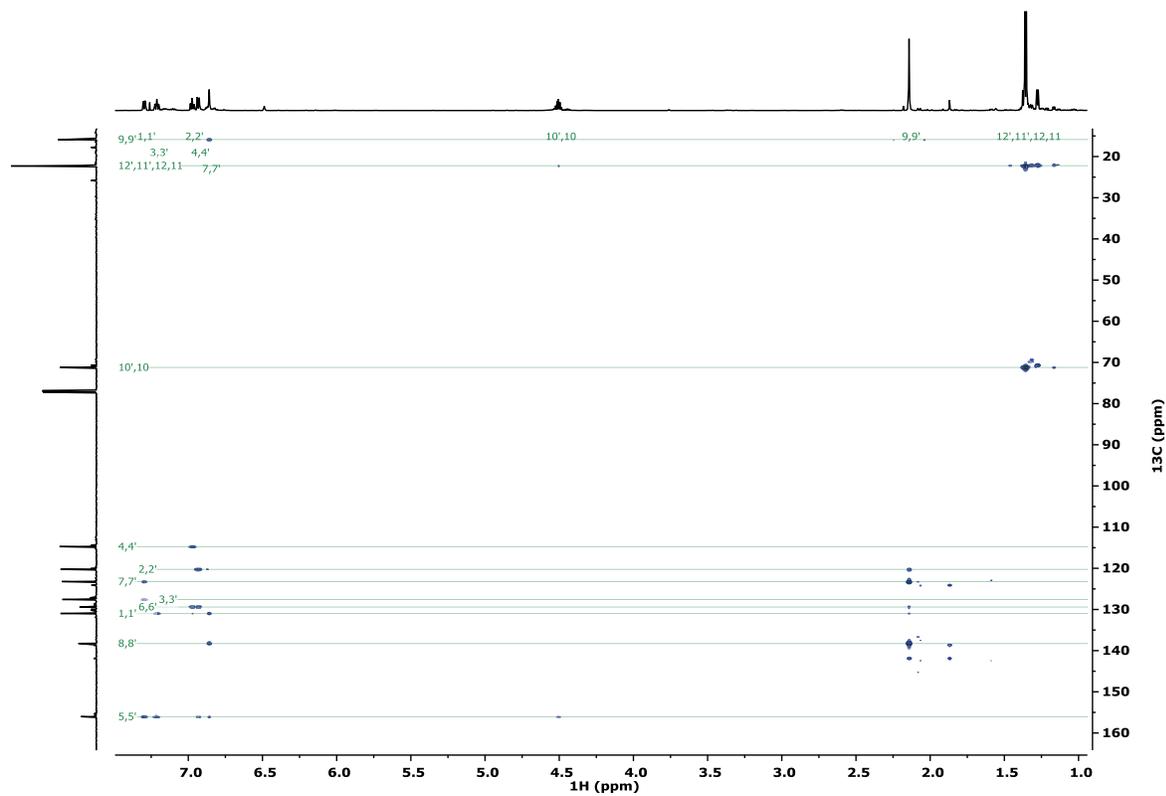
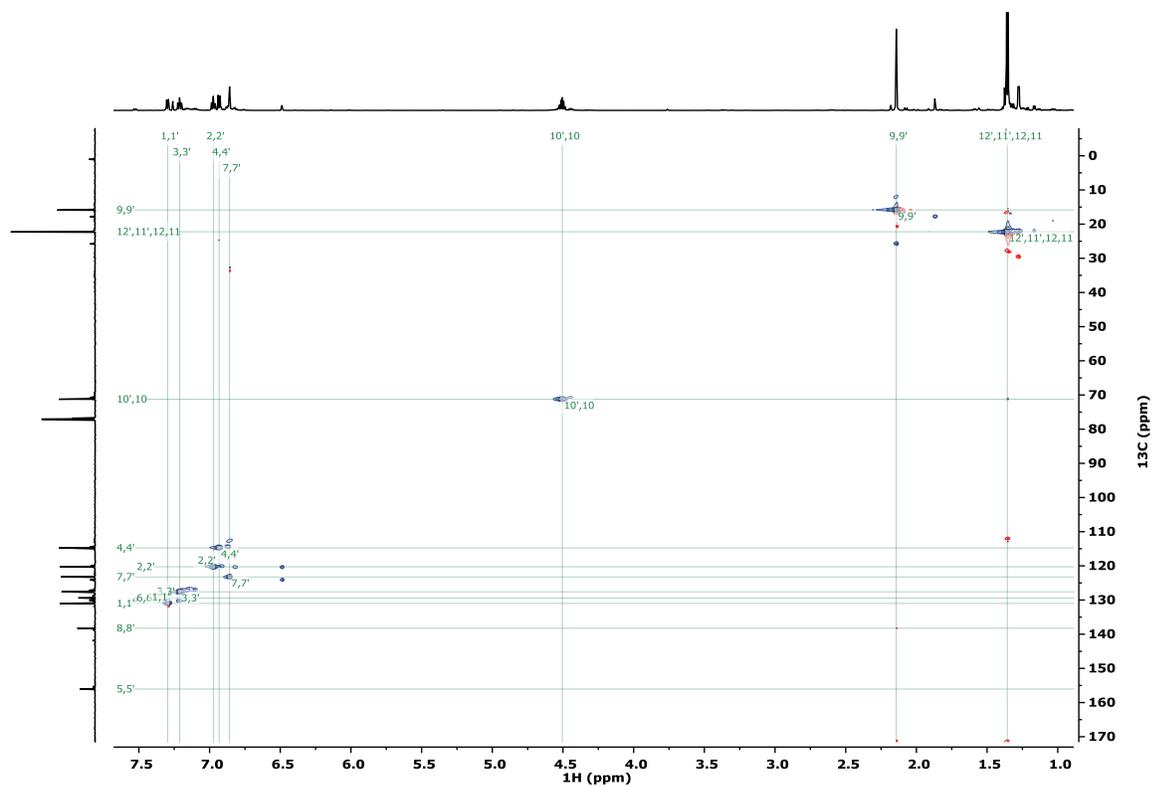
User Report

| Assignments | | | | | | Assignments | | | | | |
|-------------|----------------|------------|------|---------------------|-------------------|-------------|----------------|----------|------|--------------|--------------|
| Atom | Chemical Shift | COSY | HSQC | HMBC | NOESY | Atom | Chemical Shift | COSY | HSQC | HMBC | NOESY |
| 1 C | 130.985 | | 1 | 3 | | 7' C | 123.234 | | 7' | 1', 9, 9' | |
| H | 7.296 | 2 | 1 | 3, 5, 7 | 2, 9 | H | 6.859 | | 7' | 1', 5', 8' | 9', 11', 12' |
| 1' C | 130.985 | | 1' | 3', 7' | | 8 C | 138.266 | | | | |
| H | 7.296 | 2' | 1' | 3', 5', 7' | 2', 9' | 8' C | 138.266 | | | 7, 7', 9, 9' | |
| 2 C | 120.270 | | 2 | 4 | | 9 C | 15.846 | | 9 | | |
| H | 6.973 | 1, 3 | 2 | 4, 6 | 1, 3 | H3 | 2.143 | | 9 | 7, 8' | 1, 7 |
| 2' C | 120.270 | | 2' | 4' | | 9' C | 15.846 | | 9' | | |
| H | 6.973 | 1', 3' | 2' | 4', 6' | 1', 3' | H3 | 2.143 | | 9' | 7, 8' | 1', 7' |
| 3 C | 127.587 | | 3 | 1 | | 10 C | 71.224 | | 10 | 11 | |
| H | 7.211 | 2, 4 | 3 | 1, 5 | 2, 4 | H | 4.505 | 11, 12 | 10 | 11, 12 | 4 |
| 3' C | 127.587 | | 3' | 1' | | 10' C | 71.224 | | 10' | 11', 12' | |
| H | 7.211 | 2', 3', 4' | 3' | 1', 5' | 2', 4' | H | 4.505 | 11', 12' | 10' | 5', 11', 12' | 4' |
| 4 C | 114.751 | | 4 | 2 | | 11 C | 22.231 | | 11 | 10, 12 | |
| H | 6.932 | 3 | 4 | 2, 5, 6 | 3, 10, 11, 12 | H3 | 1.357 | 10 | 11 | 10, 12 | 4, 7 |
| 4' C | 114.751 | | 4' | 2' | | 11' C | 22.231 | | 11' | 10', 12' | |
| H | 6.932 | 3' | 4' | 2', 5', 6' | 3', 10', 11', 12' | H3 | 1.357 | 10' | 11' | 10', 12' | 4', 7' |
| 5 C | 156.048 | | | 1, 3, 4 | | 12 C | 22.231 | | 12 | 10, 11 | |
| 5' C | 156.048 | | | 1', 3', 4', 7', 10' | | H3 | 1.357 | 10 | 12 | 11 | 4, 7 |
| 6 C | 129.409 | | | 2, 4 | | 12' C | 22.231 | | 12' | 10', 11' | |
| 6' C | 129.409 | | | 2', 4' | | H3 | 1.357 | 10' | 12' | 10', 11' | 4', 7' |
| 7 C | 123.234 | | 7 | 1 | | 19 O | | | | | |
| H | 6.859 | | 7 | 8' | 9, 11, 12 | 23 O | | | | | |

5.12 Isolation and Characterization of a Hoveyda-Grubbs-type carbene



5.12 Isolation and Characterization of a Hoveyda-Grubbs-type carbene



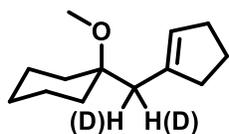
5.13 Mechanistic Experiments

Kinetic Profiling of Complex **237**^[79]

In an argon-filled glovebox, an NMR tube with a screw cap septum top was charged with a stock solution of the corresponding complex in CD₂Cl₂ (1 mol%, 0.5 mL). The sample was brought out of the glovebox and equilibrated at 30°C in the NMR machine before diallylmalonate **252** (12.8 μL, 53.5 μmol) was added via a Hamilton syringe. The NMR tube was quickly shaken and inserted in the NMR probe. Data points were collected over 20 mins and the acquired raw data were processed in MestReNova with the ReactionMonitoring-plugin.

Hydrogenative Metathesis with H₂/D₂ mixtures

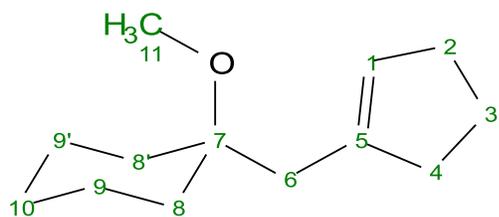
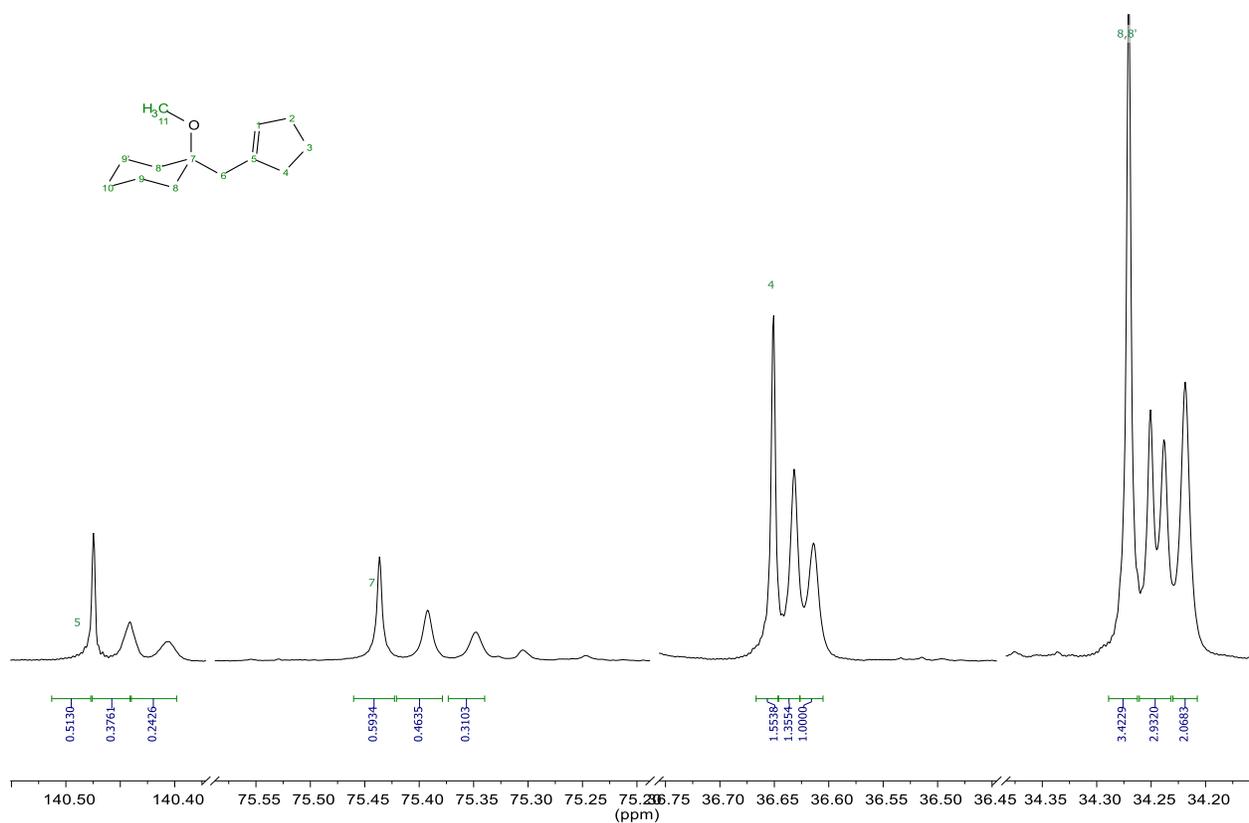
A 1:1 mixture of H₂ and D₂ was prepared by using a gas-tight 10 mL Hamilton syringe: a gas volume of 5 mL was taken out of a balloon filled with H₂ and of a second balloon filled with D₂: the Hamilton syringe was then shaken to ensure mixing of the two gases.



A flame-dried quartz Schlenk tube was charged with [(IPr)(p-cymene)RuCl₂] (13.8 mg, 200 μmol, 10 mol%), enyne **184** (44.1 mg, 0.2 mmol) and toluene (2.0 mL, 0.1 M). The Schlenk tube was closed with a septum and then transferred into the photolysis apparatus. The total volume of 10 mL H₂/D₂ was then flushed through the quartz Schlenk tube using an outlet canula. This procedure was repeated nine times to fully exchange the argon atmosphere for a H₂/D₂ atmosphere. At this point, the light source was switched on and the mixture was stirred for 60 min. For work-up, the mixture was diluted with pentane (5 mL) and filtered through a short silica pad. The filtrate was evaporated and the remaining crude material was purified by flash chromatography (silica, pentane/*tert*-butyl methyl ether 50:1) to provide product **2** (28.1 mg, 72%) as a colorless oil. The identity and composition of the different isotopomers was established by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.

The isotopomer ratio was determined to be [D₀]:[D₁]:[D₂] = 42:34:24. The formation of significant quantities of an [D₁] isotopomer is suggestive of a non-concerted hydrogen transfer mechanism.

5.13 Mechanistic Experiments

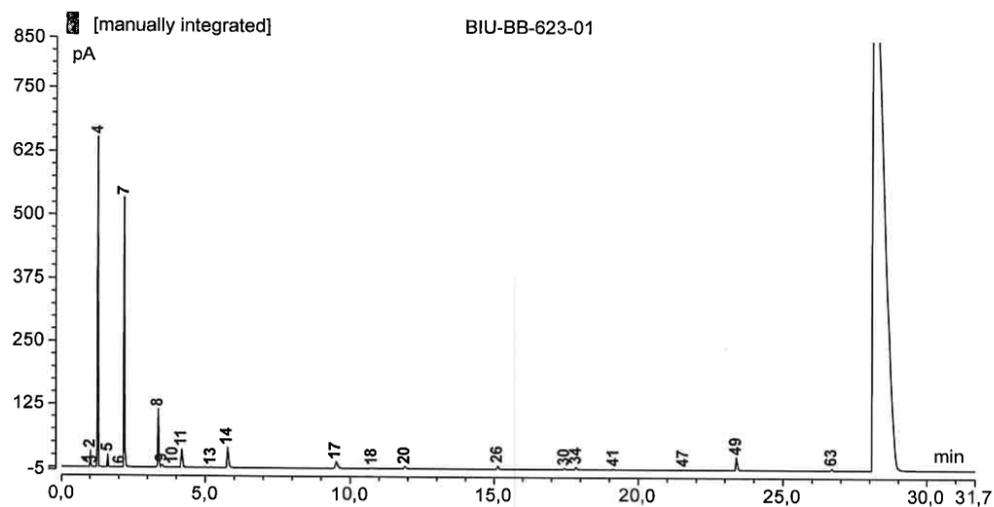


| From ¹³ C Atom | Integral | | | %Content | | |
|------------------------------|----------|--------|---------|----------|-------|-------|
| | H2 | HD | D2 | | | |
| 1 | 1.8878 | 1.4529 | 1 | 43% | 33% | 23% |
| 7 | 1.8184 | 1.4542 | 1 | 43% | 34% | 23% |
| 8.8' | 1.6476 | 1.4036 | 1 | 41% | 35% | 25% |
| 4 | 1.5538 | 1.3524 | 1 | 40% | 35% | 26% |
| | | | Average | 41.6% | 34.2% | 24.2% |
| | | | error | 1.7% | 0.6% | 1.2% |

Headspace Analysis

A flame-dried quartz Schlenk tube was charged with [(IPr)(p-cymene)RuCl₂] (13.8 mg, 0.02 mmol, 10 mol%), the corresponding enyne **107** or **184** (200 μmol) [*for the crossover experiment, enyne 107 and 184 (100 μmol, each)*] and toluene (2 mL, 0.1 M). The Schlenk tube was closed with a septum and then transferred into the photolysis apparatus. A hydrogen-filled balloon was equipped with a needle which was pierced through the septum and the Schlenk tube was flushed with hydrogen for 2 min through an outlet cannula (the cannula did not reach into the solution to ensure that only the head space of the tube was flushed). After the first 10 seconds of flushing with hydrogen, the light source was switched on and the mixture was stirred for 60 min under hydrogen atmosphere. At this point, a gas-tight 1 mL Hamilton Syringe was used to take 500 μL aliquots of the gas in the headspace of the Schlenk tube and the samples were analyzed by GC. Retention times and fragmentation patterns of authentic samples of various gases (Phillips No.40 + methane, ethane and ethylene) were used to unambiguously assign the structure of the volatile compounds formed during the hydrogenative metathesis reaction.

5.13 Mechanistic Experiments



Sample: **BIU-BB-623-01**
 Sequenz: **7200 BIU-BB VD**
 Sequenz date: **25.02.20**

Instrument: **GC_212**
 Measured: **25.02.20 10:06**
 Processing M.: **Übersicht BIU-BB**
 Report-File: **623-01**

Auswertung ohne Lösungsmittel (Toluol-d8)

Zuordnung mit Vergleichssubstanzen (Gasmischung Phillips No.40 und Methan, Ethan, Ethen)

| No. | Ret.Time min | area-% % | Peak Name |
|-----|-----------------|-------------|----------------|
| 1 | 0,94 | 0,09 | Methan |
| 2 | 1,01 | 1,31 | Ethan |
| 4 | 1,26 | 29,19 | Propan |
| 5 | 1,62 | 1,22 | Propen |
| 7 | 2,18 | 35,52 | n-Butan |
| 8 | 3,37 | 10,50 | trans-2-Buten |
| 9 | 3,51 | 0,51 | 1-Buten |
| 10 | 3,88 | 0,02 | iso-Buten |
| 11 | 4,19 | 3,82 | cis-2-Buten |
| 12 | 4,98 | 0,07 | |
| 13 | 5,21 | 0,01 | iso-Pentan |
| 14 | 5,77 | 6,04 | |
| 16 | 8,57 | 0,02 | |
| 17 | 9,51 | 3,28 | trans-2-Penten |
| 18 | 10,76 | 0,20 | 1-Penten |
| 19 | 11,26 | 0,01 | |
| 20 | 11,91 | 0,81 | cis-2-Penten |
| 25 | 14,09 | 0,01 | |
| 26 | 15,13 | 0,96 | |
| 28 | 16,45 | 0,01 | |
| 30 | 17,45 | 0,24 | |
| 31 | 17,62 | 0,07 | |
| 32 | 17,73 | 0,01 | |
| 33 | 17,76 | 0,01 | |
| 34 | 17,86 | 0,64 | |
| 36 | 18,17 | 0,04 | |
| 38 | 18,57 | 0,01 | |

5.13 Mechanistic Experiments

Page 2-2

| No. | Ret.Time min | area-% % | Peak Name |
|-----|-----------------|-------------|-----------|
| 39 | 18,67 | 0,01 | |
| 40 | 18,75 | 0,04 | |
| 41 | 19,17 | 0,18 | |
| 44 | 20,00 | 0,01 | |
| 47 | 21,57 | 0,14 | |
| 48 | 23,13 | 0,09 | |
| 49 | 23,39 | 4,20 | |
| 50 | 24,14 | 0,02 | |
| 51 | 24,55 | 0,03 | |
| 52 | 24,67 | 0,01 | |
| 53 | 24,80 | 0,01 | |
| 54 | 24,91 | 0,01 | |
| 57 | 25,32 | 0,01 | |
| 58 | 25,55 | 0,03 | |
| 59 | 25,68 | 0,02 | |
| 60 | 25,89 | 0,03 | |
| 61 | 26,01 | 0,01 | |
| 63 | 26,69 | 0,44 | |
| 64 | 26,99 | 0,01 | |
| 66 | 27,98 | 0,02 | |

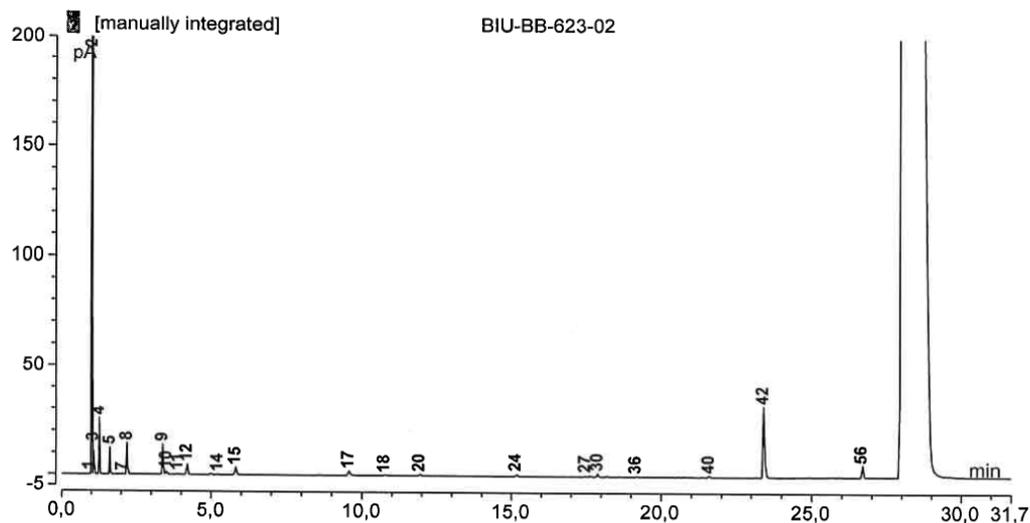
19 peaks out of 66 (total area percentage= 0,06 %) are below threshold.

Instrument parameters:

Column: 29,5 m HP-Plot/Al₂O₃ 0,25/5,0df G/425
Temperature: 220/ 80, 10 min iso 6/min 180, 5 min iso/ 350
Gas: 0,80 bar H₂
Sample size: 450,0 µL

V. Diehl

5.13 Mechanistic Experiments



Sample: **BIU-BB-623-02**
 Sequenz: **7200 BIU-BB VD**
 Sequenz date: **25.02.20**

Instrument: **GC_212**
 Measured: **25.02.20 14:35**
 Processing M.: **Übersicht BIU-BB**
 Report-File: **623-02**

Auswertung ohne Lösungsmittel (Toluol-d8)

Zuordnung mit Vergleichssubstanzen (Gasmischung Phillips No.40 und Methan, Ethan, Ethen)

| No. | Ret.Time min | area-% % | Peak Name |
|-----|-----------------|-------------|----------------|
| 1 | 0,94 | 0,08 | Methan |
| 2 | 1,01 | 63,30 | Ethan |
| 3 | 1,07 | 1,77 | Ethen |
| 4 | 1,26 | 3,27 | Propan |
| 5 | 1,62 | 1,71 | Propen |
| 7 | 2,04 | 0,02 | iso-Butan |
| 8 | 2,20 | 2,32 | n-Butan |
| 9 | 3,38 | 3,08 | trans-2-Buten |
| 10 | 3,51 | 0,26 | 1-Buten |
| 11 | 3,89 | 0,08 | iso-Buten |
| 12 | 4,20 | 1,27 | cis-2-Buten |
| 13 | 4,99 | 0,10 | |
| 14 | 5,22 | 0,01 | iso-Pentan |
| 15 | 5,82 | 1,26 | |
| 16 | 8,60 | 0,05 | |
| 17 | 9,57 | 1,17 | trans-2-Penten |
| 18 | 10,77 | 0,16 | 1-Penten |
| 19 | 11,28 | 0,02 | |
| 20 | 11,94 | 0,32 | cis-2-Penten |
| 21 | 13,09 | 0,01 | |
| 22 | 13,45 | 0,01 | |
| 23 | 14,13 | 0,02 | |
| 24 | 15,16 | 0,50 | |
| 25 | 15,96 | 0,01 | |
| 26 | 16,48 | 0,01 | |
| 27 | 17,48 | 0,17 | |
| 28 | 17,65 | 0,23 | |

5.13 Mechanistic Experiments

Page 2-2

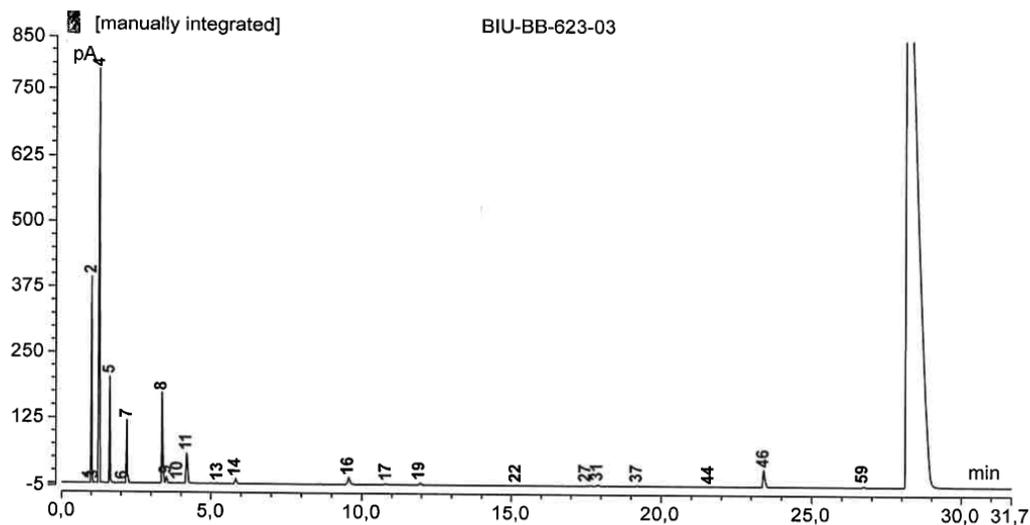
| No. | Ret.Time min | area-% % | Peak Name |
|-----|-----------------|-------------|-----------|
| 29 | 17,79 | 0,03 | |
| 30 | 17,88 | 0,45 | |
| 31 | 18,19 | 0,13 | |
| 32 | 18,47 | 0,02 | |
| 33 | 18,60 | 0,04 | |
| 34 | 18,69 | 0,02 | |
| 35 | 18,77 | 0,03 | |
| 36 | 19,19 | 0,13 | |
| 37 | 19,75 | 0,02 | |
| 38 | 19,83 | 0,03 | |
| 39 | 20,03 | 0,05 | |
| 40 | 21,59 | 0,17 | |
| 41 | 23,15 | 0,11 | |
| 42 | 23,40 | 15,14 | |
| 43 | 24,15 | 0,02 | |
| 44 | 24,57 | 0,04 | |
| 45 | 24,69 | 0,02 | |
| 46 | 24,84 | 0,04 | |
| 47 | 24,93 | 0,04 | |
| 48 | 25,12 | 0,02 | |
| 49 | 25,17 | 0,01 | |
| 50 | 25,35 | 0,05 | |
| 51 | 25,58 | 0,14 | |
| 52 | 25,70 | 0,05 | |
| 54 | 25,91 | 0,09 | |
| 55 | 26,02 | 0,04 | |
| 56 | 26,70 | 1,81 | |
| 57 | 27,00 | 0,02 | |
| 58 | 27,62 | 0,04 | |

2 peaks out of 58 (total area percentage= 0,00 %) are below threshold.

Instrument parameters:

Column: 29,5 m HP-Plot/Al₂O₃ 0,25/5,0df G/425
Temperature: 220/ 80, 10 min iso 6/min 180, 5 min iso/ 350
Gas: 0,80 bar H₂
Sample size: 450,0 µL

V. Dieck



Sample: **BIU-BB-623-03**
 Sequenz: **7200 BIU-BB VD**
 Sequenz date: **25.02.20**

Instrument: **GC_212**
 Measured: **25.02.20 16:26**
 Processing M.: **Übersicht BIU-BB**
 Report-File: **623-03**

Auswertung ohne Lösungsmittel (Toluol-d8)

Zuordnung mit Vergleichssubstanzen (Gasmischung Phillips No.40 und Methan, Ethan, Ethen)

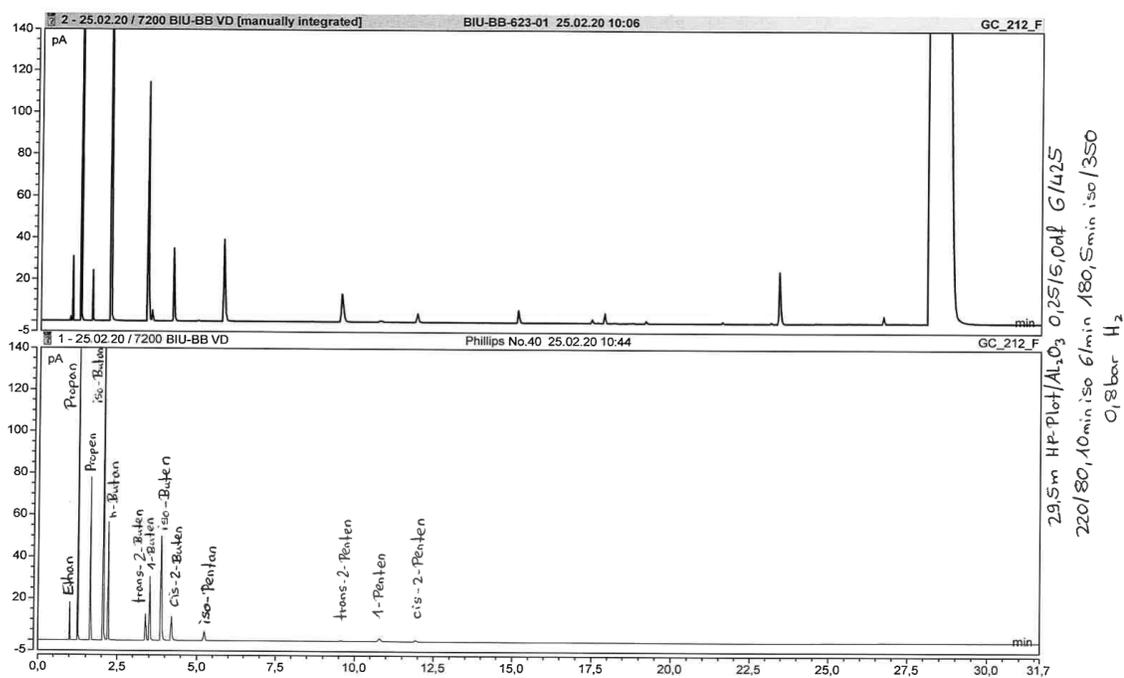
| No. | Ret.Time min | area-% % | Peak Name |
|-----|-----------------|-------------|----------------|
| 1 | 0,94 | 0,06 | Methan |
| 2 | 1,00 | 17,01 | Ethan |
| 3 | 1,06 | 0,05 | Ethen |
| 4 | 1,25 | 34,99 | Propan |
| 5 | 1,62 | 9,83 | Propen |
| 6 | 2,04 | 0,01 | iso-Butan |
| 7 | 2,19 | 6,68 | n-Butan |
| 8 | 3,36 | 14,29 | trans-2-Buten |
| 9 | 3,51 | 0,98 | 1-Buten |
| 10 | 3,89 | 0,06 | iso-Buten |
| 11 | 4,19 | 5,43 | cis-2-Buten |
| 12 | 4,99 | 0,04 | |
| 13 | 5,23 | 0,01 | iso-Pentan |
| 14 | 5,82 | 1,03 | |
| 15 | 8,61 | 0,08 | |
| 16 | 9,56 | 2,55 | trans-2-Penten |
| 17 | 10,81 | 0,24 | 1-Penten |
| 18 | 11,31 | 0,02 | |
| 19 | 11,95 | 0,69 | cis-2-Penten |
| 21 | 14,13 | 0,01 | |
| 22 | 15,17 | 0,10 | |
| 23 | 15,97 | 0,01 | |
| 25 | 16,48 | 0,01 | |
| 27 | 17,49 | 0,13 | |
| 28 | 17,65 | 0,11 | |
| 29 | 17,74 | 0,01 | |
| 30 | 17,79 | 0,01 | |

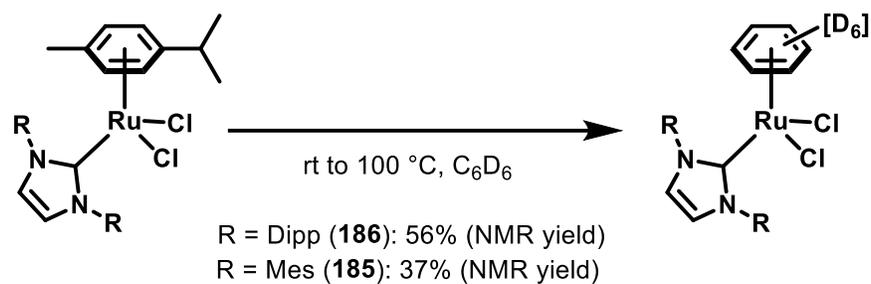
| No. | Ret.Time min | area-% % | Peak Name |
|-----|-----------------|-------------|-----------|
| 31 | 17,89 | 0,37 | |
| 32 | 18,20 | 0,05 | |
| 34 | 18,60 | 0,02 | |
| 35 | 18,70 | 0,02 | |
| 36 | 18,78 | 0,02 | |
| 37 | 19,20 | 0,11 | |
| 40 | 20,03 | 0,01 | |
| 44 | 21,60 | 0,02 | |
| 45 | 23,16 | 0,04 | |
| 46 | 23,41 | 4,40 | |
| 47 | 24,17 | 0,01 | |
| 48 | 24,58 | 0,01 | |
| 50 | 24,94 | 0,01 | |
| 51 | 25,12 | 0,01 | |
| 52 | 25,36 | 0,01 | |
| 54 | 25,58 | 0,02 | |
| 55 | 25,71 | 0,01 | |
| 56 | 25,92 | 0,02 | |
| 57 | 26,04 | 0,01 | |
| 59 | 26,72 | 0,35 | |
| 61 | 27,65 | 0,01 | |
| 62 | 28,01 | 0,01 | |

13 peaks out of 62 (total area percentage= 0,04 %) are below threshold.

Instrument parameters:

Column: 29,5 m HP-Plot/Al₂O₃ 0,25/5,0df G/425
 Temperature: 220/ 80, 10 min iso 6/min 180, 5 min iso/ 350
 Gas: 0,80 bar H₂
 Sample size: 450,0 µL



VT NMR Studies of [(NHC)(*p*-cymene)RuCl₂] Complexes

A flame-dried pressure NMR tube was charged with a solution of the corresponding complex [(NHC)(*p*-cymene)RuCl₂] (15 μmol) in C₆D₆ (500 μL). The NMR tube was inserted into the NMR probe head and spectra were acquired in a temperature range from 25 °C to 100 °C (10 °C increments).

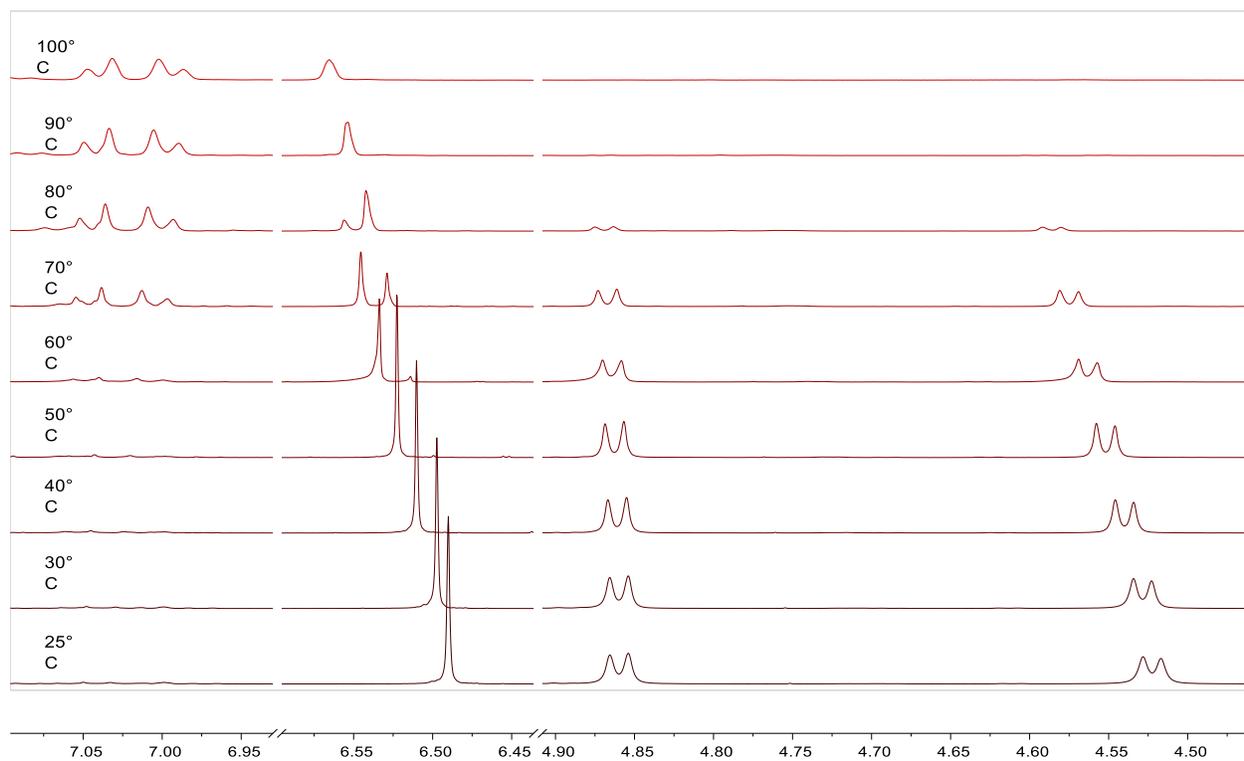


Figure S16. Exchange of the *p*-cymene ligand in [(IPr)(η^6 -cymene)RuCl₂] by C₆D₆ under thermal conditions in the dark

5.13 Mechanistic Experiments

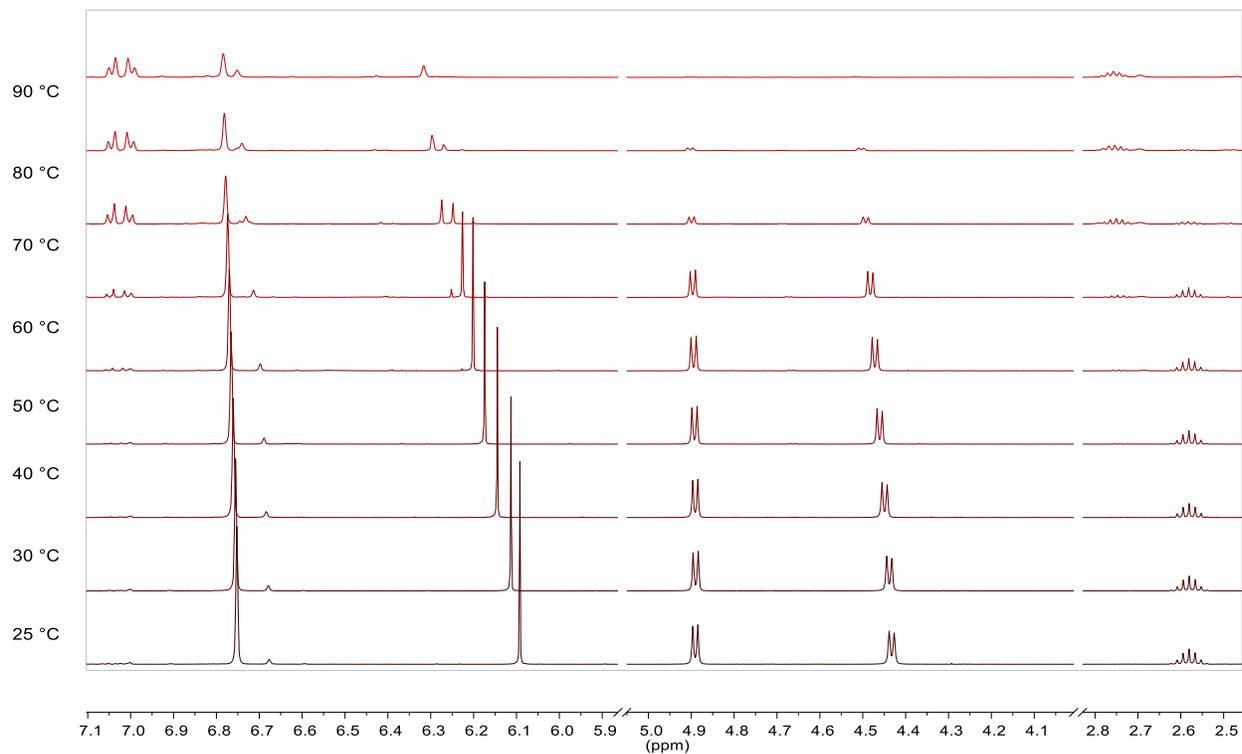


Figure S17. Exchange of the *p*-cymene ligand in [(IMes)(η⁶-cymene)RuCl₂] by C₆D₆ under thermal conditions in the dark. We infer that ligand exchange with [(IPr)(*p*-cymene)RuCl₂] is more efficient compared to [(IMes)(*p*-cymene)RuCl₂] as evidenced by the higher NMR yield. In both cases, the ligand displacement starts at 60-70 °C.

The Impact of the UV Irradiation on the Reaction Outcome

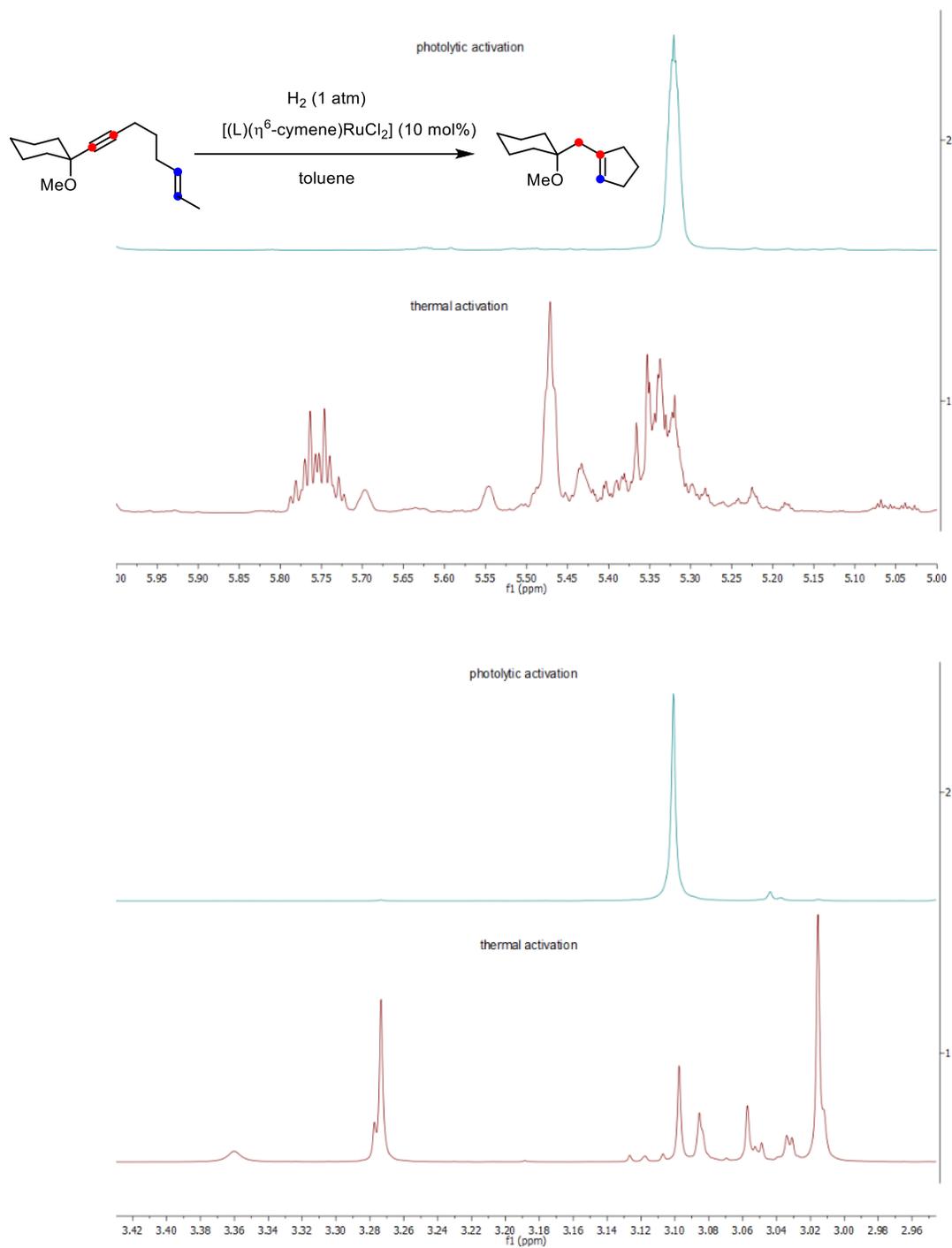
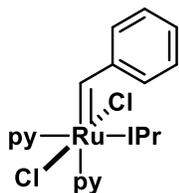
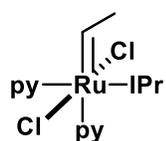


Figure S18. Comparison of the ^1H NMR spectra of the crude reaction mixture formed with photochemical or thermal (100°C) activation. Top: Olefinic region, bottom: aliphatic region.

Control Experiment: Orthogonal Entry via a Grubbs Ethylidene Complex**[1,3-Bis(2,6-diisopropyl-phenyl)-2-imidazolidinylidene]dichloro(benzylidene)bis(pyridine)-ruthenium 273**

(1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2-imidazolidinylidene)dichloro(phenylmethylene)-(tricyclohexylphosphine)ruthenium (1.00 g, 1.93 mmol) was weighed into a Schlenk tube and neat pyridine (3.90 mL, 48.3 mmol) was added at room temperature, causing an immediate color change from purple to dark green. After 15 min, pentane (20 mL) were carefully layered onto the solution and the Schlenk tube was sealed and stored

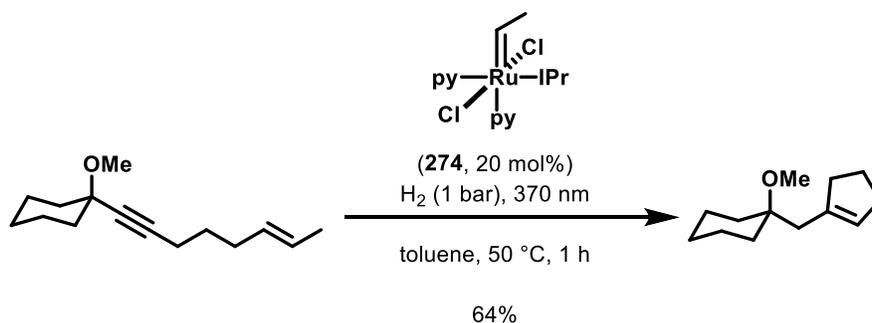
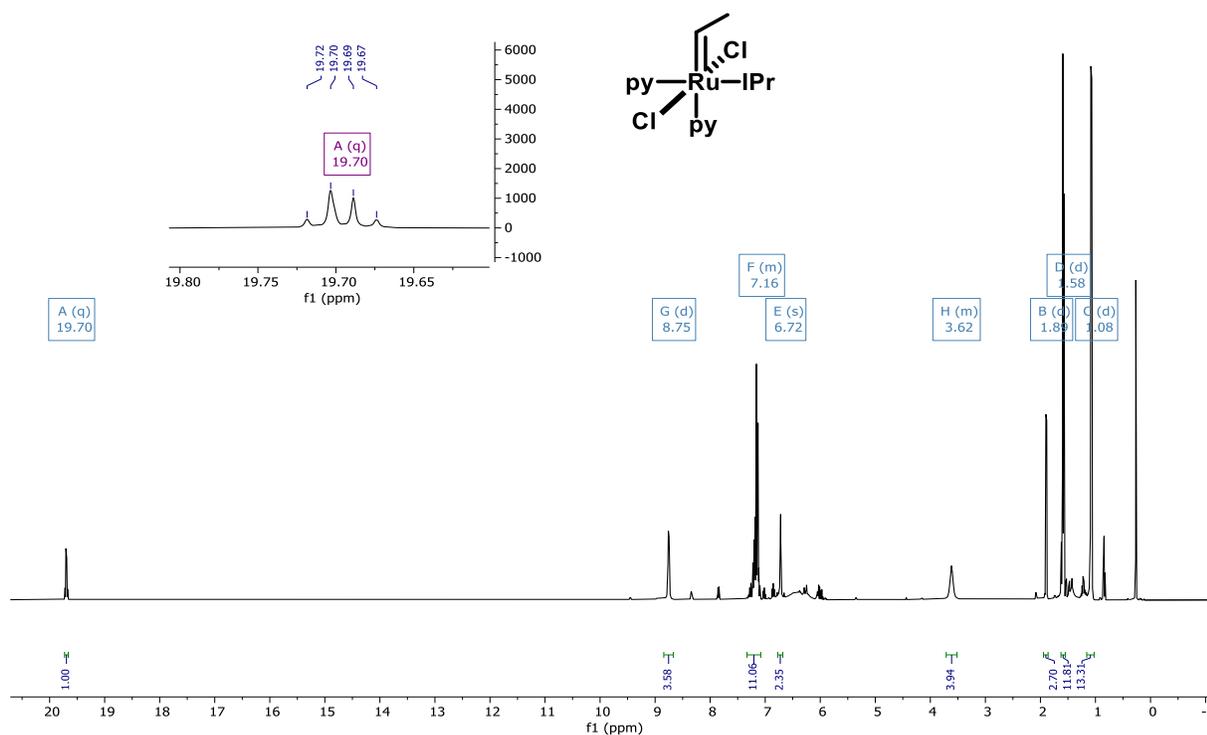
in a fridge for 18 h. The precipitated light green crystals were filtered off with a filter canula, washed with pentane (3 x 15 mL) and dried under high vacuum to provide the compound as a light green powder (830 mg, 95%). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 19.82 (s, 1H), 8.70 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 8.36 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 7.99 – 7.86 (m, 2H), 7.33 – 7.22 (m, 2H), 7.21 – 7.10 (m, 5H), 6.93 – 6.82 (m, 3H), 6.73 (s, 2H), 6.55 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 6.38 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.05 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.66 (s, 4H), 1.46 (s, 12H), 1.10 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 314.0, 186.9, 153.2, 152.7, 150.6, 147.9, 137.7, 135.5, 135.0, 130.4, 130.2, 129.6, 126.2, 124.3, 123.2, 122.9, 28.8, 26.5, 23.3.

[1,3-Bis(2,6-diisopropyl-phenyl)-2-imidazolidinylidene]dichloro(ethylidene)bis(pyridine)-ruthenium 274^[83]

[1,3-Bis(2,6-diisopropyl-phenyl)-2-imidazolidinylidene]dichloro(benzylidene)bis(3-bromopyridine)ruthenium (50 mg, 61.7 μmol) was dissolved in C_6D_6 (1.5 mL) and the resulting solution was cooled to 5 $^\circ\text{C}$ (just above the melting point of benzene). (2*Z*)-

Butene was bubbled through the mixture for 1 min, causing a color change from dark green to dark yellow within 3 min. The solution was then cooled to 0 $^\circ\text{C}$ to freeze the benzene, which was then sublimed off under high vacuum. The residue was then redissolved in cold pentane and the pentane was again removed under high vacuum to azeotropically remove traces of residual methyl styrene that was formed during the reaction. Drying under high vacuum afforded the compound as a yellow-brown solid (42 mg, 93%). The complex decomposes readily at ambient temperature. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 19.70 (q, $J = 6.0$ Hz, 1H), 8.75 (d, $J = 5.1$ Hz, 4H), 7.28 – 7.06 (m, 12H), 6.72 (s, 2H), 3.89 – 3.49 (m, 4H), 1.89 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H), 1.58 (d, $J = 6.5$ Hz, 12H), 1.08 (d, $J = 7.0$ Hz, 12H). *Due to the thermal instability of the sample, a ^{13}C NMR spectrum could not be recorded.*

5.13 Mechanistic Experiments

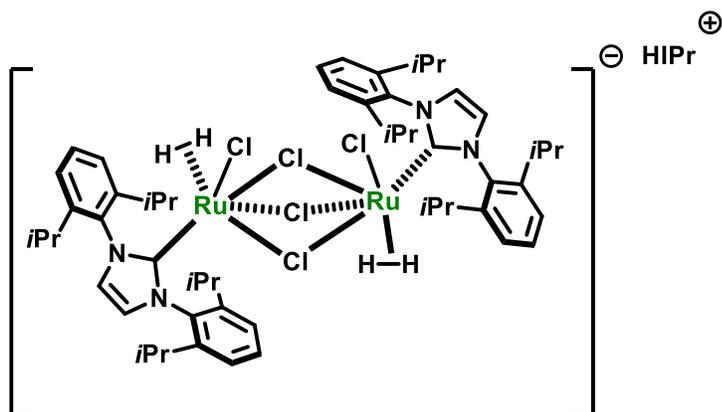


A flame-dried quartz Schlenk tube was charged with enyne **184** (66.0 mg, 0.31 mmol) and toluene (1 mL). The Schlenk tube was closed with a septum and then transferred into the photolysis apparatus. A hydrogen-filled balloon was connected to a needle which was pierced through the septum and the Schlenk tube was flushed with hydrogen for 2 min through an outlet cannula (the cannula did not reach into the solution to make sure that only the head space of the tube was flushed). The ethylidene complex **274** (42.0 mg, 20 mol%) in toluene (2 mL) was added via syringe and the resulting mixture was stirred for 60 min under H₂ atmosphere. The mixture was diluted with pentane (5 mL) and then filtered through a short pad of silica. The filtrate was evaporated and the residue was analyzed by ¹H

NMR spectroscopy, which showed the formation of product **183** in 64% NMR yield; the analytical data of this compound are compiled below.

5.14 Hydride intermediates

Ruthenate $\sigma\text{-H}_2$ complex 279



In a flame-dried quartz Schlenk tube under argon, Ru(IPr)(*p*-cymene)Cl₂ (134 mg, 192 μmol) and IPrHCl (163 mg, 385 μmol) were suspended in toluene (15 mL). The Schlenk tube was closed with a septum and then transferred into the PhotoRedOxBox. A hydrogen-filled balloon was connected to a needle which

was pierced through the septum. The Schlenk tube was flushed with hydrogen for 2 min through an outlet cannula (the cannula did not reach into the solution to ensure that only the head space of the tube was flushed). The light source was switched on and the reaction mixture was stirred for 20 min under hydrogen atmosphere. After this time, the yellow suspension was filtered via a filter canula into another Schlenk tube and the filtrate was concentrated. The remaining material was washed with pentane (3 x 10 mL). Drying under high vacuum afforded the title compound (110 mg, 73%) as a yellow solid. Orange crystals suitable for X-ray diffraction were grown by slow cooling of a saturated CH₂Cl₂:C₆F₆ (1:1 v/v) solution from 20 to -50°C over 2 weeks.

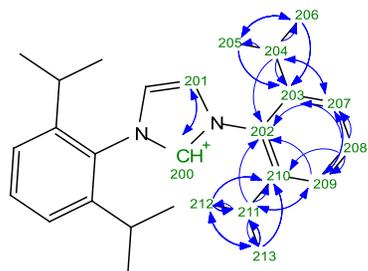
Full NMR analysis was executed in THF-[D₈] at 233 K. Additional NMR data in toluene-[D₈] and CD₂Cl₂ is provided as well.

¹H NMR (600 MHz, 233 K, THF-[D₈]) δ 9.10 (s, 2H), 8.86 (s, 1H), 7.49 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.43 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.28 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.14 (s, 2H), 7.10 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.96 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.88 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.84 (s, 2H), 3.31 (hept, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.96 (hept, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.85 (hept, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.80 (hept, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.61 (hept, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.33 (hept, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.33 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H), 1.31 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H), 1.24 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H), 1.08 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H), 1.06 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H), 1.00 (s, 12H), 0.97 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H), 0.91 – 0.86 (m, 12H), 0.82 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H), 0.45 (d, *J*

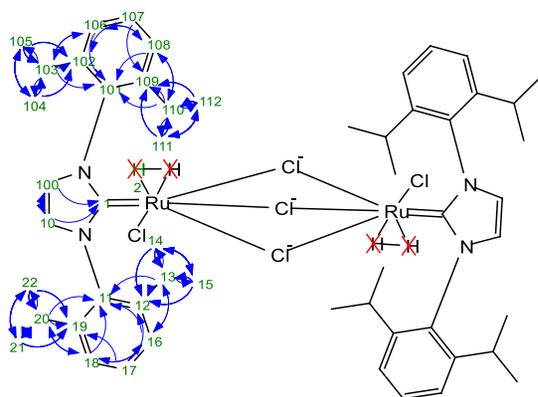
5.14 Hydride intermediates

= 5.9 Hz, 6H), -11.54 (s, 4H). ^{13}C NMR (151 MHz, 233 K, THF- $[\text{D}_8]$) δ 189.6, 148.9, 148.2, 147.5, 146.8, 146.7, 146.3, 140.7, 140.5, 135.7, 132.0, 131.7, 131.0, 129.7, 128.5, 127.4, 124.9, 124.8, 124.5, 124.3, 124.2, 123.6, 123.0, 67.4, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.5, 28.4, 26.8, 26.4, 26.2, 25.3, 24.4, 23.9, 23.8, 23.4, 23.2, 23.0. (Two signals missing due to overlap with solvent signals, see assignment table) ^1H NMR (400 MHz, 298 K, Toluene- $[\text{D}_8]$) δ 9.27 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H), 7.38 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.28 (q, $J = 6.2, 4.8$ Hz, 5H), 7.17 (dd, $J = 6.2, 2.6$ Hz, 12H), 6.53 (bs, 4H), 6.24 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 3.30 (ddt, $J = 18.0, 13.4, 6.8$ Hz, 4H), 3.15 (t, $J = 6.9$ Hz, 4H), 2.57 (p, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.34 (p, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.35 (d, $J = 6.7$ Hz, 8H), 1.26 (d, $J = 6.5$ Hz, 18H), 1.17 (d, $J = 6.8$ Hz, 8H), 1.09 (d, $J = 6.8$ Hz, 14H), 1.07 – 1.00 (m, 12H), 0.94 (dd, $J = 9.1, 6.9$ Hz, 12H), -11.26 (s, 4H). ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ 8.73 (s, 2H), 7.85 (s, 1H), 7.51 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.39 – 7.28 (m, 9H), 7.20 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H), 7.11 (s, 3H), 6.82 (s, 4H), 3.01 – 2.89 (m, 4H), 2.81 (p, $J = 6.7$ Hz, 4H), 2.43 (p, $J = 6.6$ Hz, 4H), 1.33 (d, $J = 6.3$ Hz, 14H), 1.05 (dd, $J = 13.5, 6.6$ Hz, 30H), 0.91 (dd, $J = 7.1, 4.7$ Hz, 28H), -11.86 (s, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ 188.5, 148.3, 146.9, 146.0, 139.7, 131.7, 130.8, 128.8, 124.7, 123.6, 28.9, 28.5, 28.3, 26.3, 25.6, 23.6, 23.0, 23.0. Anal. (%) calcd for $\text{C}_{81}\text{H}_{112}\text{Cl}_5\text{N}_6\text{Ru}_2$ C 62.76, H 7.35, Cl 11.43, N 5.42, Ru 13.04; found: C 61.57, H 7.39, Cl 11.07, N 5.29, Ru 12.61. IR (film) $\tilde{\nu}$ 3068, 2963, 2928, 2867, 2125, 1534, 1465, 1447, 1387, 1290, 1261, 1102, 953, 933, 801, 756, 697, 443 cm^{-1} .

NMR data supports the following structure



observed HMBC cross peaks

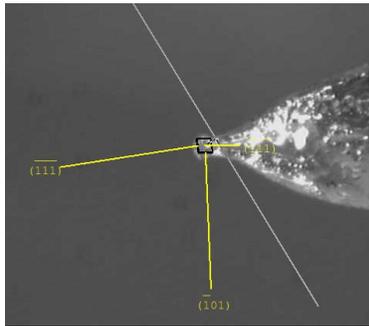


A few comments to the structure:

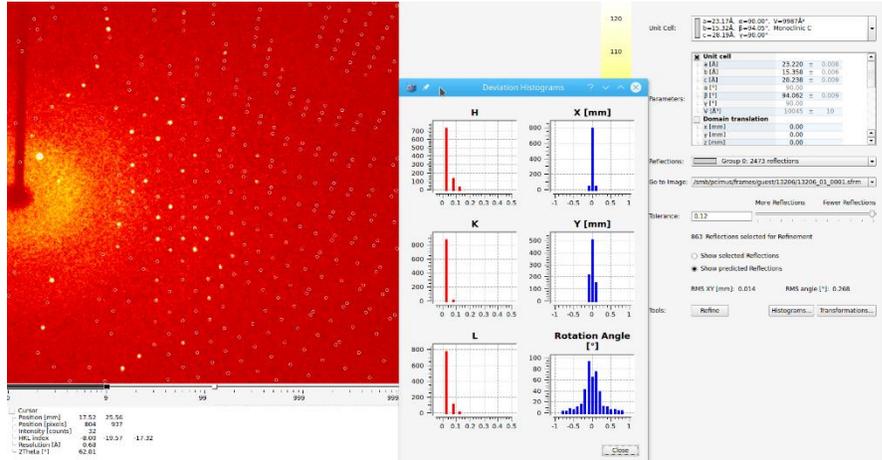
- Sample was measured at -40°C as at higher temperatures only broad signals were observed.
- At -40°C there are multiple EXSY peaks visible in the 2D ROESY, e.g. $\text{H100} \leftrightarrow \text{H10}$, $\text{H18} \leftrightarrow \text{H108}$, $\text{H16} \leftrightarrow \text{H106}$, but not between protons on the same ring (e.g. H18 and H16). This can either be explained by a rotation around the C1-Ru bond or more likely a flip on of the bridging Cl .
- Intermolecular NOEs (e.g. $\text{H201} \leftrightarrow \text{H105}$ and $\text{H-203} \leftrightarrow \text{16/106}$) show the close spacial proximity of the cation and the anion in solution
- Due to the exchange of the two sites in the cation, some NOEs might be explained by the chem. exchange as well (e.g. H14 sees H105). Therefore also the assignment of CH100 and CH 10 might be exchangeable. Due to probe limitations on the cryoprobe the sample could not be cooled further.
- The sample might contain some minor amount of free NHC ligand

User Report BIU-BB-709-21

| Atom | δ (ppm) | COSY | HSQC | HMBC | NOESY | Atom | δ (ppm) | COSY | HSQC | HMBC | NOESY | Atom | δ (ppm) | COSY | HSQC | HMBC | NOESY |
|------|----------------|--------|------|--------------------|------------------------------------|--------|----------------|----------|------|-------------------------|--------------------------------|--|----------------|----------|------|-------------------------|--------------------|
| 1 C | 189.630 | | | 10, 100 | | 100 C | 127.424 | | 100 | 10 | | 201 C | 131.080 | | 201 | 200, 201 | |
| 2 H | -11.544 | | | | | H | 6.841 | 10 | 100 | 1, 10 | 13, 14, 20, 103, 104, 110, 111 | H | 9.104 | 200 | 201 | 200, 201 | 105, 204, 206, 211 |
| 10 C | 124.374 | | 10 | 100 | | 101 C | 140.566 | | | 103, 106, 108, 110 | | 202 C | 132.074 | | | 204, 207, 209, 211 | |
| H | 7.140 | 100 | 10 | 1, 100 | 13, 14, 20, 21, 103, 104, 110, 111 | 102 C | 146.717 | | | 103, 104, 105, 107 | | 203 C | 146.847 | | | 204, 205, 206, 208 | |
| 11 C | 140.718 | | | 13, 16, 18, 20 | | 103 C | 28.396 | | 103 | 104, 105, 106 | | 204 C | 29.369 | | 204 | 207 | |
| 12 C | 147.504 | | | 13, 14, 15, 17 | | H | 2.959 | 104, 105 | 103 | 101, 102, 104, 105, 106 | 10, 14, 15, 100, 104, 105 | H | 2.611 | 205, 206 | 204 | 202, 203, 205, 206, 207 | 200, 201, 205, 206 |
| 13 C | 29.136 | | 13 | 14, 15, 16 | | 104 C | 26.448 | | 104 | 103, 105 | | 205 C | 26.240 | | 205 | 204, 206 | |
| H | 2.851 | 14, 15 | 13 | 11, 12, 14, 15, 16 | 10, 14, 15, 100, 104, 105 | H3 | 0.818 | 103 | 104 | 102, 103, 105 | 10, 13, 16, 100, 103, 105, 106 | H3 | 0.971 | 204 | 205 | 203, 206 | 200, 204, 207 |
| 14 C | 26.847 | | 14 | 13, 15 | | 105 C | 23.954 | | 105 | 103, 104 | | 206 C | 22.997 | | 206 | 204, 205 | |
| H3 | 1.010 | 13 | 14 | 12, 13, 15 | 10, 13, 16, 100, 103, 105, 106 | H3 | 0.455 | 103 | 105 | 102, 103, 104 | 13, 14, 16, 103, 104, 106, 201 | H3 | 1.314 | 204 | 206 | 203, 205 | 201, 204, 207 |
| 15 C | 23.412 | | 15 | 13, 14 | | 106 C | 123.640 | | 106 | 103, 108 | | 207 C | 124.916 | | 207 | 204, 208, 209 | |
| H3 | 1.325 | 13 | 15 | 12, 13, 14 | 13, 16, 103, 106 | H | 6.876 | 107 | 106 | 101, 103, 108 | 14, 15, 104, 105, 213 | H | 7.311 | 208 | 207 | 202, 204, 209 | 205, 206 |
| 16 C | 124.233 | | 16 | 13, 18 | | 107 C | 128.557 | | 107 | | | 208 C | 131.783 | | 208 | | |
| H | 7.323 | 17 | 16 | 11, 13, 18 | 14, 15, 104, 105, 213 | H | 7.096 | 106, 108 | 107 | 102, 109 | | 209 C | 124.840 | | 209 | 207, 208, 211 | |
| 17 C | 129.790 | | 17 | | | 108 C | 123.066 | | 108 | 106, 110 | | H | 7.358 | 208 | 209 | 202, 207, 211 | 212, 213 |
| H | 7.429 | 16, 18 | 17 | 12, 19 | | H | 6.962 | 107 | 108 | 101, 106, 110, 112 | 22, 111, 112 | 210 C | 146.348 | | | 208, 211, 212, 213 | |
| 18 C | 124.523 | | 18 | 16, 20 | | 109 C | 148.255 | | | 107, 110, 111, 112 | | 211 C | 29.290 | | 211 | 209, 212, 213 | |
| H | 7.275 | 17 | 18 | 11, 16, 20 | 21, 22, 112 | 110 C | 29.404 | | 110 | 108, 111, 112 | | H | 2.326 | 212, 213 | 211 | 202, 209, 210, 212, 213 | 200, 201, 212, 213 |
| 19 C | 148.963 | | | 17, 20, 21, 22 | | H | 3.310 | 111, 112 | 110 | 101, 108, 109, 111, 112 | 10, 22, 100, 111, 112 | 212 C* | 25.530 | | 212 | 211, 213 | |
| 20 C | 28.553 | | 20 | 18, 21, 22 | | 111 C* | 25.470 | | 111 | 110, 112 | | H3 | 1.060 | 211 | 212 | 210, 211, 213 | 200, 209, 211 |
| H | 2.799 | 21, 22 | 20 | 11, 18, 19, 21, 22 | 10, 21, 22, 100, 112 | H3 | 0.876 | 110 | 111 | 109, 110, 112 | 10, 100, 108, 110 | 213 C | 24.475 | | 213 | 211, 212 | |
| 21 C | 26.240 | | 21 | 20, 22 | | 112 C | 23.845 | | 112 | 110, 111 | | H3 | 1.243 | 211 | 213 | 210, 211, 212 | 16, 106, 209, 211 |
| H3 | 0.876 | 20 | 21 | 19, 20, 22 | 10, 18, 20 | H3 | 1.000 | 110 | 112 | 109, 110, 111 | 18, 20, 108, 110 | * 13C signals of C212 and C111 were extracted from the 2D HSQC | | | | | |
| 22 C | 23.210 | | 22 | 20, 21 | | 200 C | 135.745 | | 200 | 201 | | | | | | | |
| H3 | 1.079 | 20 | 22 | 19, 20, 21 | 18, 20, 108, 110 | H | 8.865 | 201 | 200 | 201 | 204, 205, 211, 212 | | | | | | |



| H | K | L | Distance [mm] |
|----|----|----|---------------|
| 1 | 0 | -1 | 0.015 |
| -1 | 0 | 1 | 0.015 |
| -1 | -1 | -1 | 0.015 |
| 1 | 1 | 1 | 0.015 |
| 1 | -1 | 1 | 0.005 |
| -1 | 1 | -1 | 0.005 |



INTENSITY STATISTICS FOR DATASET

| Resolution | #Data | #Theory | %Complete | Redundancy | Mean I | Mean I/s | Rmerge | Rsigma |
|-------------|-------|---------|-----------|------------|--------|----------|--------|--------|
| Inf - 2.83 | 251 | 251 | 100.0 | 16.79 | 65.57 | 77.11 | 0.0240 | 0.0096 |
| 2.83 - 1.87 | 589 | 589 | 100.0 | 18.01 | 35.97 | 67.89 | 0.0289 | 0.0102 |
| 1.87 - 1.48 | 834 | 834 | 100.0 | 18.22 | 23.22 | 56.73 | 0.0356 | 0.0121 |
| 1.48 - 1.29 | 834 | 834 | 100.0 | 18.16 | 15.15 | 45.00 | 0.0458 | 0.0150 |
| 1.29 - 1.16 | 904 | 904 | 100.0 | 17.55 | 12.53 | 38.50 | 0.0550 | 0.0178 |
| 1.16 - 1.08 | 806 | 806 | 100.0 | 15.82 | 12.04 | 34.13 | 0.0604 | 0.0207 |
| 1.08 - 1.01 | 926 | 926 | 100.0 | 12.21 | 10.47 | 26.92 | 0.0689 | 0.0274 |
| 1.01 - 0.96 | 825 | 825 | 100.0 | 10.36 | 8.43 | 20.57 | 0.0836 | 0.0360 |

5.14 Hydride intermediates

| | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|------|------|-------|--------|--------|
| 0.96 - 0.92 | 802 | 802 | 100.0 | 9.11 | 6.40 | 15.79 | 0.1012 | 0.0477 |
| 0.92 - 0.88 | 951 | 951 | 100.0 | 8.19 | 5.29 | 12.76 | 0.1219 | 0.0608 |
| 0.88 - 0.85 | 824 | 824 | 100.0 | 7.74 | 4.66 | 10.67 | 0.1362 | 0.0715 |
| 0.85 - 0.83 | 649 | 649 | 100.0 | 7.55 | 4.74 | 10.39 | 0.1334 | 0.0731 |
| 0.83 - 0.80 | 1035 | 1035 | 100.0 | 7.24 | 4.76 | 10.02 | 0.1435 | 0.0779 |
| 0.80 - 0.78 | 826 | 826 | 100.0 | 7.06 | 4.48 | 9.34 | 0.1562 | 0.0857 |
| 0.78 - 0.76 | 832 | 832 | 100.0 | 6.78 | 4.49 | 8.99 | 0.1609 | 0.0904 |
| 0.76 - 0.74 | 1007 | 1007 | 100.0 | 6.61 | 3.78 | 7.62 | 0.1890 | 0.1083 |
| 0.74 - 0.73 | 531 | 531 | 100.0 | 6.47 | 3.57 | 7.15 | 0.2047 | 0.1180 |
| 0.73 - 0.71 | 1160 | 1160 | 100.0 | 6.29 | 3.06 | 6.03 | 0.2267 | 0.1402 |
| 0.71 - 0.70 | 630 | 630 | 100.0 | 6.10 | 2.94 | 5.60 | 0.2454 | 0.1510 |
| 0.70 - 0.69 | 620 | 620 | 100.0 | 5.94 | 2.67 | 5.05 | 0.2638 | 0.1687 |
| 0.69 - 0.68 | 839 | 1028 | 81.6 | 3.33 | 2.27 | 3.58 | 0.2749 | 0.2844 |
| ----- | | | | | | | | |
| 0.78 - 0.68 | 5619 | 5808 | 96.7 | 5.85 | 3.27 | 6.34 | 0.2100 | 0.1397 |
| Inf - 0.68 | 16675 | 16864 | 98.9 | 9.92 | 9.08 | 20.53 | 0.0598 | 0.0399 |

Three low-angle reflection [1 1 3] [2 0 6] [-1 1 7] were shadowed by the beamstop and removed from the data set before the final refinement cycles. The compound is air and temperature sensitive. The investigated crystal was small and the structure contains several disordered regions. One isopropyl group of the anion exhibits a 60:40 % disorder over two positions. A second iso-propyl group (cation) shows a disorder over three positions with 33.3 % occupancy for each component. All three DCM solute molecules are disordered over two positions with varying occupancies (50:50 %, 75:50 % and 70:30 %).

A resolution cut off of 0.75 Å was applied to exclude poor data at high resolution. The atomic displacement parameters of the disordered atoms were constrained to be equal: EADP C37A C37B C37C C38B C38C C13 C36 C31 C32 C33 C34 C35 C30 and EADP C100 Cl8 Cl9. The atomic

distances in disorder solute molecules have been restrained to the following target values with an estimated standard deviation of 0.02: DFIX 1.76 Cl6A C43A, DFIX 1.76 Cl7A C43A, DFIX 1.76 Cl6B C43B, DFIX 1.76 Cl7B C43B. One DCM molecule could only be satisfactorily described by isotropic displacement parameters.

High residual density of $3.18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ in the region of one of the octahedral coordination sites on the Ru atoms is a potential sign for the presence of H_2 attached to **279**. The quality of data set does not allow experimental localization of the attached H_2 molecule.

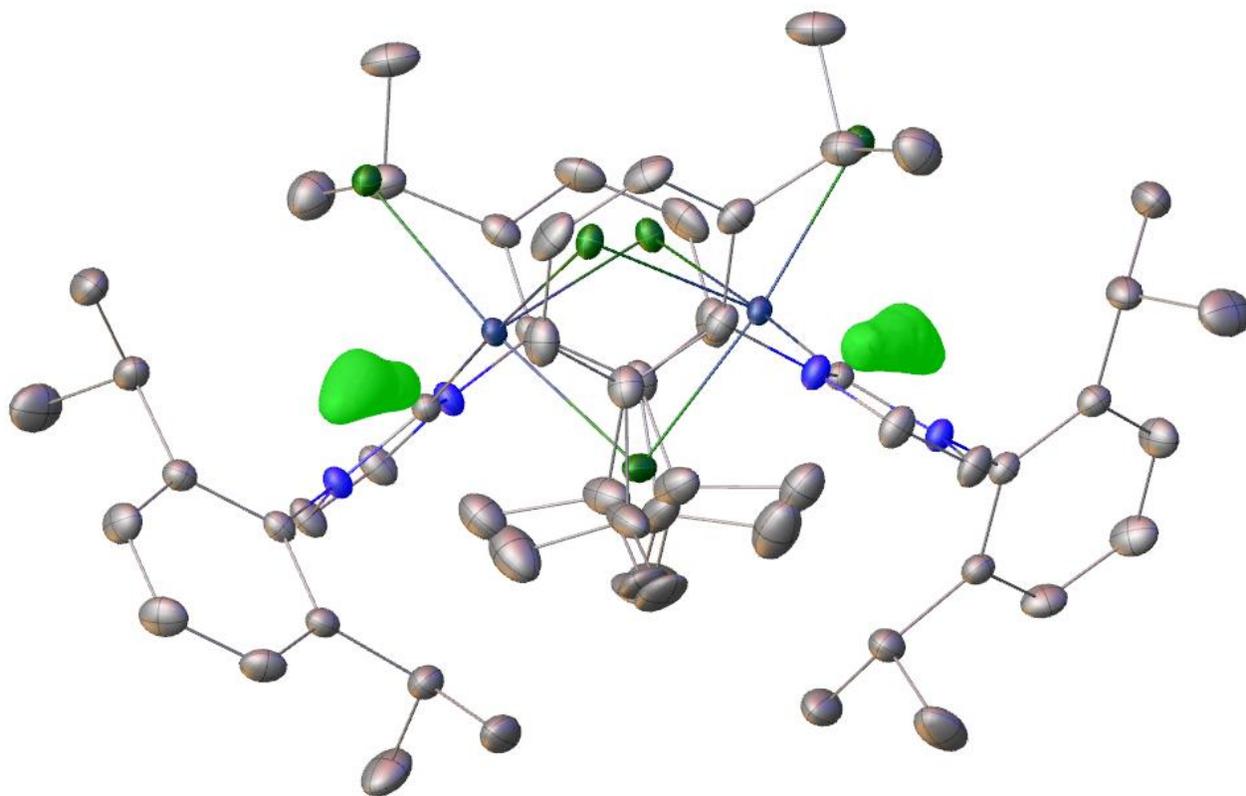


Figure S19. The molecular structure (carbon = grey, nitrogen = blue, chlorine = dark green, ruthenium = dark blue, positive electron density = light green) of the anionic part of the structure with residual electron density around the Ru atoms (drawn from: difference map Olex2, min = -2.517, max. = 3.659, $1.4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ and 0.1 \AA resolution). Cation, solute molecules, disorder and H atoms have been removed for clarity.

Supramolecular features

279·5(DCM) crystallizes in the centrosymmetric space group $C2/c$ and the molecules are located about crystallographic special positions (two-fold rotational axes). Dense packing of the molecules can be

inferred from the fact that there are no remaining voids in the unit cell (Mercury: probe radius = 1.2 Å, grid spacing = 0.7 Å).

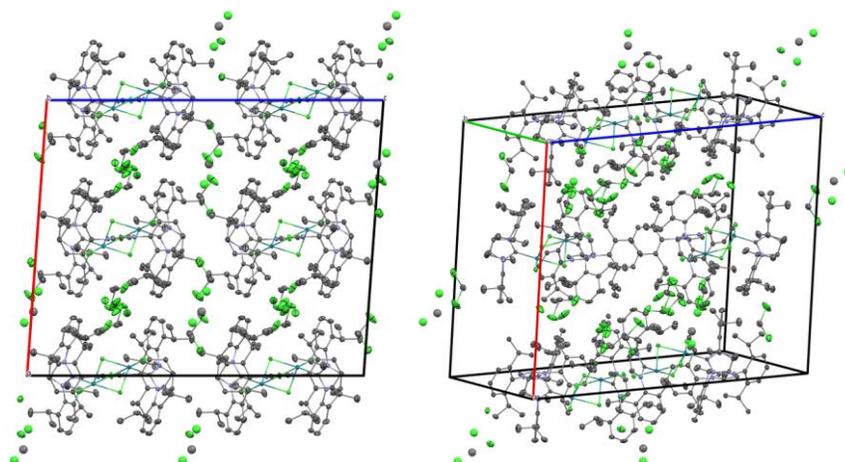


Figure S20. The packing of molecules relative to the unit cell viewed along the unique b axis (left) and in a random orientation (right). H atoms and disorder have been removed for clarity.

A short contact (3.39 Å) between C28 and Cl2 indicates an ionic interaction between $[\text{HIPr}]^+$ and the diruthenium anion. There are no hydrogen bond motifs found in this structure.

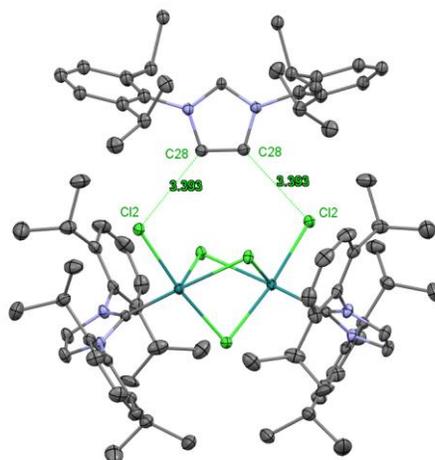


Figure S21. Ionic interaction via short contacts between C28 of $[\text{HIPr}]^+$ and Cl2 of the diruthenium anion. H atoms, solute molecules and disorder have been removed for clarity.

Refinement of the structure with theoretically calculated H₂ positions

Inclusion of H₂ at theoretically calculated positions did not improve the model significantly. The presence of H₂ attached to Ru was shown by NMR spectroscopy and the H-H distance found to be 0.94 Å. Theoretical DFT calculations show a H-H bond distance of 0.93 Å and were in good agreement with experimental observations. The two H atoms were manually placed on the theoretically predicted positions at the Ru central atom and restrained on these positions using EQIV and DFIX instructions: EQIV \$1 1-X,+Y,0.5-Z, DFIX 1.635 0.0002 HB Ru1, DFIX 0.93 0.0002 HA HB, DFIX 2.55 0.0002 HA Cl2, DFIX 1.635 0.0002 HA Ru1, DFIX 3.32 0.0002 HA Cl1_\$1. Refinement by full-matrix least-squares (*SHELXL*) against F^2 with Ru-H and H-H distances fixed at 1.635 Å and 0.930 Å, respectively, resulted in $R_1 = 0.0474$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1126$, 559 parameters and a residual electron density peak of $3.16 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ Å from Ru1 (drawn from: difference map Olex2, min = -2.518, max. = 3.640, $1.4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ and 0.1 \AA resolution). The H atoms attached to Ru1 could therefore not be satisfactorily resolved from experimental X-ray dataset.

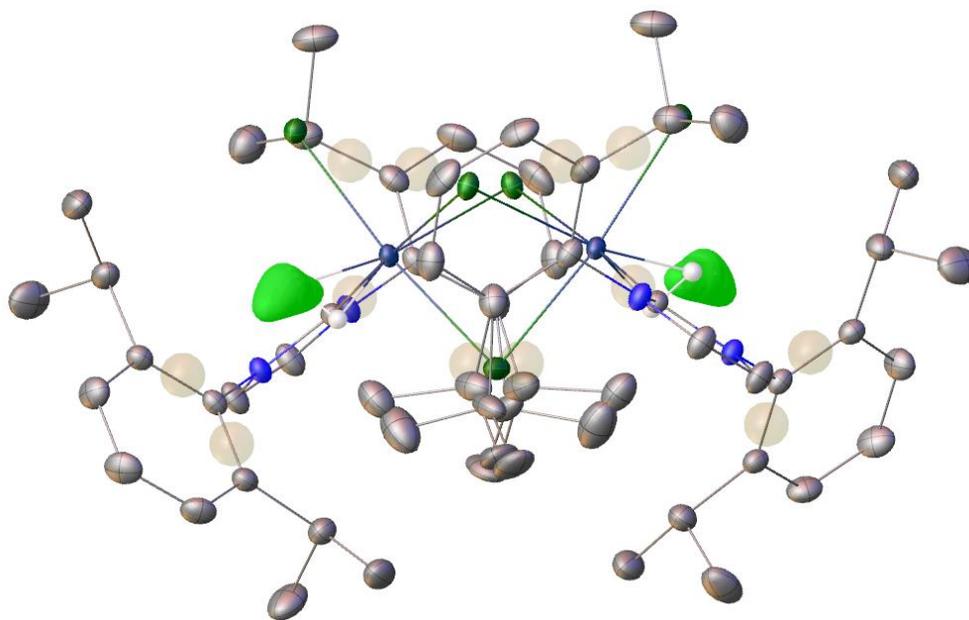
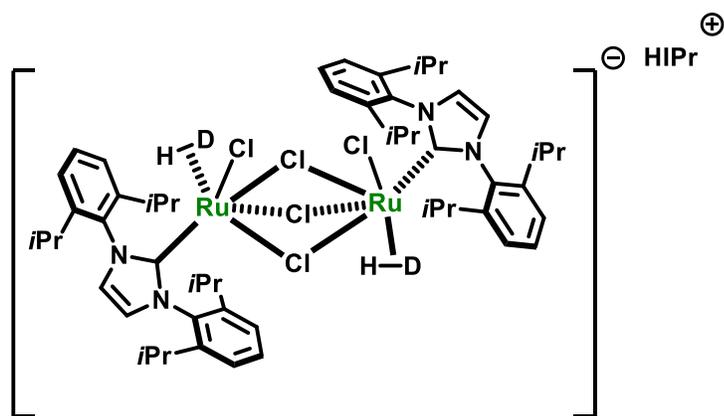


Figure S22. The molecular structure (carbon = grey, nitrogen = blue, chlorine = dark green, ruthenium = dark blue, hydrogen = white, positive electron density = light green, q-peaks = light brown) of the anionic part of the structure with manually placed H atoms on the theoretically predicted positions at the Ru central atom. Unrefined electron density around the Ru atoms (drawn from: difference map Olex2, min = -2.518, max. = 3.640, $1.4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ and 0.1 \AA resolution) indicates that the manually inserted H₂ moieties attached to the Ru atoms do not fully describe the residual electron density. Cationic part, solute molecules, disorders and other H atoms are omitted for clarity.

Ruthenate σ -HD complex **279**-[D₂]

In a flame-dried quartz Schlenk tube under argon, Ru(IPr)(*p*-cymene)Cl₂ (119 mg, 171 μ mol) and IPrHCl (145 mg, 342 μ mol) were suspended in toluene (15 mL). The Schlenk tube was closed with a septum and then transferred into the PhotoRedOxBox. A hydrogen deuteride-filled balloon was connected

to a needle which was pierced through the septum. The Schlenk tube was flushed with hydrogen for 2 min through an outlet cannula (the cannula did not reach into the solution to ensure that only the head space of the tube was flushed). The light source was switched on and the reaction mixture was stirred for 20 min under hydrogen atmosphere. After this time, the yellow suspension was filtered via a filter canula into another Schlenk tube and the filtrate was concentrated. The remaining material was washed with pentane (3 x 10 mL). Drying under high vacuum afforded the title compound (101 mg, 76%) as a yellow solid.

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.53 (s, 2H), 7.91 (s, 1H), 7.52 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.37 – 7.29 (m, 9H), 7.20 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.16 – 7.08 (m, 3H), 6.81 (s, 4H), 2.96 – 2.88 (m, 4H), 2.88 – 2.77 (m, 4H), 2.53 – 2.39 (m, 4H), 1.35 (d, *J* = 6.2 Hz, 14H), 1.05 (dd, *J* = 9.8, 6.5 Hz, 30H), 0.91 (dd, *J* = 7.4, 4.3 Hz, 28H), -11.91 (t, *J* = 29.4 Hz, 2H). ¹³C NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 188.6, 148.3, 146.9, 146.0, 139.7, 131.7, 130.8, 128.8, 124.7, 123.6, 28.9, 28.5, 28.3, 26.3, 25.6, 23.6, 23.0, 23.0.

The ¹J_{HD} coupling constant of **279**-[D₂] was measured in CD₂Cl₂.

$$d_{HH} = 1.42 - 0.0167J_{HD} \text{ (Morris) and } d_{HH} = 1.44 - 0.0168J_{HD} \text{ (Heinekey)}$$

Applying this method to **279**-[D₂] gives ¹J_{HD} = 29.4 Hz and it follows that *d*_{HH} = 0.93 Å (Morris)/0.95 Å (Heinekey). Both values are well within the regime of true H₂ complexes. As can be seen in Figure S-2, the 1:1:1 triplet is not perfectly symmetrical because of overlapping signal of **279**. This isotopomer is formed because of scrambling of H-D, thereby forming H₂ and D₂.

5.14 Hydride intermediates

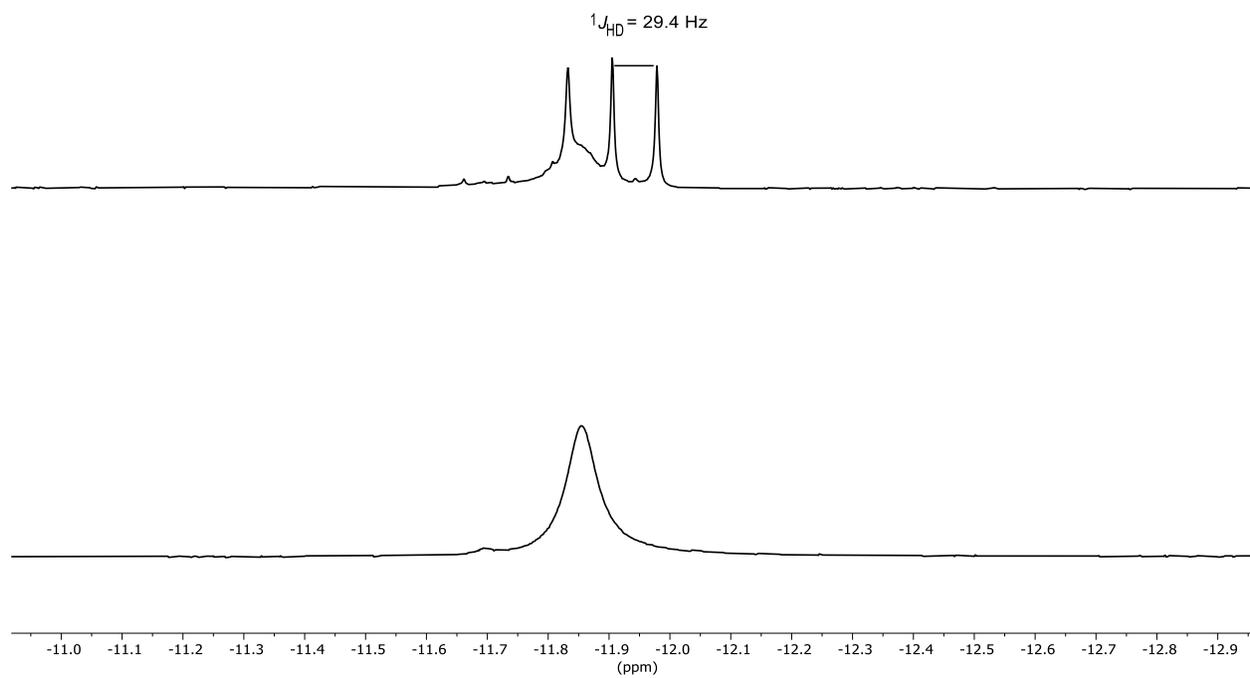
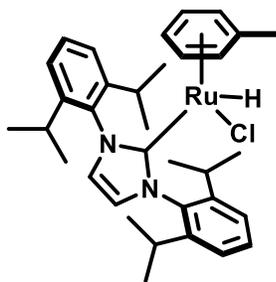


Figure S23. ^1H NMR spectrum in CD_2Cl_2 of $279\text{-[D}_2\text{]}$ (top) and 279 (bottom).

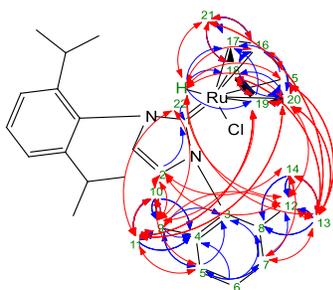
Ruthenium-hydridochloro complex 276

In a flame-dried Schlenk tube under argon, [(IPr)(*p*-cymene)RuCl₂] (100 mg, 143 μ mol) was dissolved in toluene (15 mL). The Schlenk tube was closed with a septum and a hydrogen-filled balloon was connected to a needle which was pierced through the septum. The Schlenk tube was flushed with hydrogen for 2 min through an outlet cannula (the cannula did not reach into the solution to ensure that only the head space of the tube was flushed). The mixture was heated to 90 °C for 1 h under a hydrogen atmosphere. After this time, the red solution was evaporated *in vacuo*. The remaining material was suspended in pentane and filtered with a filter canula into another Schlenk flask. The filtrate was concentrated which provided the title compound (34 mg, 42%) as a red crystalline solid. Red crystals suitable for X-ray diffraction were grown by slow cooling of a saturated pentane solution at -20 °C.

¹H NMR (600 MHz, Toluene-[D₈]) δ 7.29 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.14 (dd, J = 7.7, 1.5 Hz, 2H), 6.61 (s, 2H), 4.83 (t, J = 5.5 Hz, 1H), 4.64 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 4.35 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 4.15 (t, J = 5.5 Hz, 1H), 3.63 (td, J = 5.1, 0.8 Hz, 1H), 3.34 (hept, J = 7.0 Hz, 2H), 2.93 (hept, J = 7.0 Hz, 2H), 1.75 (s, 3H), 1.34 (d, J = 6.8 Hz, 7H), 1.33 (d, J = 6.7 Hz, 6H), 1.05 (d, J = 6.9 Hz, 6H), 0.98 (d, J = 6.9 Hz, 6H), -6.06 (s, 1H). ¹³C NMR (151 MHz, Toluene-[D₈]) δ 190.0, 146.8, 146.7, 139.0, 123.4, 123.3, 106.9, 93.4, 86.1, 82.6, 79.8, 66.7, 28.4, 28.1, 26.0, 25.5, 22.8, 22.0, 18.6.

5.14 Hydride intermediates

NMR data supports the following structure:



All the observed NOE cross correlation peaks and multiple HMBC agree with the given structure. Remarkably, the hydride H22 shows HMBC to the tolyl ligand and C1 and NOE crosspeaks to the iPr groups. The ^{13}C shifts of the toluene are all below 100 ppm indicating their η^6 coordination to the Ru.

VT measurements show broadening if the iPr groups at lower temperature

The structure could be additionally confirmed in the solid state by X-Ray crystallography.

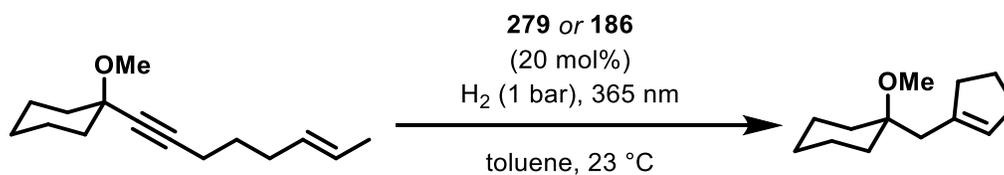
P-ID: ML00000
Measured on: 21/05/2020
CHIFFRE: BIU-BB-661-01
ELNA#: 13994
Client: Tobias Biberger
Group: Fürstner
Spectroscopist: Leutzsch
Analysed on: 03/06/2020
Analysed by: Leutzsch
Amount: 15.0 mg
Solvent: Tol
Reference: solvent
Temperature: 298 K
Spectrometer: av600neo
Probe: cryBBO
Experiments: 1H-zg30, 13C-zgpg30, [13C, 1H]-hsqcedetgpsisp2.4, [13C, 1H]-hmbcetgpl3nd, [13C, 1H]-hmbcetgpl3nd, [1H, 1H]-clipcosy, 1H-zg30, 1H-t1ir, [1H, 1H]-noesygpph, 1H-zg30

User Report
 BIU-BB-661-01

| Atom | δ (ppm) | J | COSY | HSQC | HMBC | NOESY | Atom | δ (ppm) | J | COSY | HSQC | HMBC | NOESY |
|------|----------------|--------------------|--------|------|-----------------|-----------------------|------|----------------|--------------------|--------|------|----------------|-------------------------------|
| 1 C | 190.07 | | | 1' | 2, 22 | | 13 C | 22.05 | | | 13 | 14 | |
| 2 C | 123.42 | | | 2 | 2 | | H3 | 1.33 | 6.70(12) | 12 | 13 | 8, 12, 14 | 7, 12, 14, 15, 18, 20, 21, 22 |
| H | 6.61 | | | 2 | 1, 2 | 9, 10, 12, 14 | 14 C | 25.35 | | | 14 | 13 | |
| 3 C | 139.02 | | | | 5, 7, 9 | | H3 | 0.98 | 7.00(12) | 12 | 14 | 8, 12, 13 | 2, 7, 12, 13, 14 |
| 4 C | 146.85 | | | | 6, 9, 10, 11 | | 15 C | 79.82 | | | 15 | 19, 20 | |
| 5 C | 123.68 | | | | 5 | 7, 9 | H | 4.83 | 5.50(16) | 16, 20 | 15 | 17, 19, 20 | 13, 16, 20, 22 |
| H | 7.14 | 1.50(7), 7.70(6) | 6, 7 | 5 | 3, 7, 9 | 10, 11 | 16 C | 82.61 | | | 16 | 18, 20, 21 | |
| 6 C | 129.35 | | | | 6 | | H | 4.35 | 5.50(15) | 15 | 16 | 18, 20, 21 | 15, 21, 22 |
| H | 7.29 | 7.70(5), 7.80(7) | 5, 7 | 6 | 4, 8 | | 17 C | 106.93 | | | | 15, 19, 21, 22 | |
| 7 C | 123.35 | | | | 7 | 5 | 18 C | 93.48 | | | | 16, 20, 21, 22 | |
| H | 7.21 | 1.50(5), 7.80(6) | 5, 6 | 7 | 3, 5, 12 | 13, 14 | H | 4.64 | 5.50(19) | 19 | 18 | 16, 19, 20 | 13, 19, 21 |
| 8 C | 146.77 | | | | 6, 13, 14 | | 19 C | 86.12 | | | | 15, 18, 20, 22 | |
| 9 C | 28.13 | | | | 9 | 5, 10, 11 | H | 4.15 | 5.50(18), 5.50(20) | 18, 20 | 19 | 15, 17, 20 | 9, 11, 18, 20 |
| H | 2.93 | 6.90(10), 6.80(11) | 10, 11 | 9 | 3, 4, 5, 10, 11 | 2, 10, 11, 12, 19, 22 | 20 C | 66.73 | | | | 15, 16, 18, 19 | |
| 10 C | 26.07 | | | | 10 | 9, 11 | H | 3.63 | 5.50(19) | 15, 19 | 20 | 15, 16, 18, 19 | 11, 12, 13, 15, 19, 22 |
| H3 | 1.05 | 6.90(9) | 9 | 10 | 4, 9, 11 | 2, 5, 9, 11 | 21 C | 18.66 | | | | 16 | |
| 11 C | 22.88 | | | | 11 | 9, 10 | H3 | 1.75 | | | 21 | 16, 17, 18 | 13, 16, 18, 22 |
| H3 | 1.34 | 6.80(9) | 9 | 11 | 4, 9, 10 | 5, 9, 10, 19, 20, 22 | 22 H | -6.06 | | | | 1, 17, 18, 19 | 9, 11, 12, 13, 15, 16, 20, 21 |
| 12 C | 28.43 | | | | 12 | 7, 13, 14 | | | | | | | |
| H | 3.34 | 7.00(14), 6.70(13) | 13, 14 | 12 | | 2, 9, 13, 14, 20, 22 | | | | | | | |

5.14 Hydride intermediates

The catalytic performance of **279** and **186** was evaluated by means of the standard hydrogenative metathesis reaction. Due to the dimeric nature of **279**, it was assumed that only one ruthenium atom is catalytically active.



A flame-dried quartz Schlenk tube was charged with **279** (77.6 mg, 0.05 mmol, 20 mol%) or **186** (69.6 mg, 0.1 mmol, 20 mol%), enyne **184** (110 mg, 0.5 mmol) and toluene (5 mL, 0.1 M). The Schlenk tube was closed with a septum and then transferred into the PhotoRedOxBox TC, cooled to approx. 23 °C. A hydrogen-filled balloon was connected to a needle which was pierced through the septum. The Schlenk tube was flushed with hydrogen for 2 min through an outlet cannula (the cannula did not reach into the solution to ensure that only the head space of the tube was flushed). A hydrogen-filled balloon was attached to the Schlenk tube to ensure constant hydrogen pressure throughout the reaction. The light source was switched on and samples were taken manually with oven-dried syringes every 2 mins, quenched by filtration over silica gel and then directly analyzed by GC-MS.

5.14 Hydride intermediates



Figure S24. Apparatus used for kinetic profiling.

$T_1(\text{min})$ measurements

The temperature dependent T_1 relaxation times of complex **279** were measured on four different instruments: a Bruker AvanceIII-300 MHz WB, a Bruker AvanceIIIHD-400 MHz, a Bruker AvanceIII-500 MHz and a Bruker AvanceNeo 600 MHz NMR spectrometer. Temperatures for the variable temperature (VT) experiments from -60 to RT (25°C) were calibrated with 4% MeOH in methanol- d_4 using the implemented “calctemp” function in Bruker Topspin 3.6.1 or Topspin 4.1.2 (AVneo).^[116] Temperatures above RT were calibrated with an 80% glycol in DMSO- d_6 .^[117]

The spin-lattice relaxation times (T_1) were determined with the inversion recovery sequence (bruker pulse program: t1ir) using 32 non-linear spaced inversion times ranging from 0.001 ms to approx. $5 * T_1$, which were adjusted individually to the different field strengths. The pulse offset during the measurement was set on-resonance on the hydride signal (~ -11 ppm). The obtained 2D datasets after acquisition were analyzed with the Bruker TOPSPIN T1T2 module by integrating the hydride signal and fitting it to the following equation:

$$I(\tau) = I_0 + P * e^{\left(\frac{-\tau}{T_1}\right)}$$

I_0 describes the magnetization at thermal equilibrium, t is the individual inversion time at each step in the 2D sequence, P is the polarization at $t=0$.

Morris developed equations that can be used to calculate an upper and lower limit of d_{HH} , depending on whether the H_2 ligand is spinning slower than the spectrometer frequency or faster than the spectrometer frequency.

$$d_{\text{HH}}^{\text{slow}} = 5.81 \sqrt[6]{\frac{T_1(\text{min})}{\nu}} \quad d_{\text{HH}}^{\text{fast}} = 4.61 \sqrt[6]{\frac{T_1(\text{min})}{\nu}} \quad \nu = \text{spectrometer frequency in MHz}$$

Application of the $T_1(\text{min})$ method to **279** finds a value of 11.773 ms (300 MHz). This value corresponds to a $d_{\text{HH}} = 0.85 - 1.06 \text{ \AA}$, depending on the rotational regime of the H_2 ligand. When the lower (0.85 \AA) and the upper (1.06 \AA) limit of d_{HH} are compared with the value obtained by the $^1J_{\text{HD}}$

method (0.94 Å) it can be deduced that the H₂ ligand is neither in the slow spinning nor in the fast spinning regime. More recently, Morris has put forward a criterion to classify a H₂ complex into the slow or fast spinning regime.

$$\frac{d_{HH}^{from J(HD)}}{581.5 \sqrt[6]{\frac{T_1(min)}{\nu}}} = 1.0 \text{ (if slow) or } 0.794 \text{ (if fast)}$$

Applying this equation to the obtained data of **279**, a value of 0.89 is obtained. According to Morris, d_{HH} of complexes that fall *between* the values of 1.0 and 0.794 can be easily calculated by taking the average of d_{HH}^{slow} and d_{HH}^{fast} . The average value of 0.96 Å is in excellent agreement with the value of 0.94 Å obtained by the $^1J_{HD}$ method. Examination of the $\ln(T_1)/T^{-1}$ plot provides further evidence for the proposed rotational regime of **279**: $\ln(T_1)/T^{-1}$ plots for slow or fast spinning H₂ complexes are usually V-shaped with a sharp minimum, however, the shown plot exhibits an unusually *broad* minimum. Complexes with such distorted $\ln(T_1)/T^{-1}$ plots are suggestive of H₂ ligands that have a frequency of motion near the ¹H Larmor frequency and hence d_{HH} is between the values calculated from the $T_1(min)$ value for fast spinning and slow spinning extremes.

Raw data:

MHz between 100 K and room temperature remained unfruitful. In fact, even under MAS conditions (10 kHz) we were not able to detect a signal of the H₂ ligand, owing to the broad lines of the proton signals in the solid state.

DFT Calculations

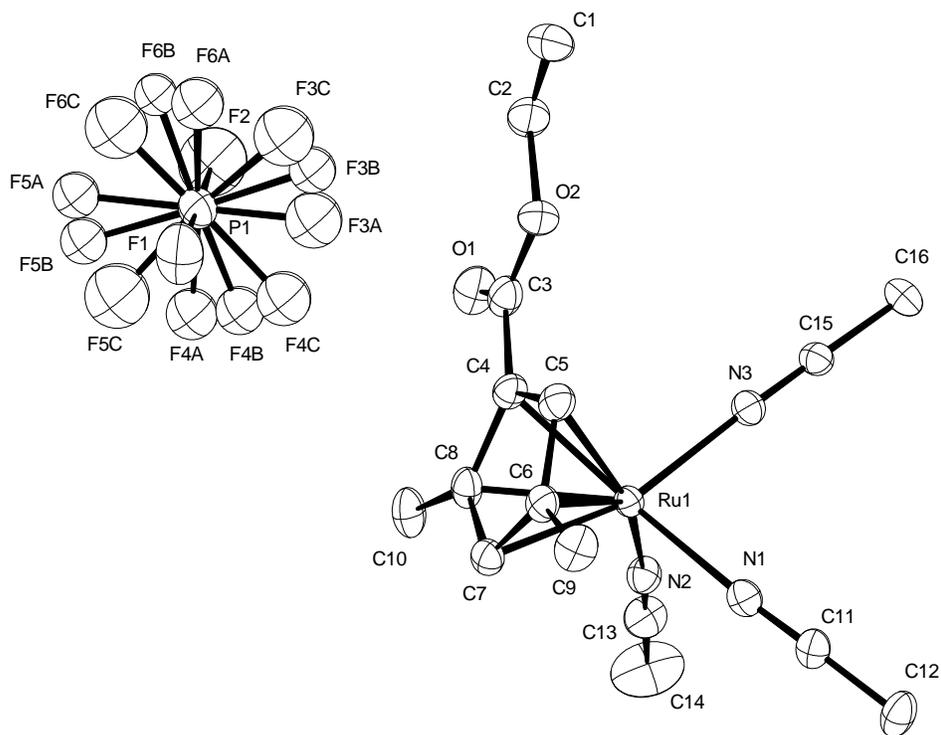
The geometry of complex **279** was optimized with the Gaussian 09 program, using the PBE0 functional. Ru was represented by the quasi-relativistic effective core from the Stuttgart group and the associated basis sets. The remaining atoms (H, C, N, and Cl) were represented by a double- ζ Def2-SVP basis set. A pruned (99,590) grid was used for the geometry optimization.

The SCF density was calculated with ADF 2014, using the PBE0 functional and a Slater-type basis set of double- ζ quality (DZ). The density was visualized with the ADFView program.

6. Appendix

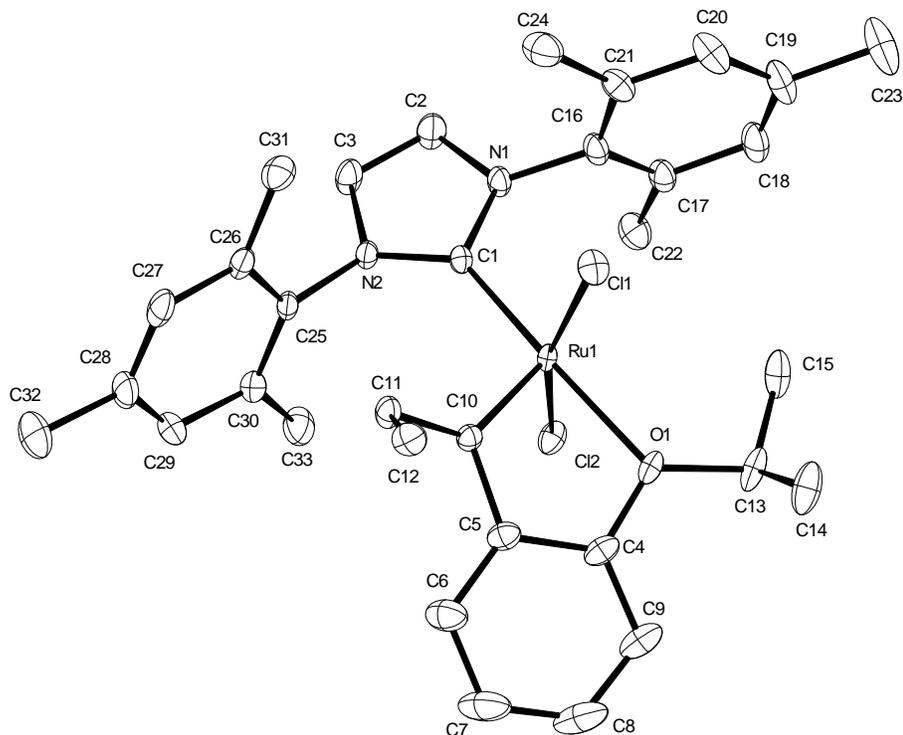
6.1 Crystallographic data

[Cp^TRu(MeCN)₃]PF₆ 85



| | | |
|----------------------|---|----------|
| Identification code | 11786 | |
| Empirical formula | C ₁₆ H ₂₂ F ₆ N ₃ O ₂ P Ru | |
| Color | yellow | |
| Formula weight | 534.40 g · mol ⁻¹ | |
| Temperature | 100(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | ORTHORHOMBIC | |
| Space group | P2₁2₁2₁, (no. 19) | |
| Unit cell dimensions | a = 11.1167(11) Å | α = 90°. |
| | b = 12.537(2) Å | β = 90°. |
| | 202 | |

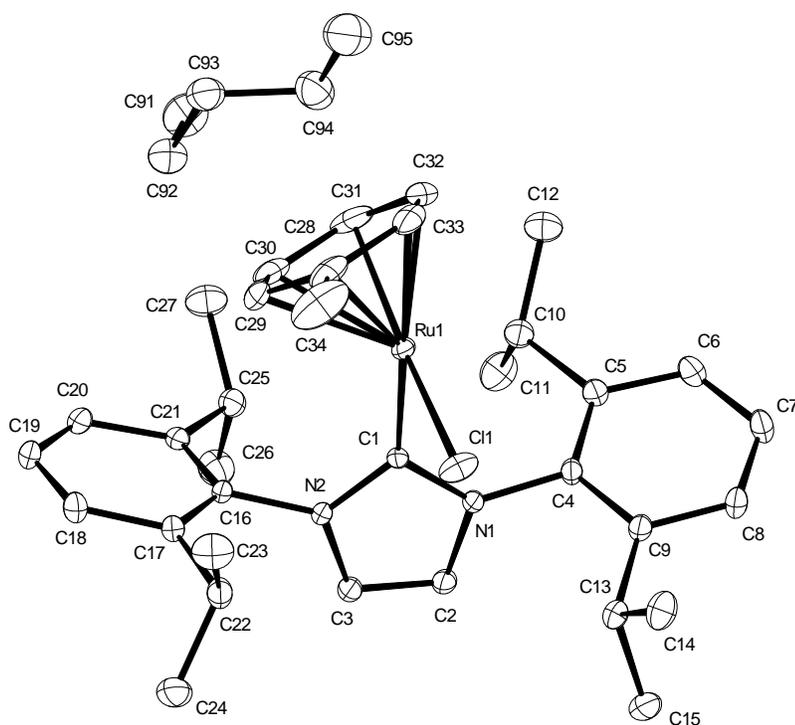
| | | |
|---|--|-----------------------|
| | $c = 15.2127(15) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | $2120.2(5) \text{ \AA}^3$ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | $1.674 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | |
| Absorption coefficient | 0.883 mm^{-1} | |
| F(000) | 1072 e | |
| Crystal size | $0.15 \times 0.10 \times 0.06 \text{ mm}^3$ | |
| θ range for data collection | 3.133 to 33.016° . | |
| Index ranges | $-17 \leq h \leq 17$, $-19 \leq k \leq 19$, $-23 \leq l \leq 23$ | |
| Reflections collected | 46430 | |
| Independent reflections | 7985 [$R_{\text{int}} = 0.0693$] | |
| Reflections with $I > 2\sigma(I)$ | 7549 | |
| Completeness to $\theta = 25.242^\circ$ | 99.7 % | |
| Absorption correction | Gaussian | |
| Max. and min. transmission | 1.00 and 0.72 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 | |
| Data / restraints / parameters | 7985 / 0 / 280 | |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.070 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0415$ | $wR^2 = 0.1059$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0450$ | $wR^2 = 0.1088$ |
| Absolute structure parameter | $0.036(16)$ | |
| Largest diff. peak and hole | 1.1 and $-1.9 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ | |

Rutheniumcarbenkomplex **237**

| | |
|----------------------|--|
| Identification code | 12981 |
| Empirical formula | $C_{33}H_{40}Cl_2N_2O Ru$ |
| Color | green |
| Formula weight | $652.64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| Temperature | 100(2) K |
| Wavelength | 0.71073 \AA |
| Crystal system | TRICLINIC |
| Space group | P1, (no. 2) |
| Unit cell dimensions | $a = 8.5880(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 99.455(2)^\circ$ $b = 11.2933(6) \text{ \AA}$ $\beta = 92.749(2)^\circ$ |

| | | |
|---|--|-------------------------------|
| | $c = 17.1714(9) \text{ \AA}$ | $\gamma = 107.076(2)^\circ$. |
| Volume | $1562.16(15) \text{ \AA}^3$ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | $1.387 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | |
| Absorption coefficient | 0.701 mm^{-1} | |
| F(000) | 676 e | |
| Crystal size | $0.127 \times 0.067 \times 0.013 \text{ mm}^3$ | |
| θ range for data collection | 1.208 to 33.141° . | |
| Index ranges | $-13 \leq h \leq 12$, $-17 \leq k \leq 17$, $-26 \leq l \leq 26$ | |
| Reflections collected | 67324 | |
| Independent reflections | 11891 [$R_{\text{int}} = 0.0411$] | |
| Reflections with $I > 2\sigma(I)$ | 10420 | |
| Completeness to $\theta = 25.242^\circ$ | 100.0 % | |
| Absorption correction | Gaussian | |
| Max. and min. transmission | 0.99 and 0.95 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 | |
| Data / restraints / parameters | 11891 / 0 / 361 | |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.046 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0316$ | $wR^2 = 0.0702$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0400$ | $wR^2 = 0.0734$ |
| Largest diff. peak and hole | 1.5 and $-0.7 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ | |

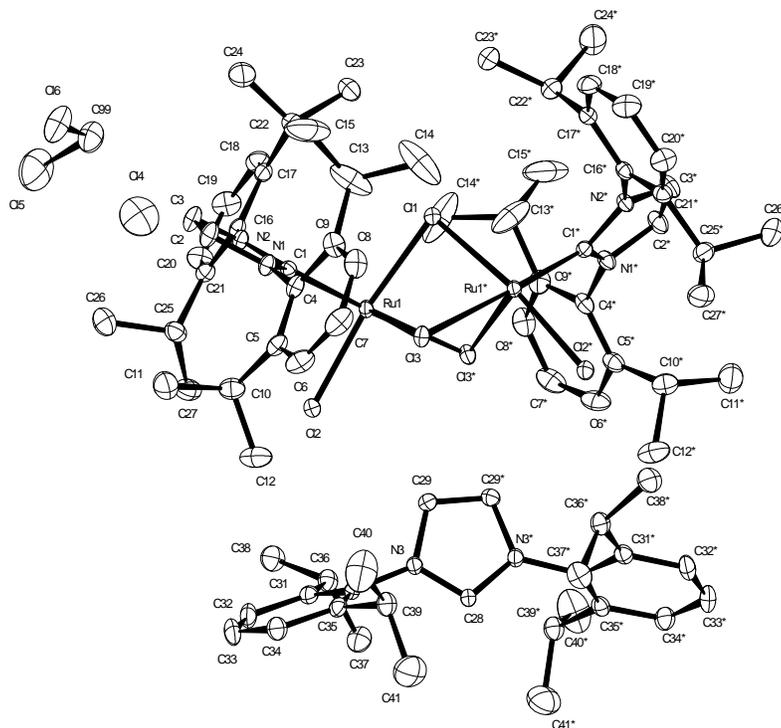
Rutheniumhydridkomplex 276



| | |
|----------------------|---|
| Identification code | 13101 |
| Empirical formula | $C_{39}H_{57}ClN_2Ru$ |
| Color | yellow |
| Formula weight | $690.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Temperature | 100(2) K |
| Wavelength | 0.71073 \AA |
| Crystal system | MONOCLINIC |
| Space group | $P2_1/n$, (no. 14) |
| Unit cell dimensions | $a = 13.1675(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 12.1818(8) \text{ \AA}$ $\beta = 100.054(3)^\circ$. |

| | | |
|---|--|-----------------------|
| | $c = 22.5540(15) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | $3562.2(4) \text{ \AA}^3$ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | $1.287 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | |
| Absorption coefficient | 0.544 mm^{-1} | |
| F(000) | 1464 e | |
| Crystal size | $0.100 \times 0.048 \times 0.042 \text{ mm}^3$ | |
| θ range for data collection | 1.675 to 31.744° . | |
| Index ranges | $-19 \leq h \leq 19$, $-17 \leq k \leq 17$, $-33 \leq l \leq 32$ | |
| Reflections collected | 117341 | |
| Independent reflections | 11966 [$R_{\text{int}} = 0.0357$] | |
| Reflections with $I > 2\sigma(I)$ | 10447 | |
| Completeness to $\theta = 25.242^\circ$ | 100.0 % | |
| Absorption correction | Gaussian | |
| Max. and min. transmission | 0.99 and 0.96 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 | |
| Data / restraints / parameters | 11966 / 0 / 403 | |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.119 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0330$ | $wR^2 = 0.0708$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0415$ | $wR^2 = 0.0736$ |
| Largest diff. peak and hole | 0.8 and $-0.7 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ | |

Rutheniumhydridkomplex 279



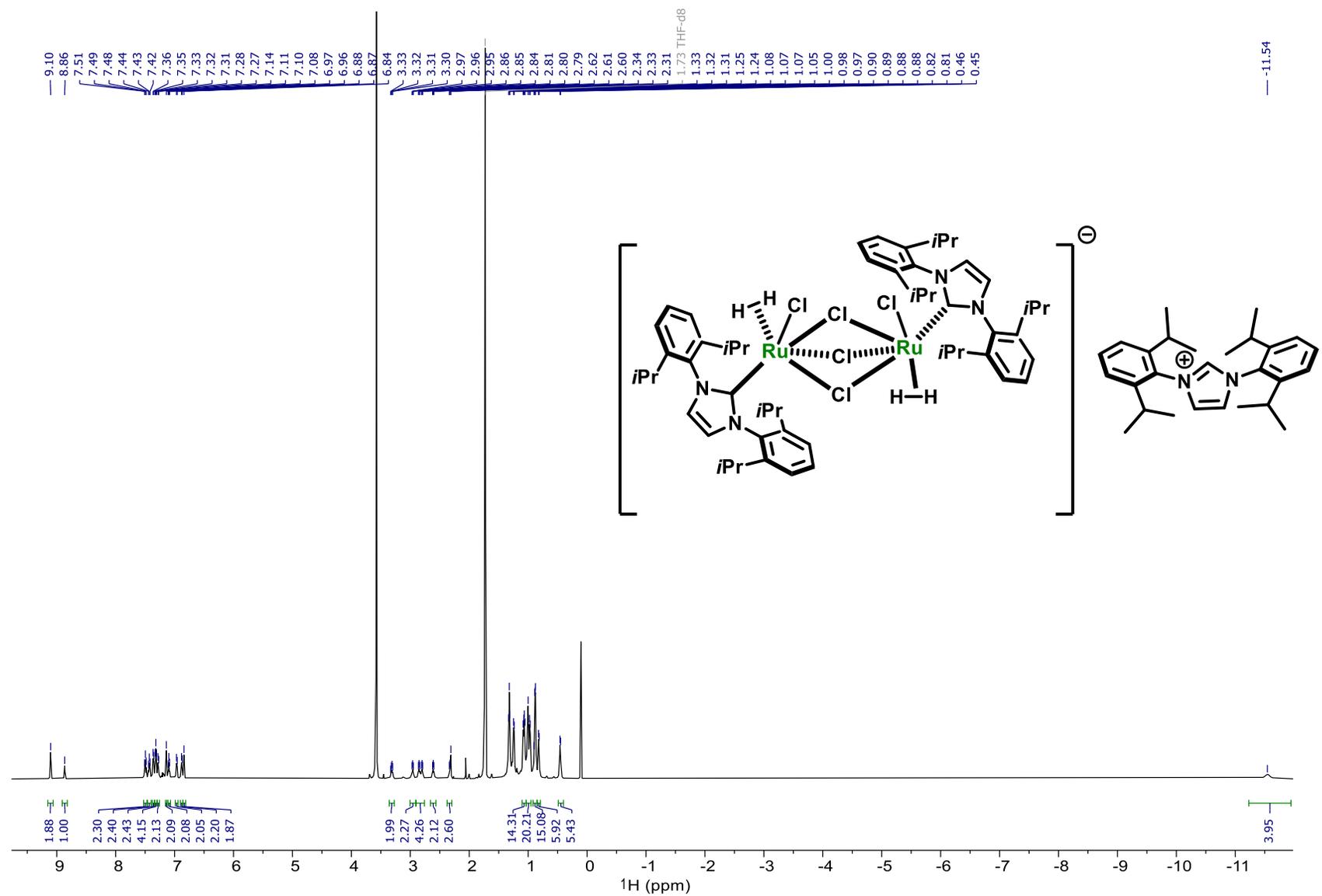
| | | |
|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| Identification code | 13206 | |
| Empirical formula | $C_{83} H_{113} Cl_{11} N_6 Ru_2$ | |
| Color | orange | |
| Formula weight | 1786.88 $g \cdot mol^{-1}$ | |
| Temperature | 100(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | MONOCLINIC | |
| Space group | C2/c, (no. 15) | |
| Unit cell dimensions | $a = 22.8887(10)$ Å | $\alpha = 90^\circ$. |
| | $b = 15.1400(6)$ Å | $\beta = 94.106(2)^\circ$. |

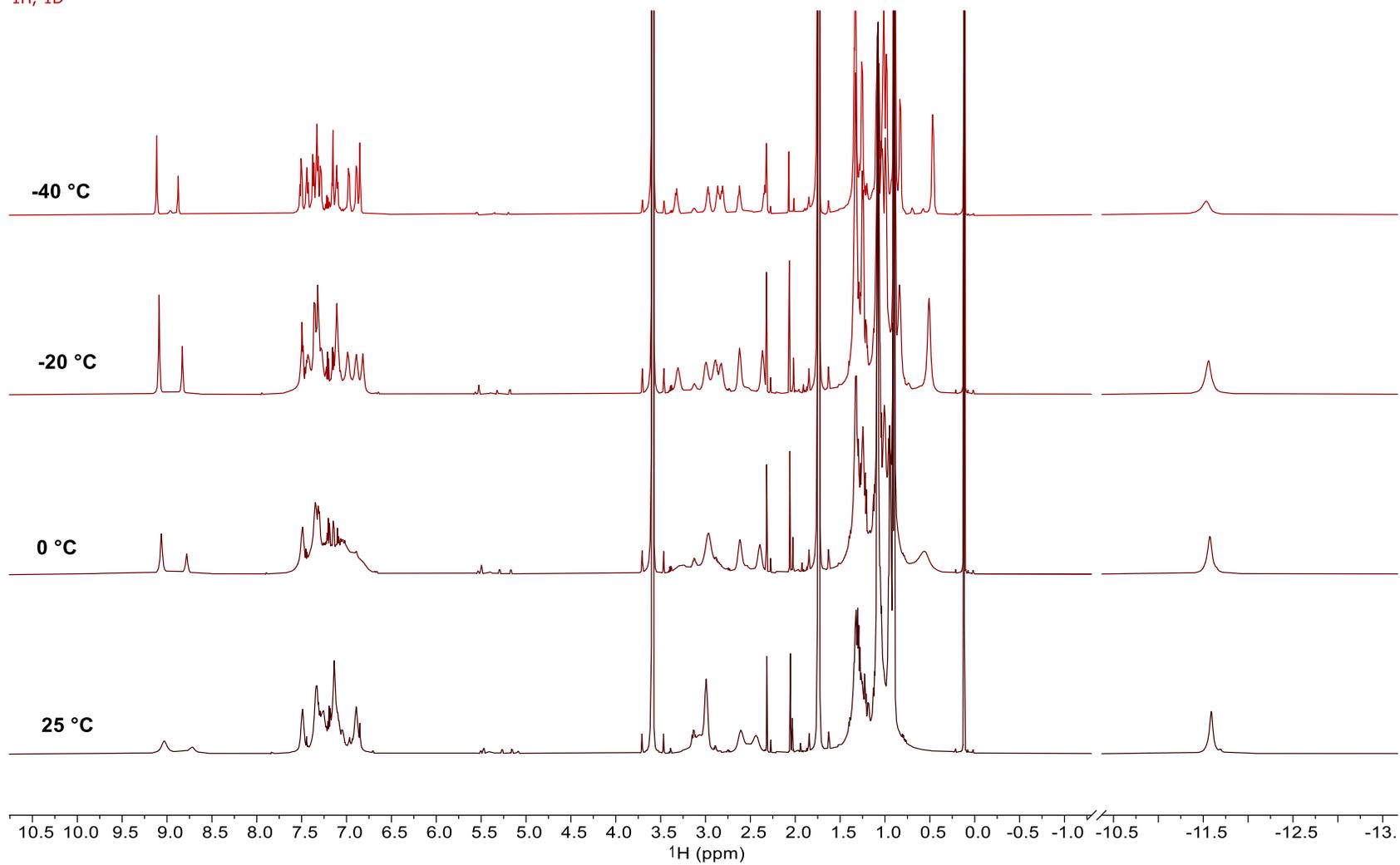
| | | |
|---|--|-----------------------|
| | $c = 27.8398(12) \text{ \AA}$ | $\gamma = 90^\circ$. |
| Volume | $9622.7(7) \text{ \AA}^3$ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | $1.233 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | |
| Absorption coefficient | 0.660 mm^{-1} | |
| F(000) | 3712 e | |
| Crystal size | $0.037 \times 0.032 \times 0.011 \text{ mm}^3$ | |
| θ range for data collection | 1.467 to 27.499° . | |
| Index ranges | $-29 \leq h \leq 29$, $-19 \leq k \leq 19$, $-36 \leq l \leq 36$ | |
| Reflections collected | 133562 | |
| Independent reflections | 11061 [$R_{\text{int}} = 0.0527$] | |
| Reflections with $I > 2\sigma(I)$ | 9376 | |
| Completeness to $\theta = 25.242^\circ$ | 99.9 % | |
| Absorption correction | Gaussian | |
| Max. and min. transmission | 0.99 and 0.97 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 | |
| Data / restraints / parameters | 11061 / 0 / 473 | |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.061 | |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0418$ | $wR^2 = 0.1052$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0511$ | $wR^2 = 0.1110$ |
| Remarks | Large solvent accessible void was ‘masked’ | |
| Largest diff. peak and hole | 2.298 and $-0.982 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ | |

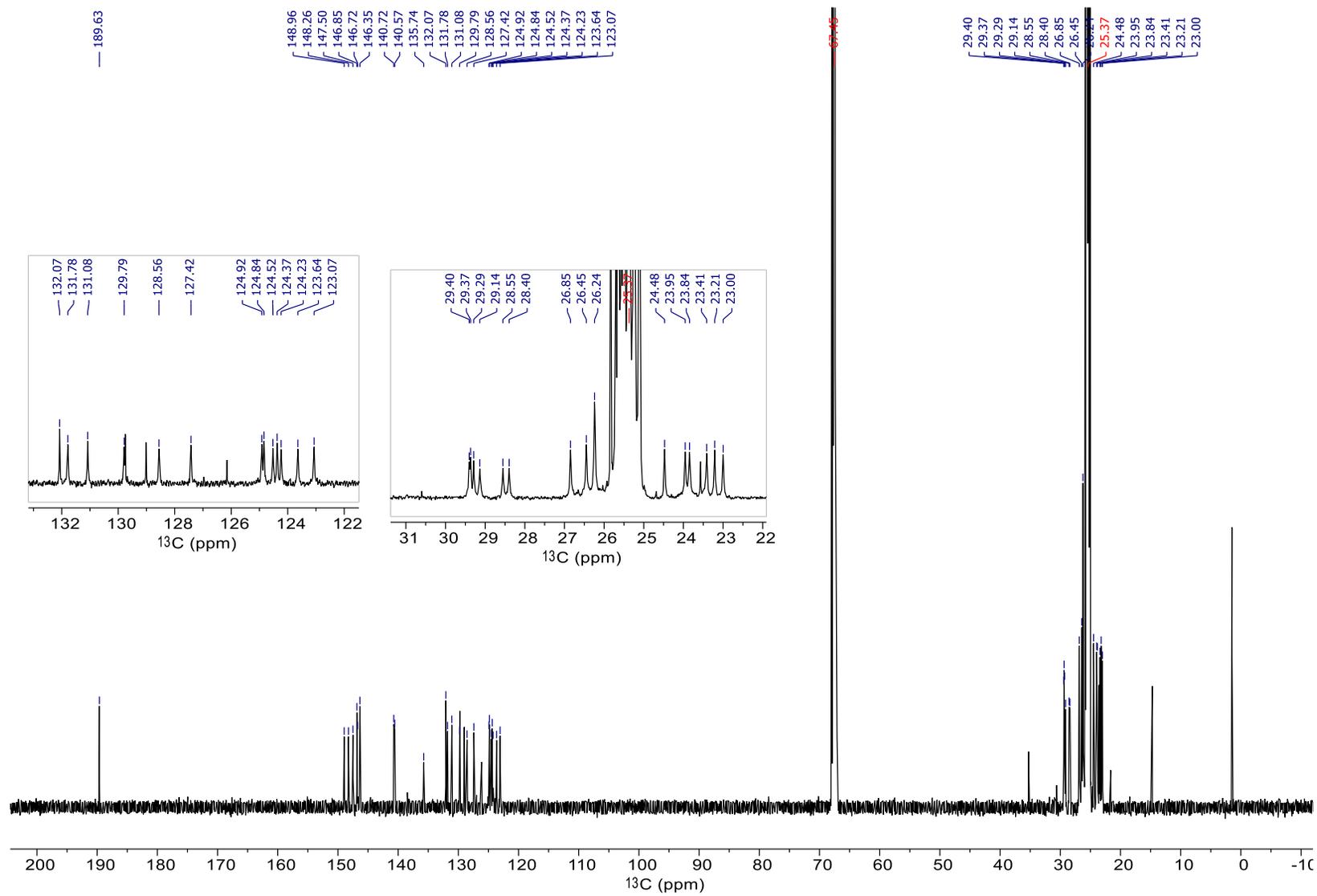
6.2 Selected NMR spectra

Appendix

^1H NMR of 279, 600 MHz, THF- $[\text{D}_8]$, $-40\text{ }^\circ\text{C}$

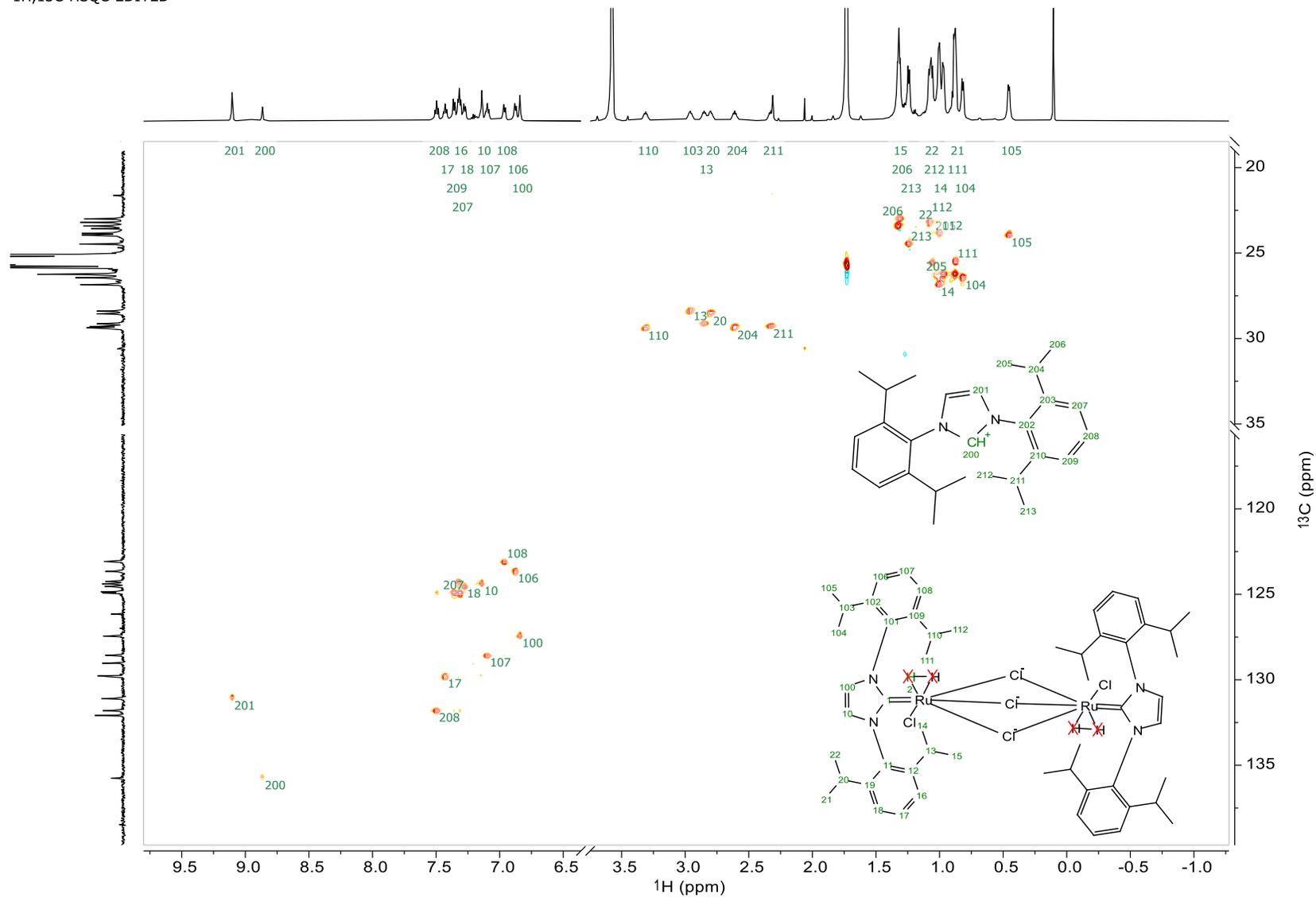


^1H NMR spectra measured at different temperatures ^1H , -1D

^{13}C NMR of 279, 151 MHz, THF- $[\text{D}_8]$, -40°C 

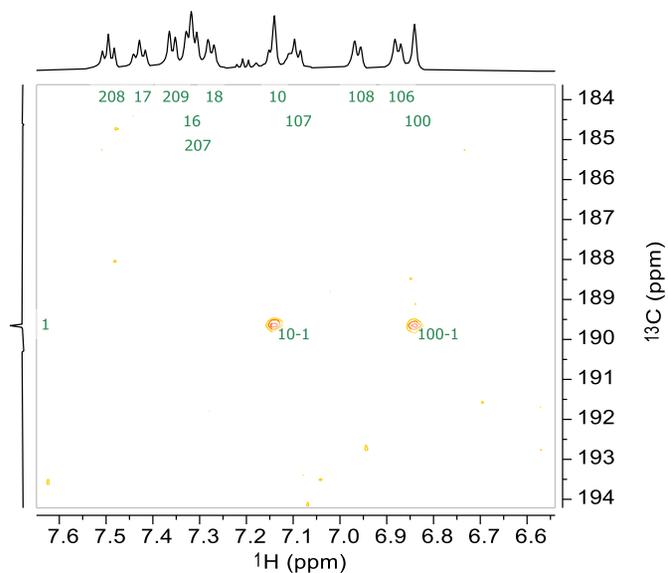
Appendix

¹H,¹³C-HSQC-EDITED

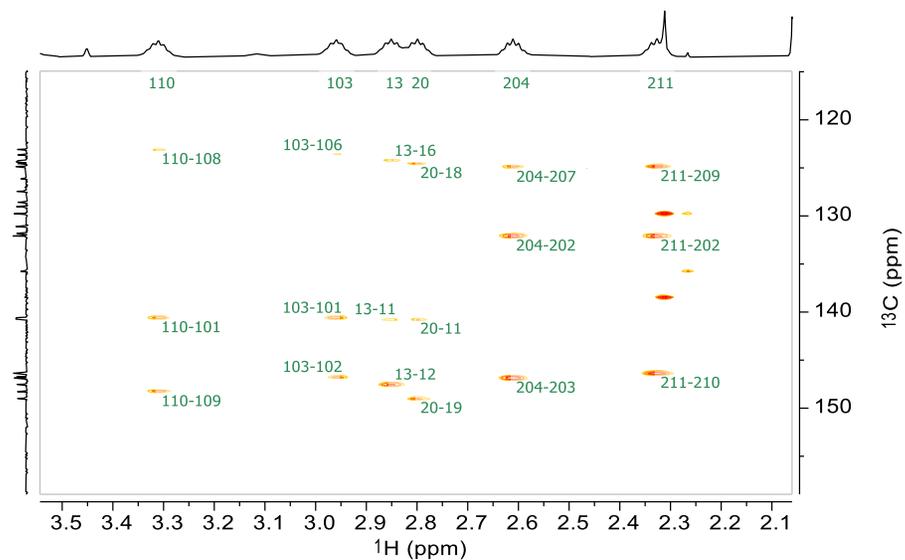


Appendix

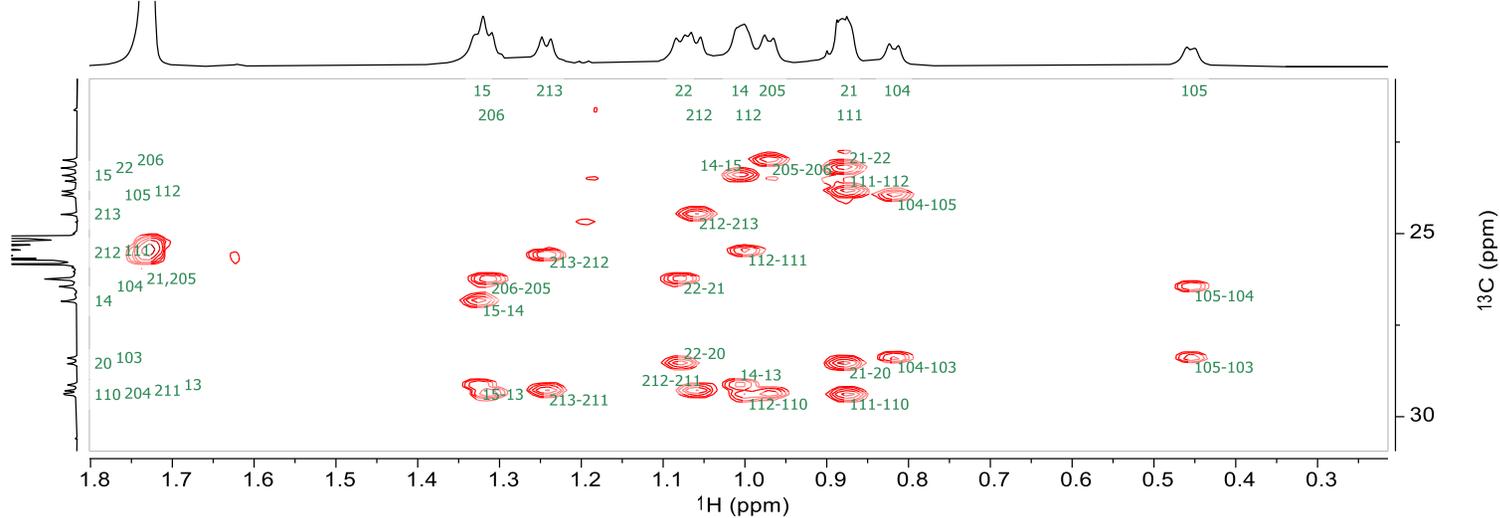
¹H,¹³C-HMBC



¹H,¹³C-HMBC

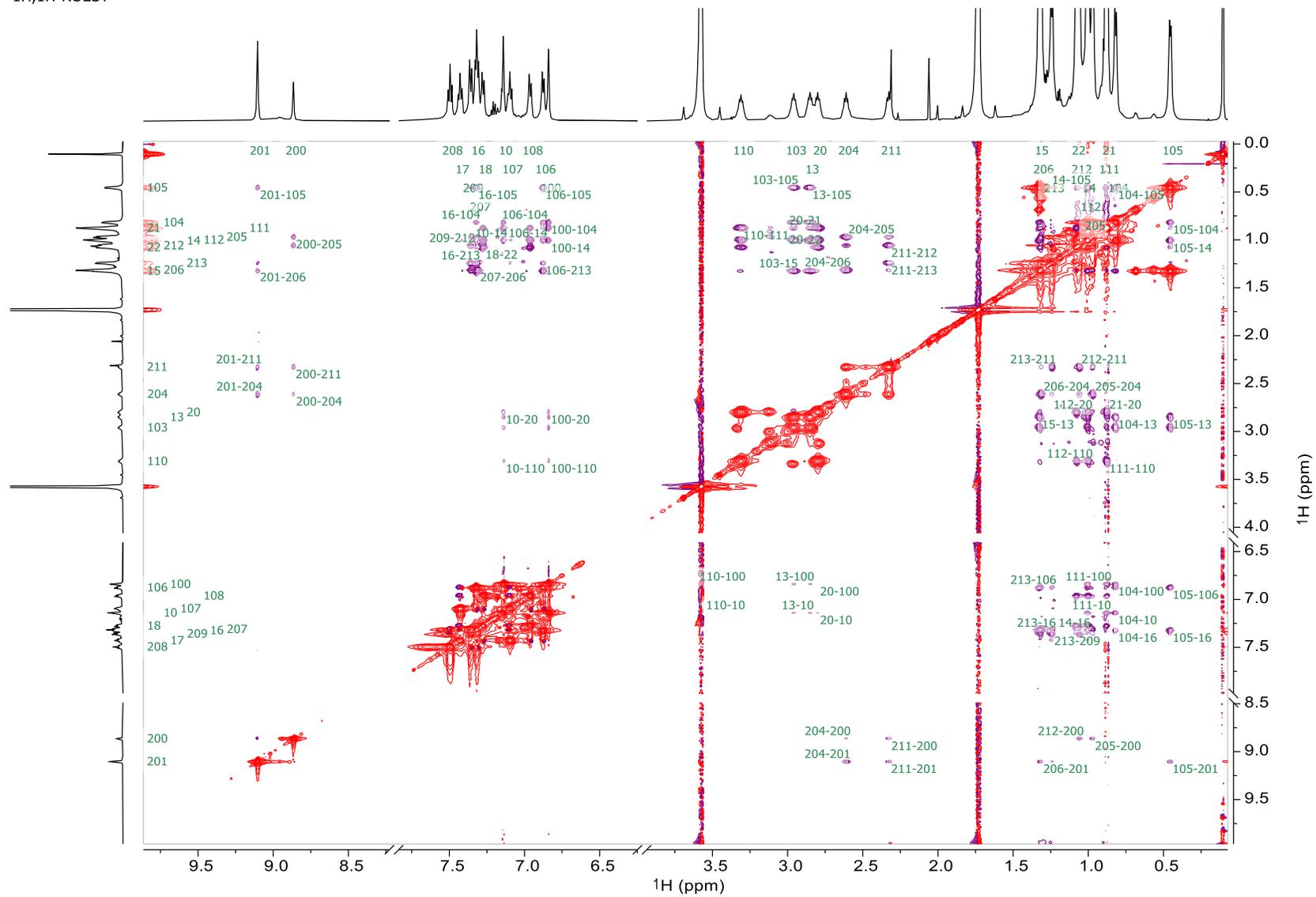


¹H,¹³C-HMBC

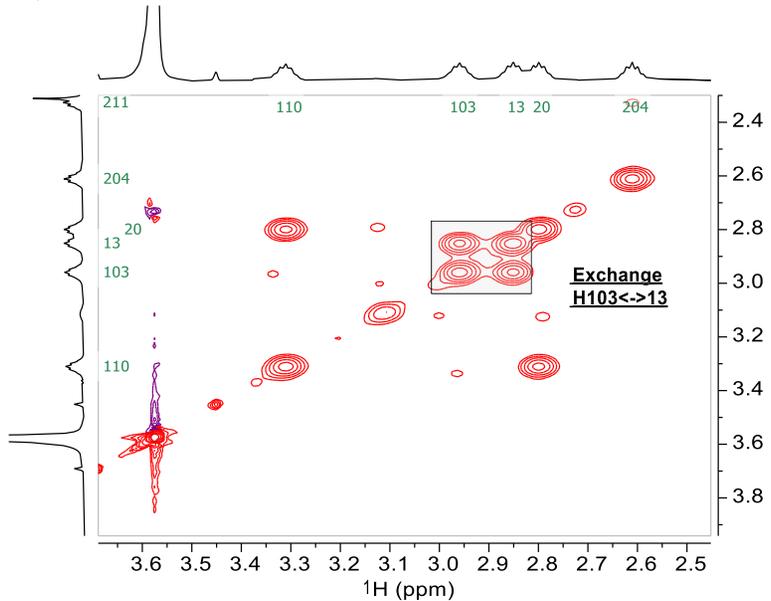


Appendix

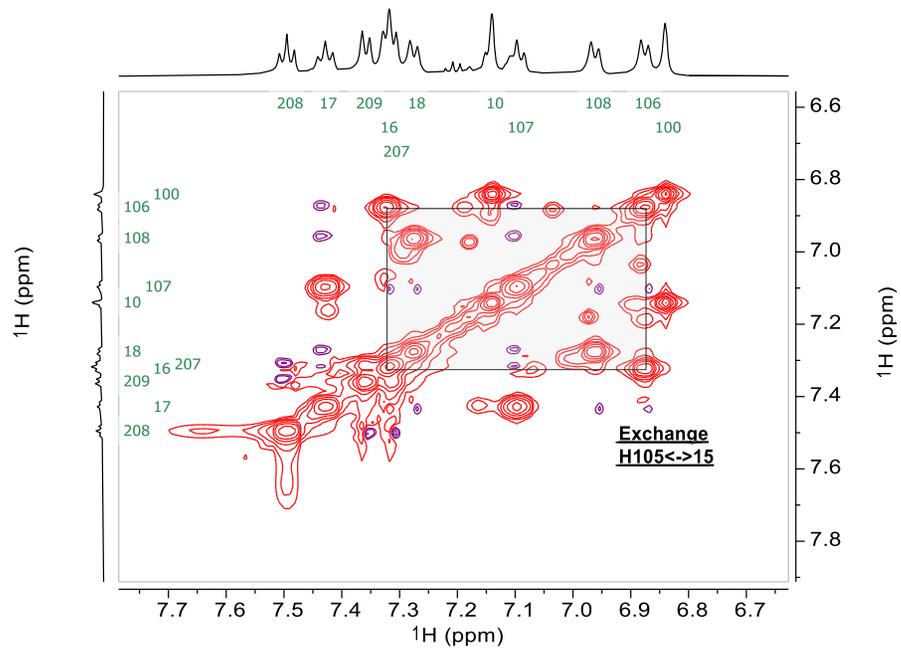
$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -ROESY



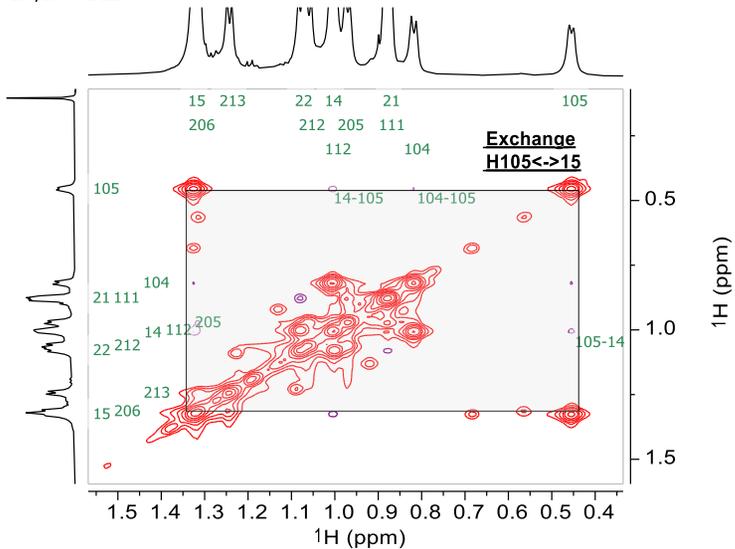
¹H,¹H-ROESY



¹H,¹H-ROESY

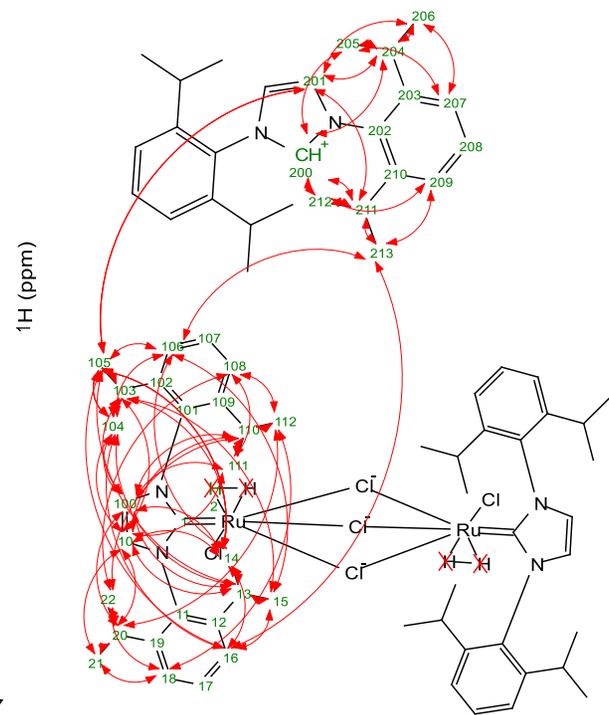
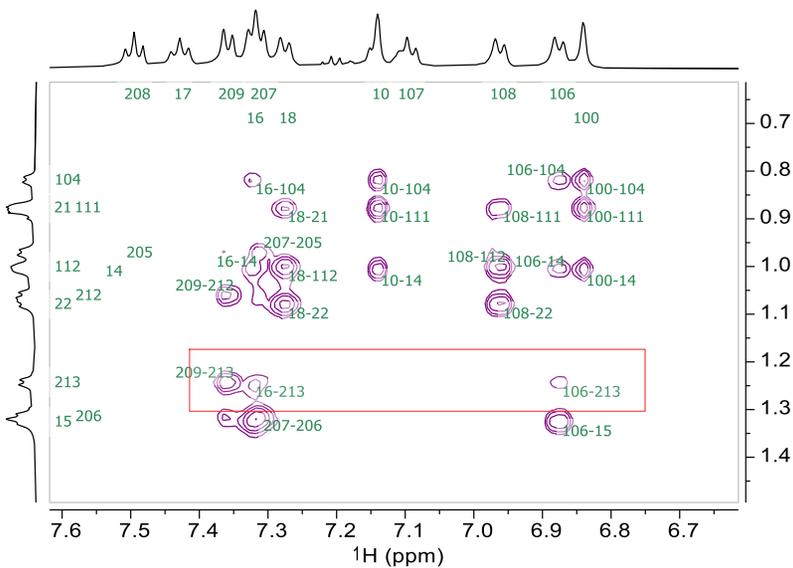
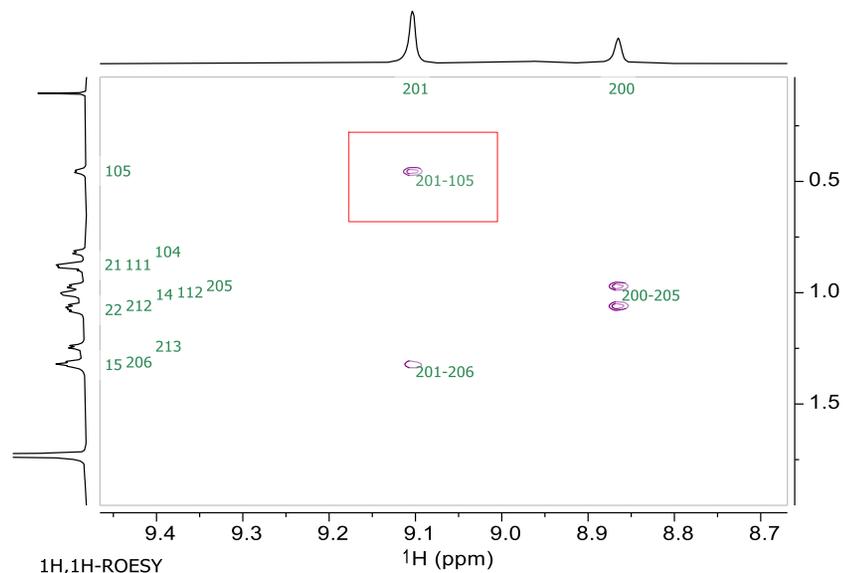


¹H,¹H-ROESY



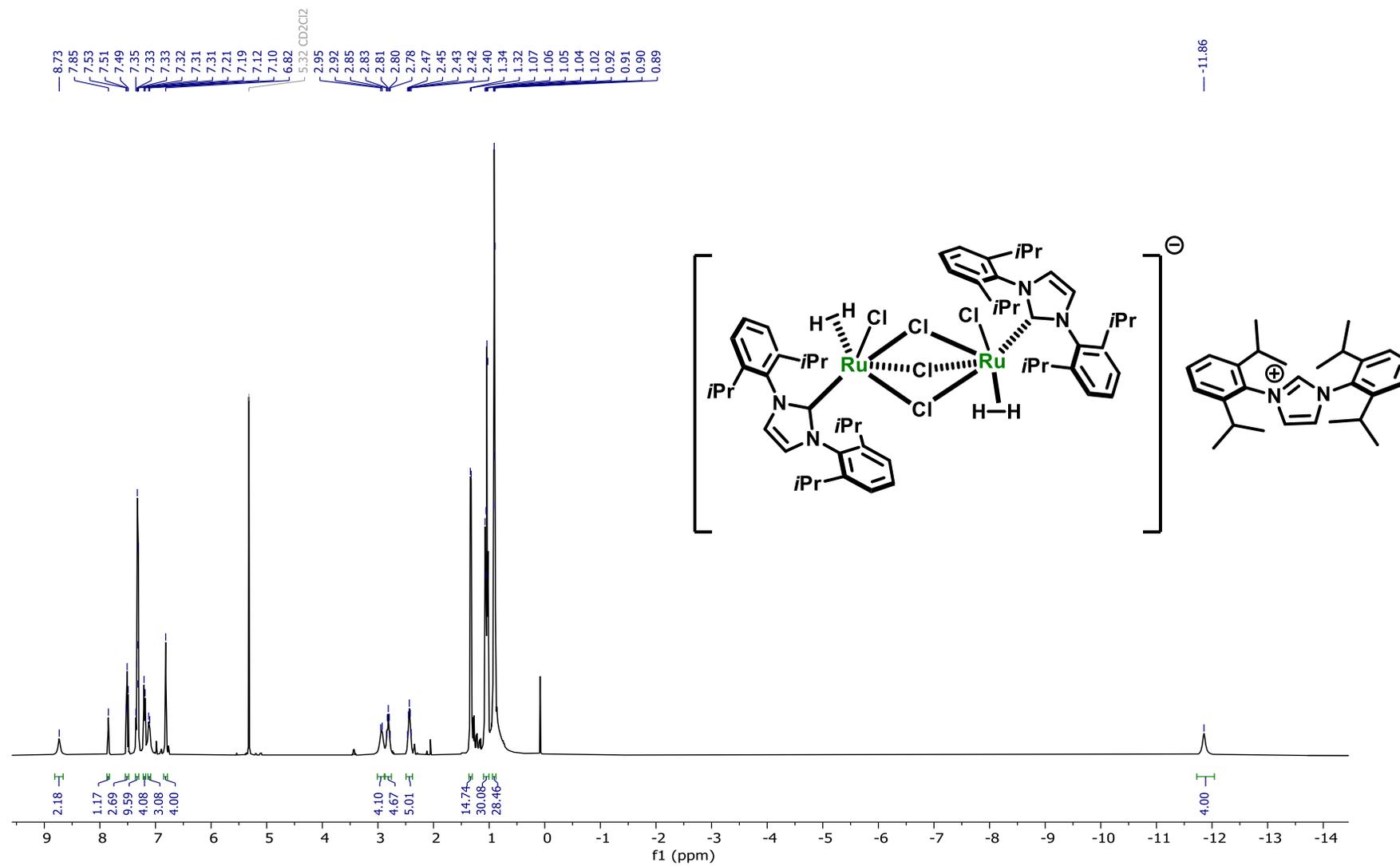
Regions showing EXSY peaks (red cross peaks)

¹H,¹H-ROESY



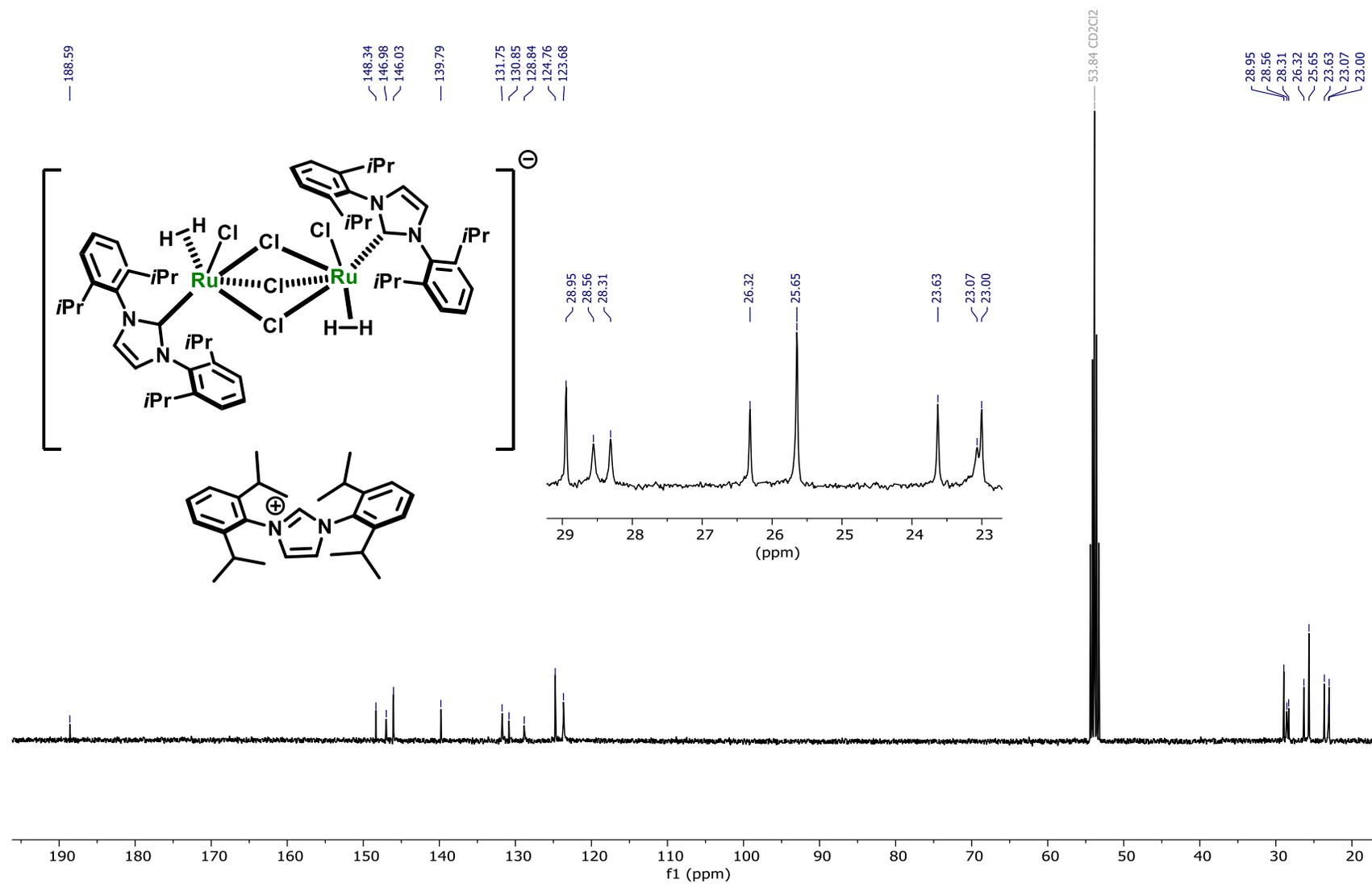
NOEs between the cation and anion are indicating their close spatial proximity

^1H NMR of 279, 400 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C



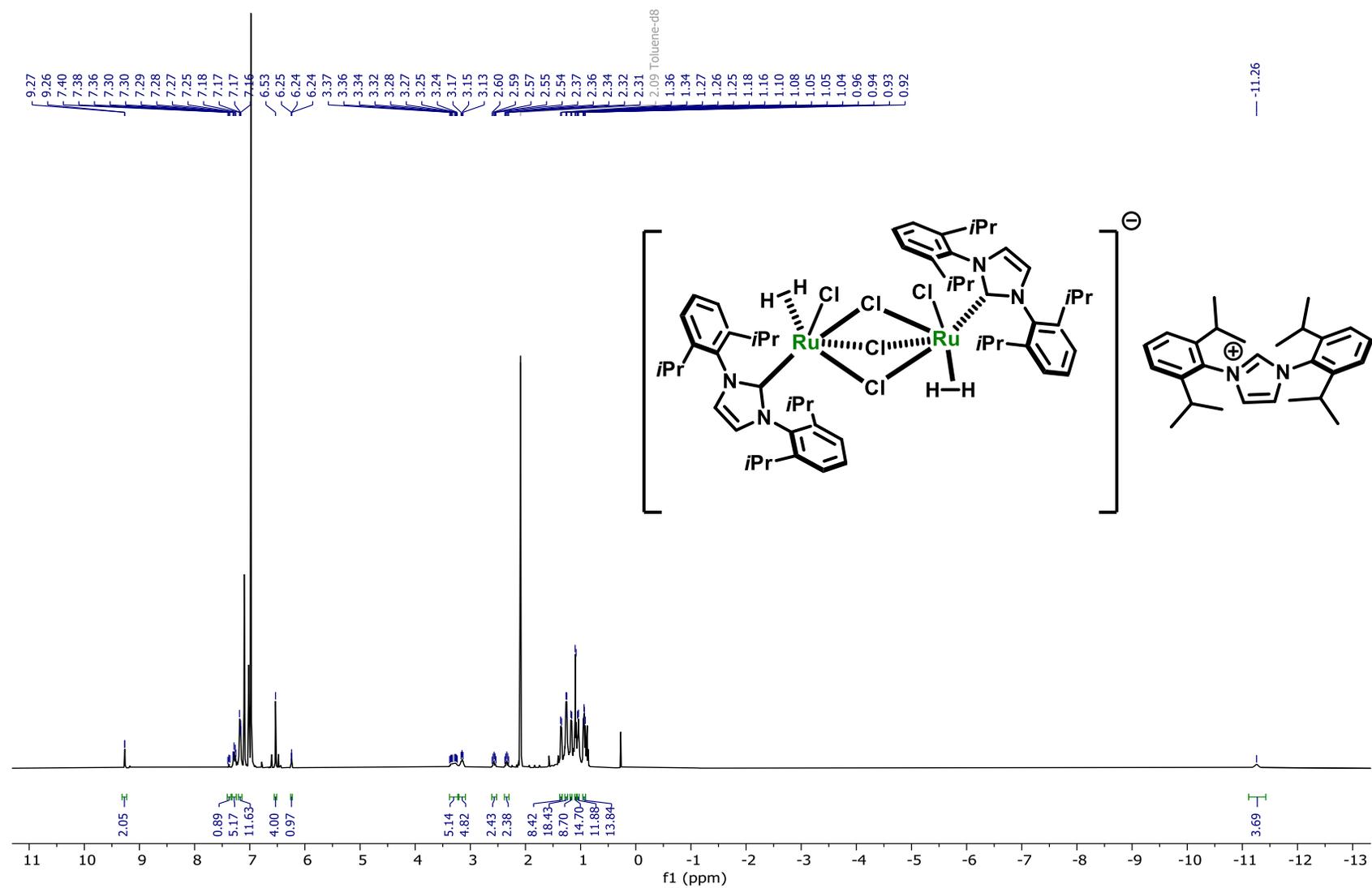
Appendix

^{13}C NMR of 279, 101 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C

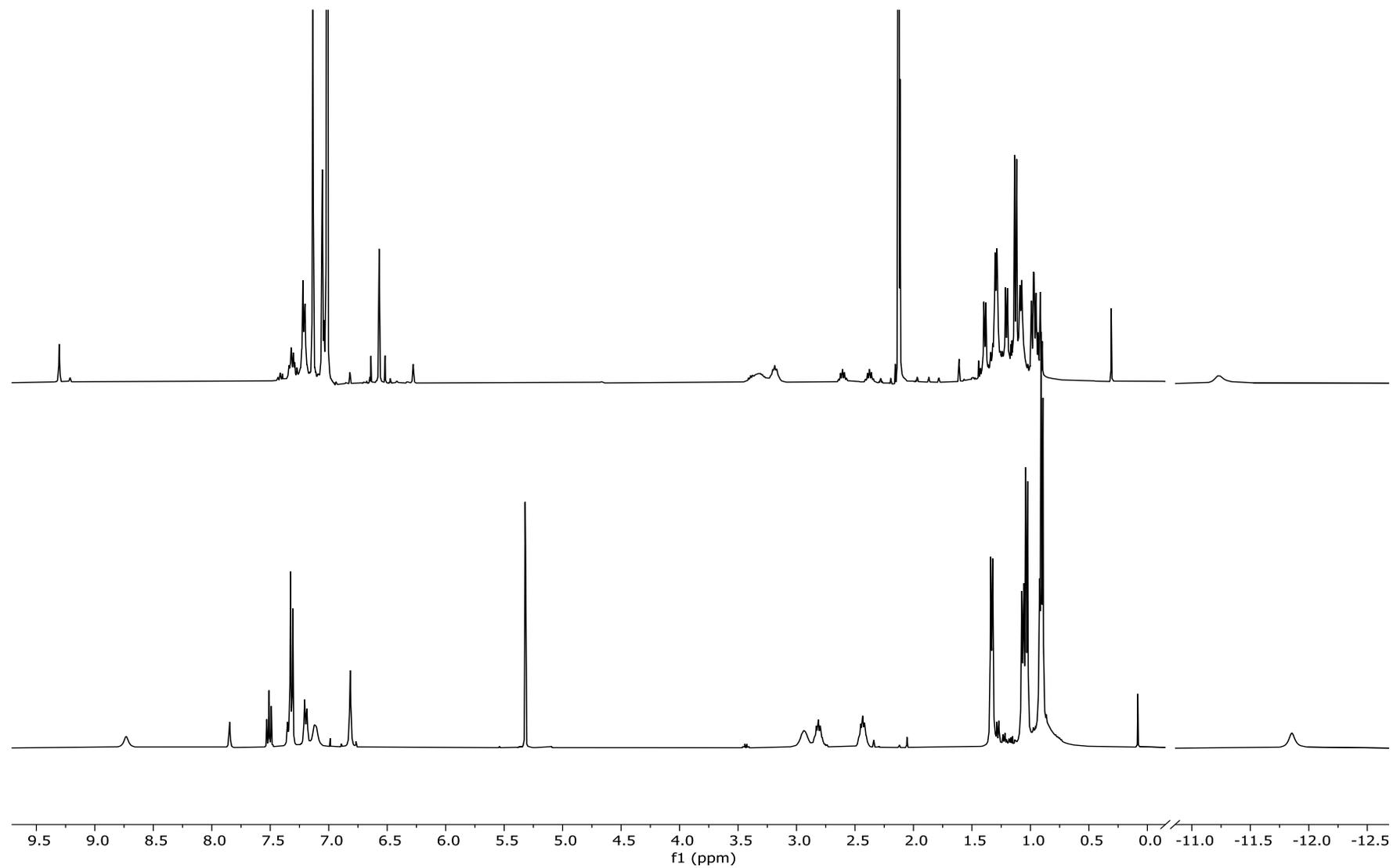


Appendix

^1H NMR of 279, 400 MHz, toluene- $[\text{D}_8]$, 23 °C

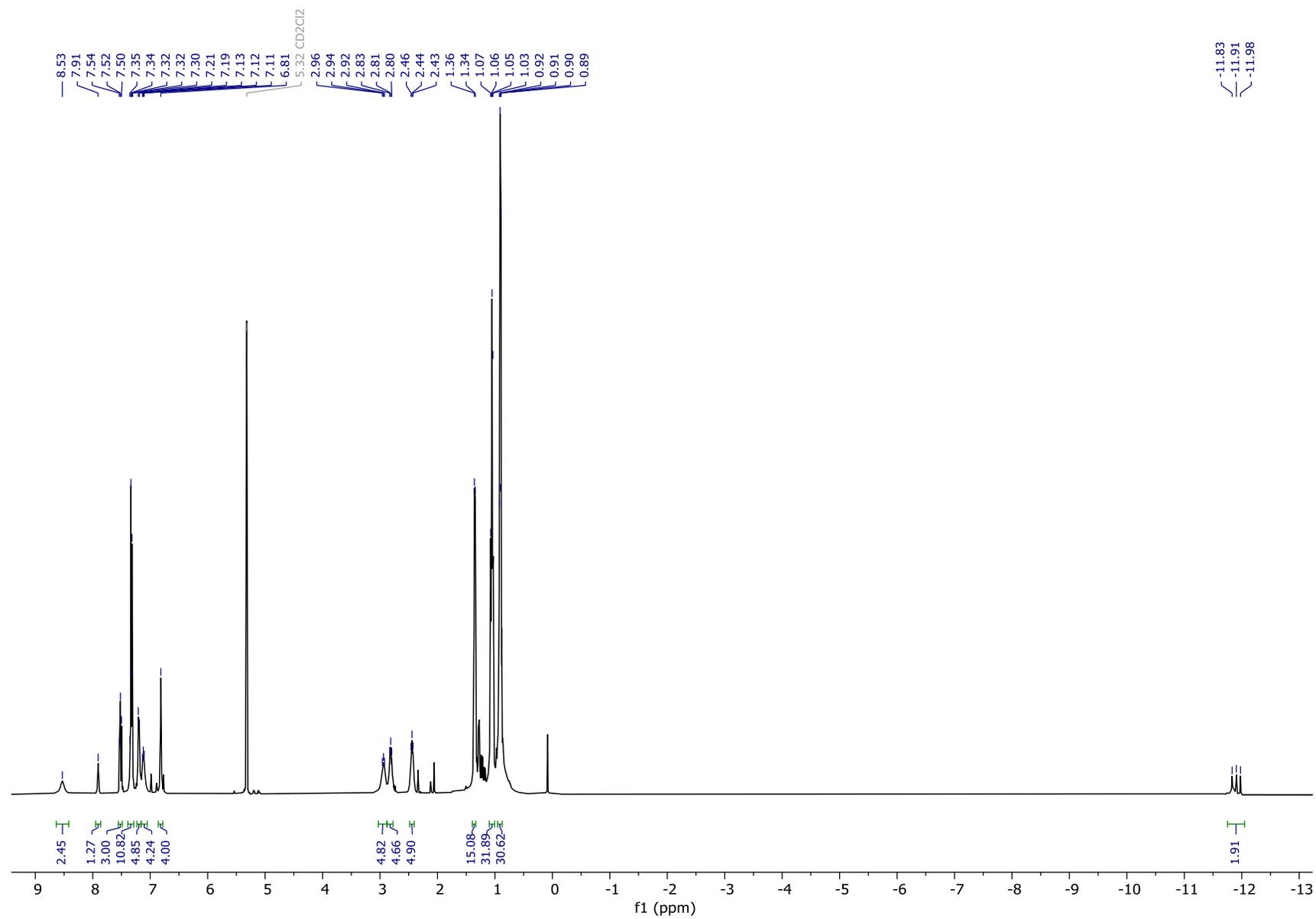


Stacked ^1H NMR spectra of 279, top (toluene- $[\text{D}_8]$), bottom (CD_2Cl_2)



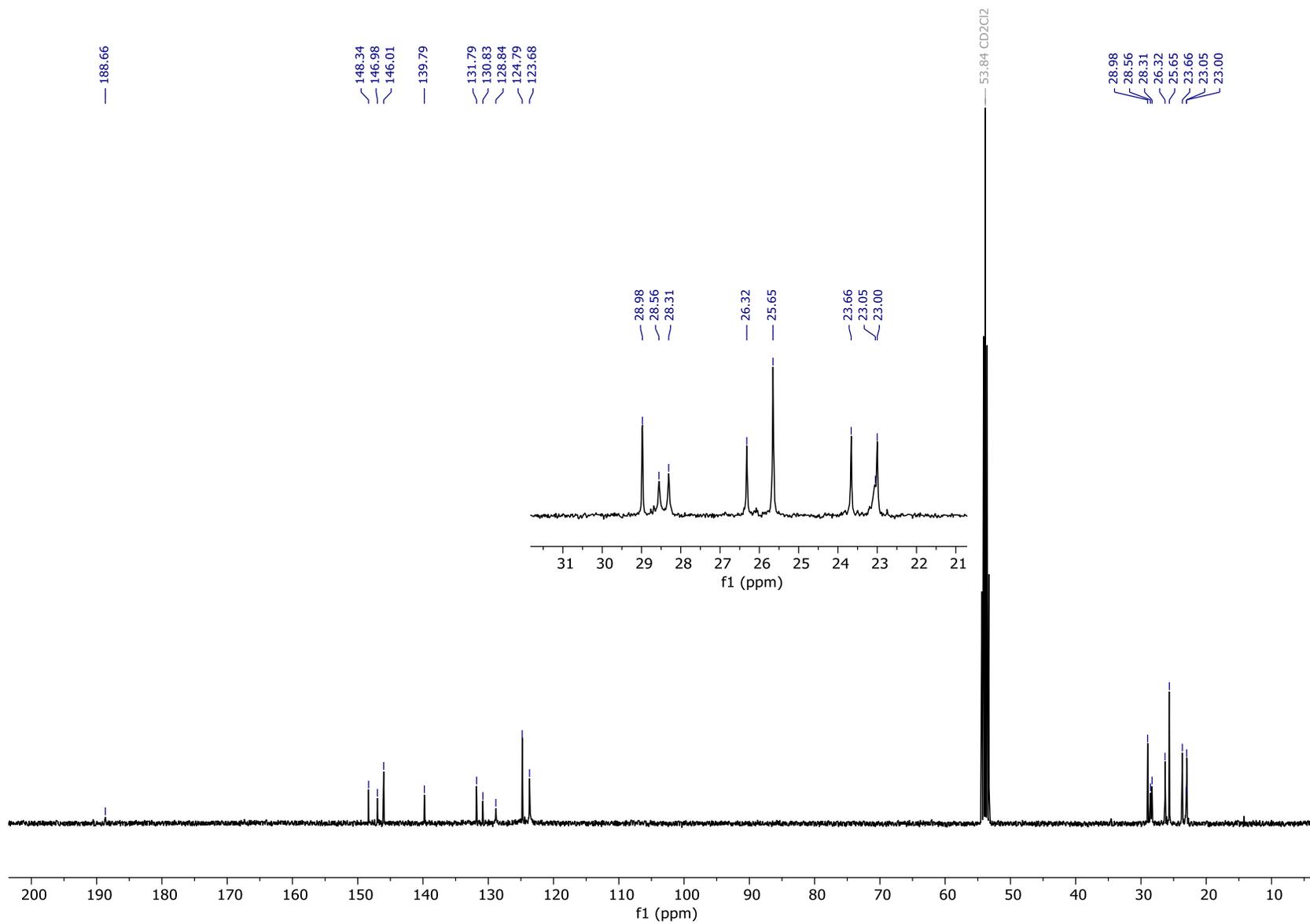
Appendix

^1H NMR of 279-[D₂], 400 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C



Appendix

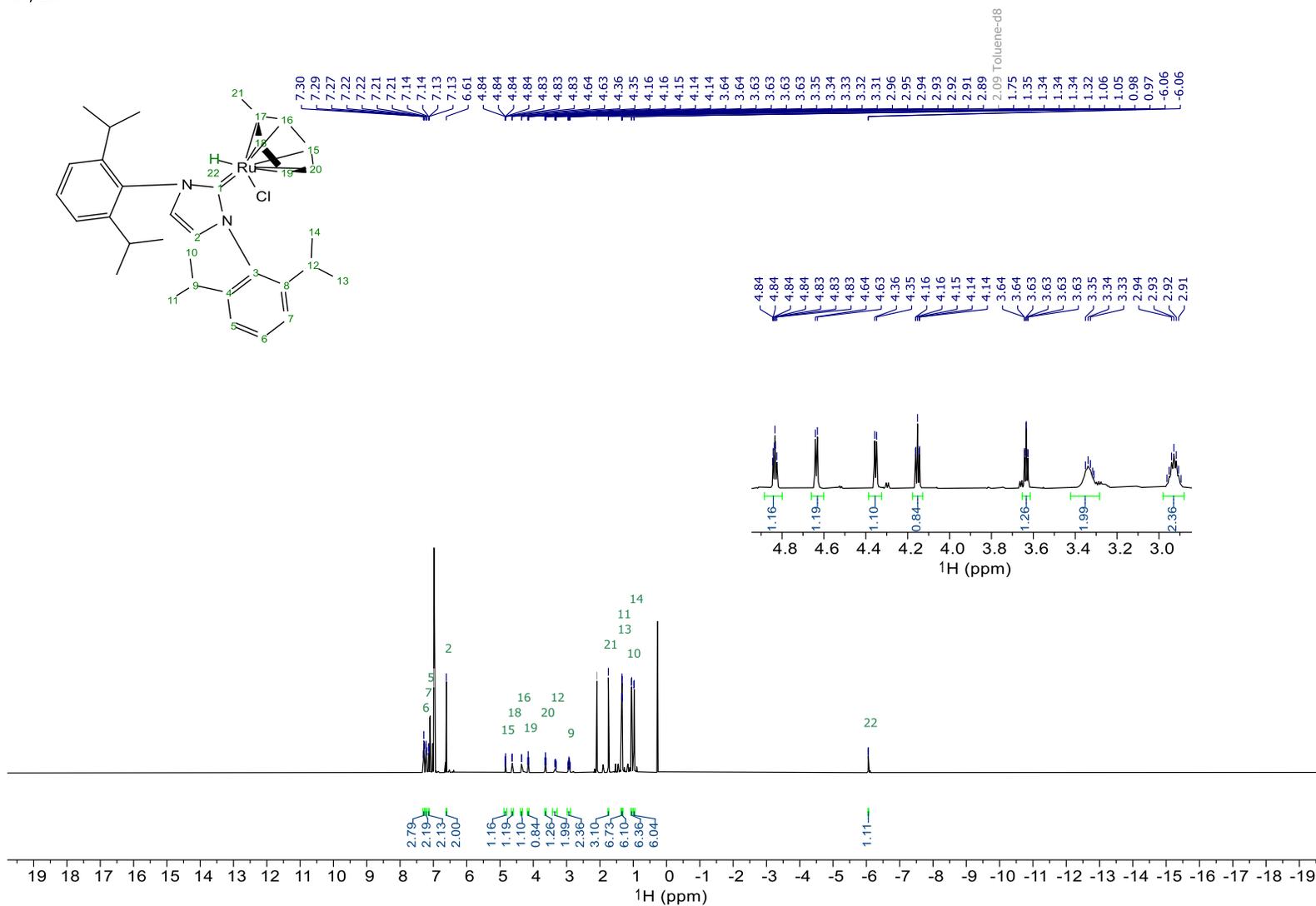
^{13}C NMR of 279-[D₂], 101 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C



Appendix

^1H NMR of 276, 600 MHz, Toluene- $[\text{D}_8]$, 23 $^\circ\text{C}$

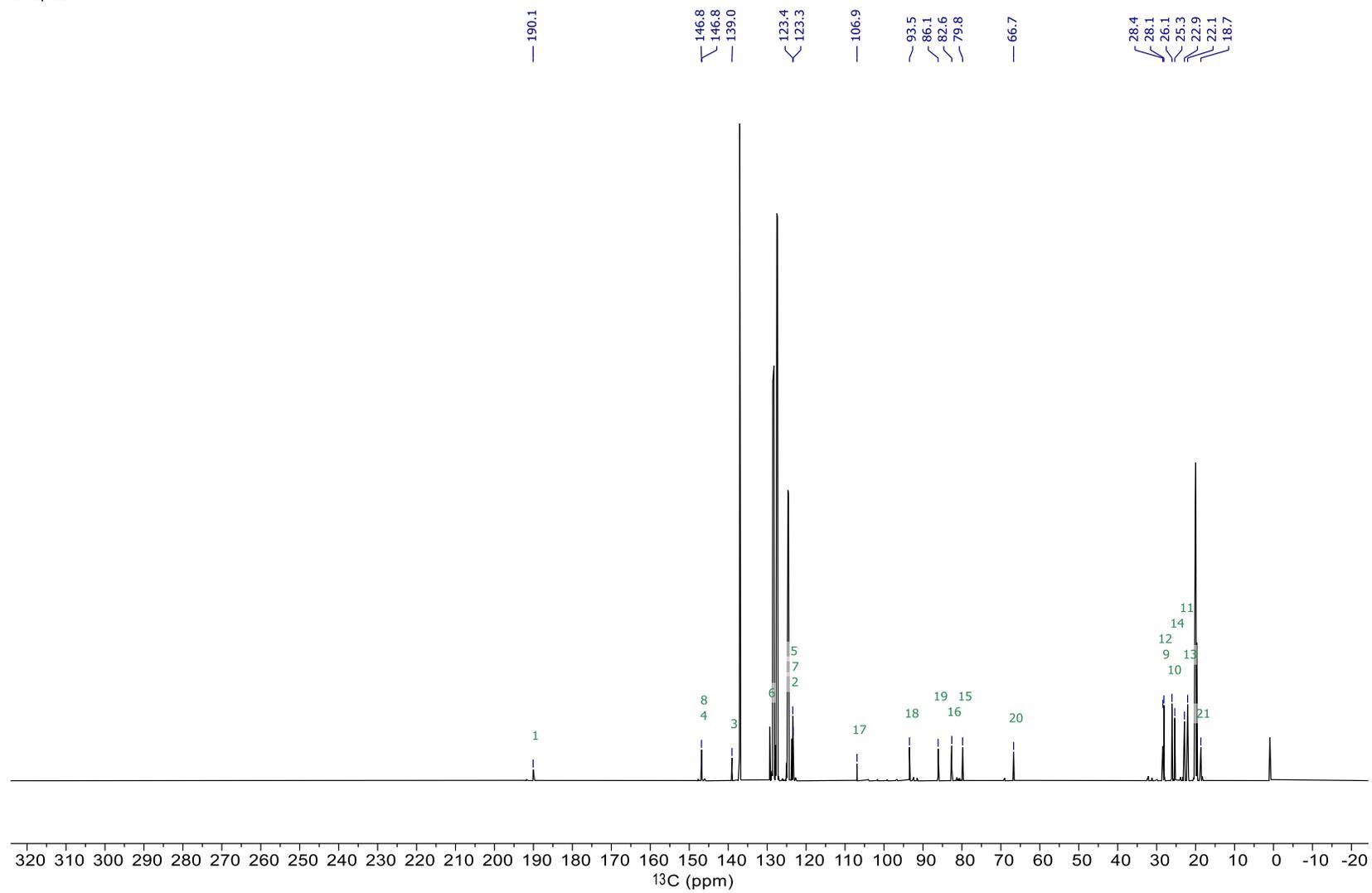
^1H , -1D



Appendix

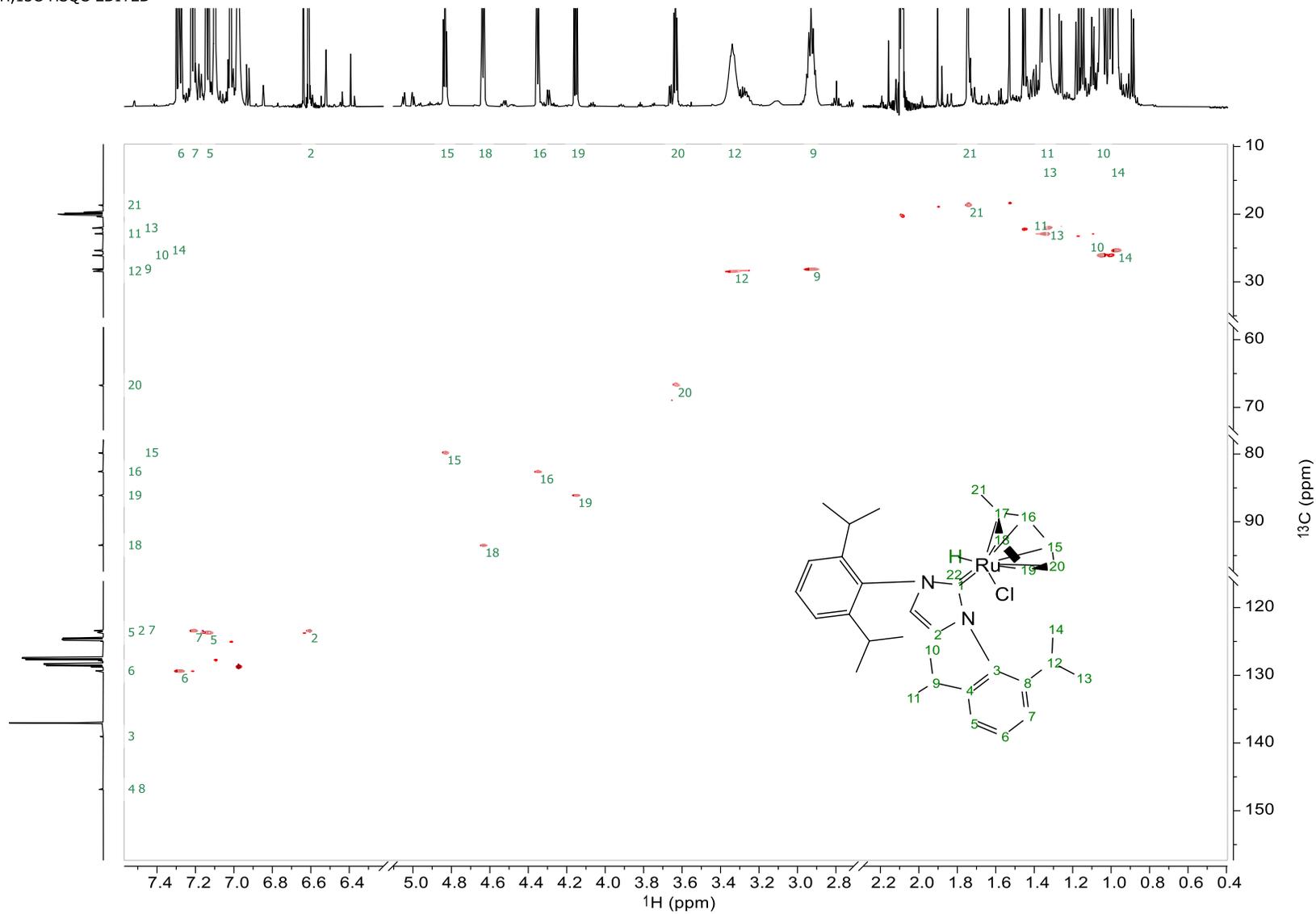
^{13}C NMR 276, 151 MHz, Toluene- $[\text{D}_8]$, 23 °C

^{13}C , -1D



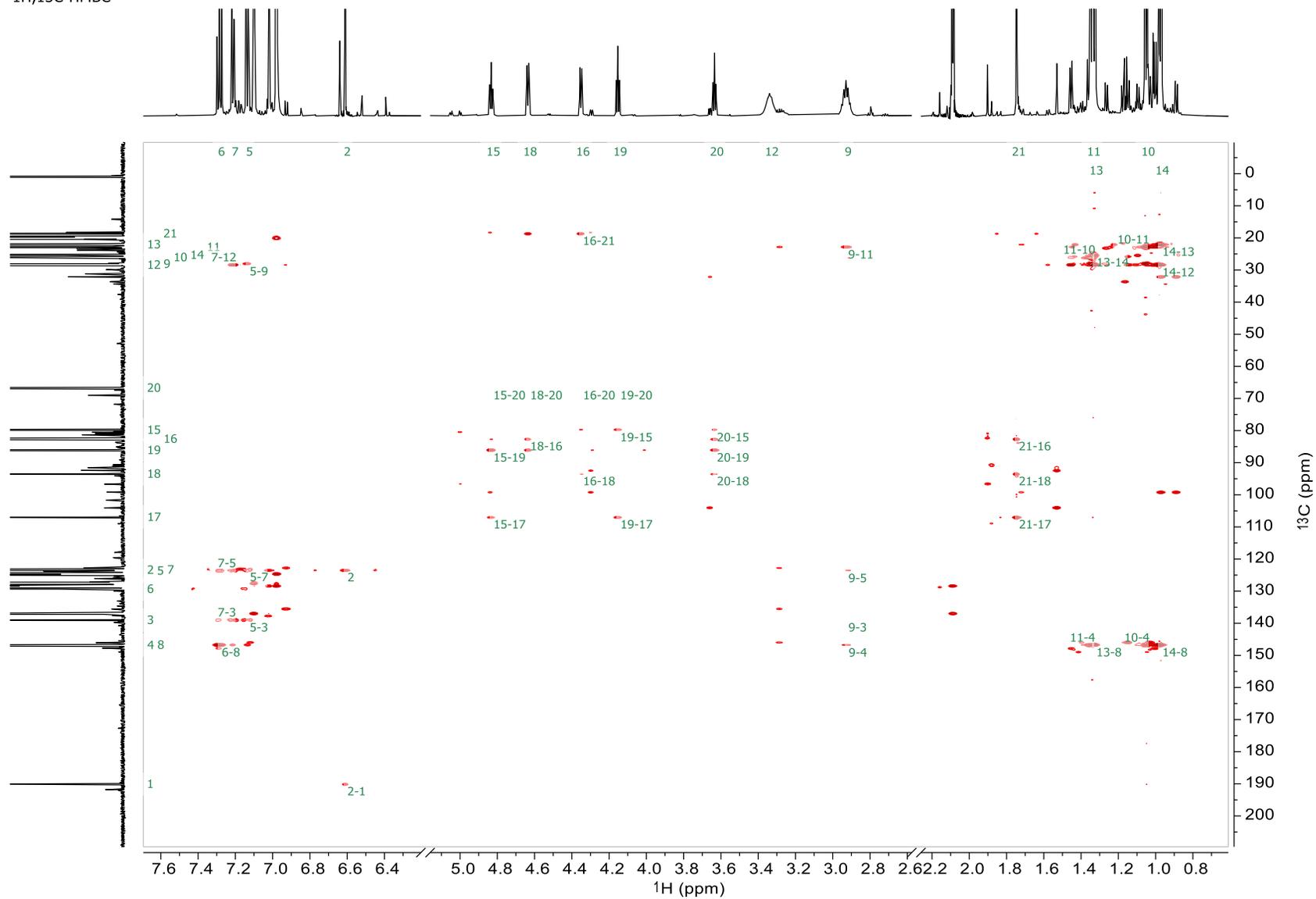
Appendix

$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-EDITED



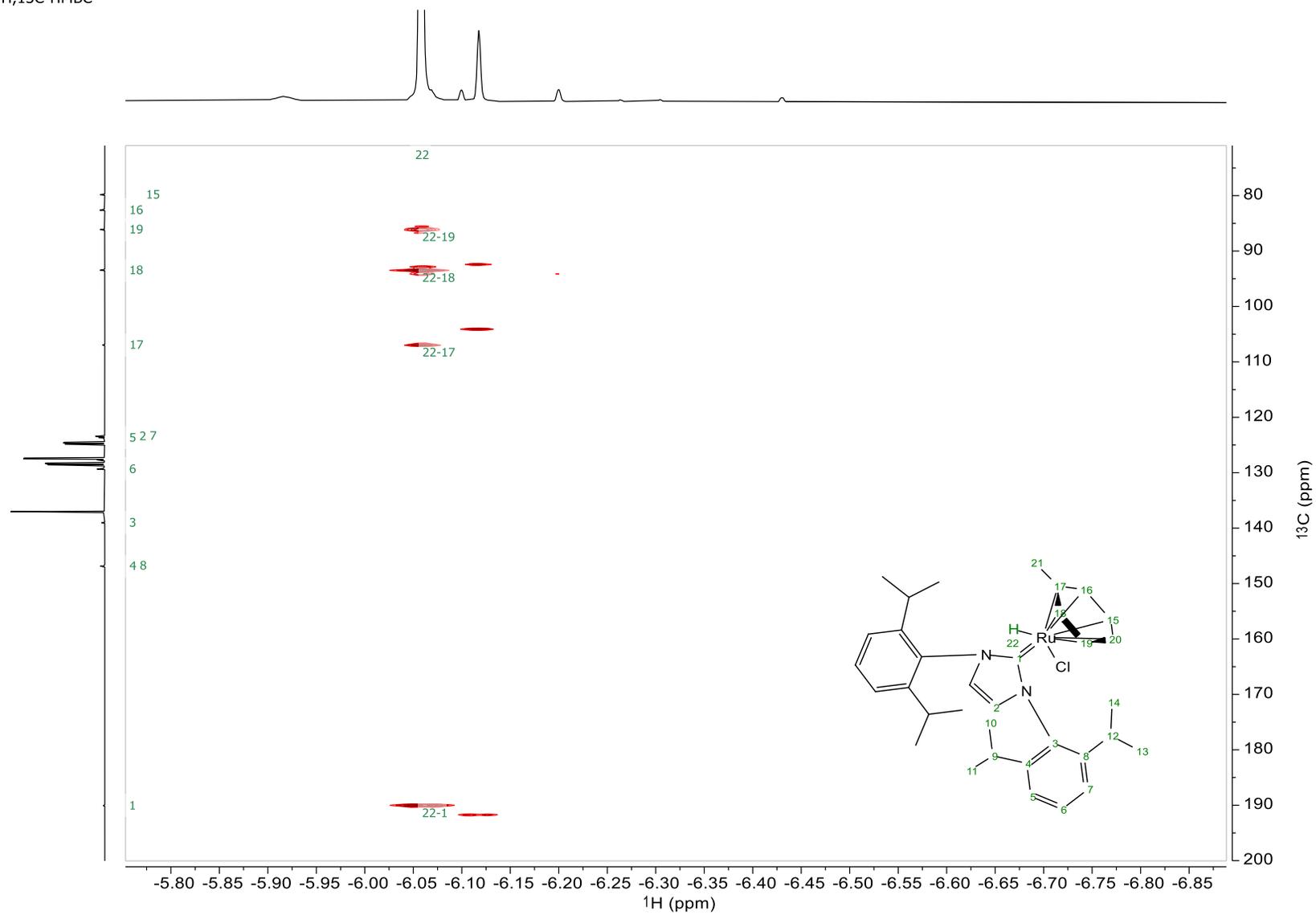
Appendix

¹H,¹³C-HMBC



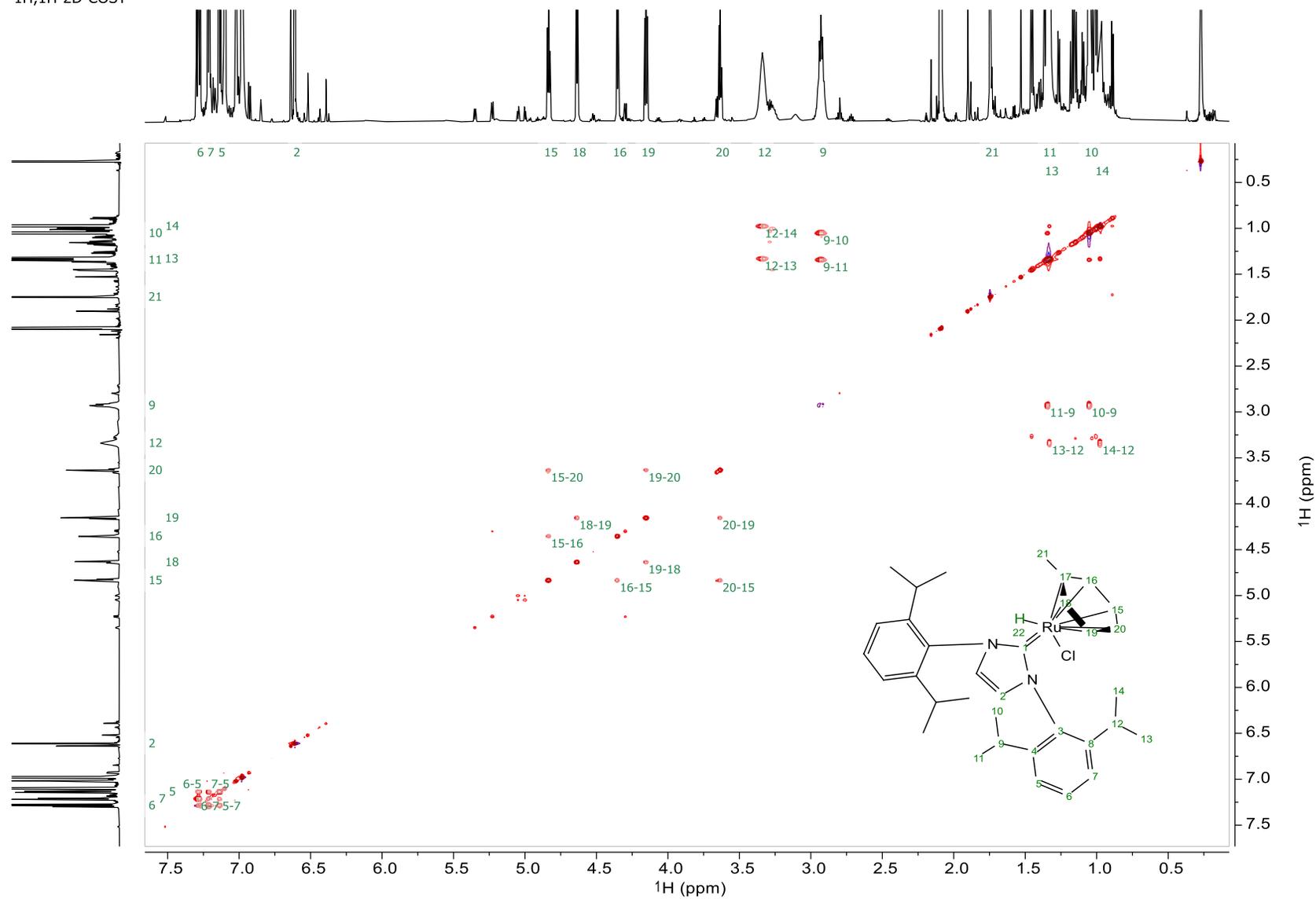
Appendix

¹H,¹³C-HMBC

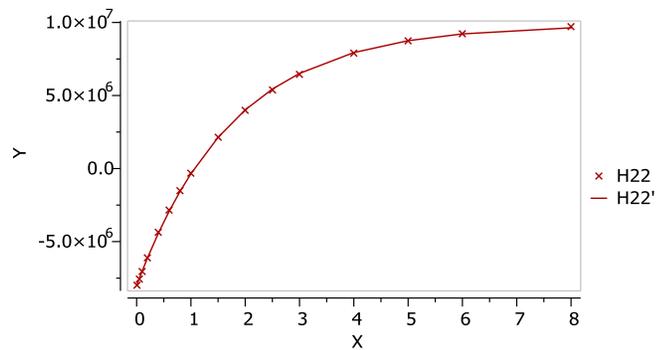


Appendix

¹H,¹H-2D-COSY



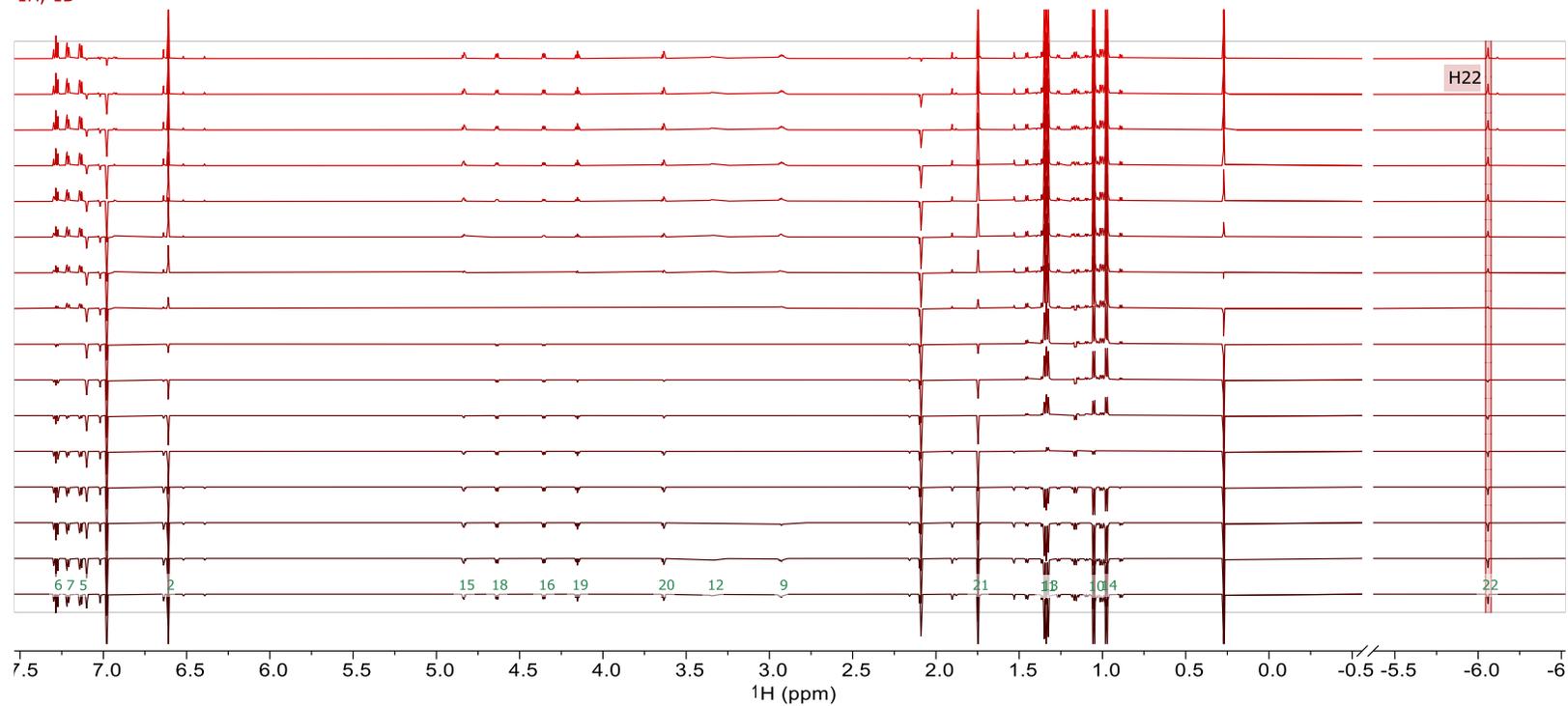
T1 inversion recovery experiment



$H_{22}' = I_0 + P \cdot \exp(-X/T_1)$
 $I_0 = 9.836e+6$; $P = -1.785e+7$; $T_1 = 1.784$;
 Error: $1.818e+5$

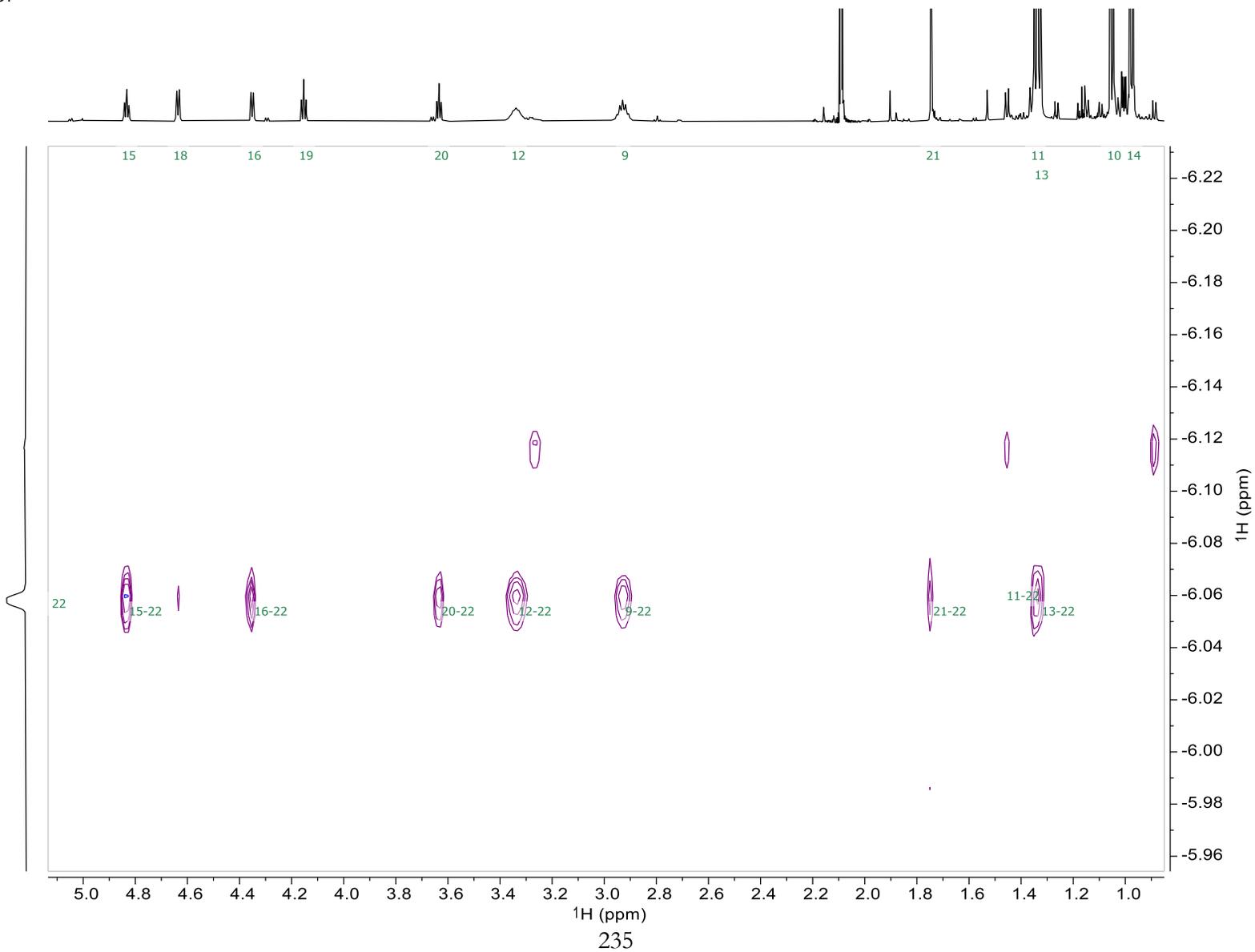
The relaxation time of H21 is 1.78s

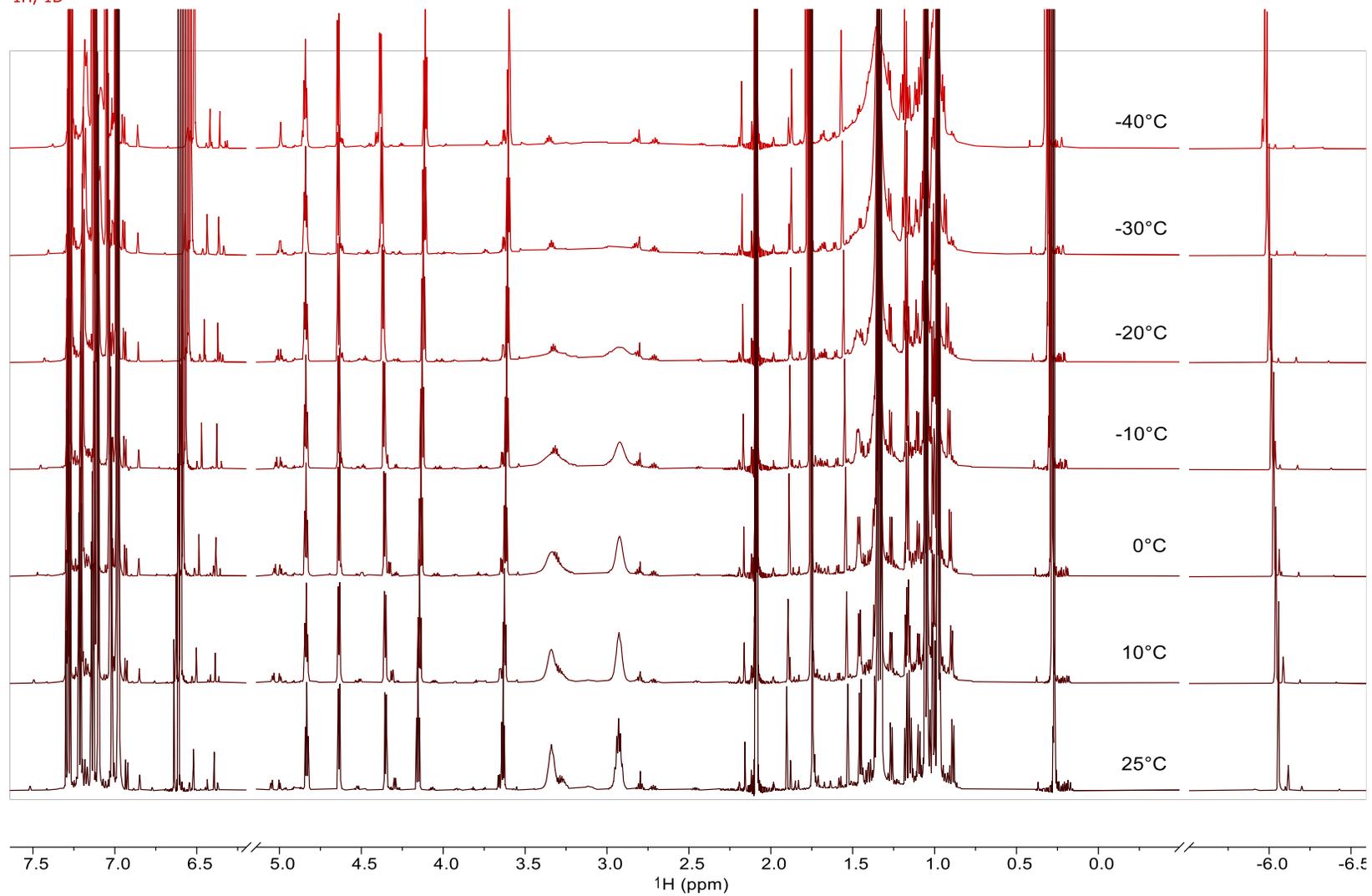
1H, -1D



Appendix

$^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY



¹H NMR spectra at different temperatures¹H, -1D

6.3 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------------|---|
| °C | Grad Celcius |
| Å | Ångstrom, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ |
| Äquiv. | Äquivalent |
| Bn | Benzyl |
| Boc | <i>tert</i> -Butyloxycarbonyl |
| Bu | Butyl |
| cod | Cyclooctadien |
| COSY | Correlation spectroscopy |
| Cp* | Pentamethylcyclopentadien |
| Cp ^T | η^5 -1-Ethoxycarbonyl-2,4-dimethylcyclopentadien |
| Cp | Cyclopentadien |
| Cy | Cyclohexyl |
| DCE | 1,2-Dichlorethan |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| CCSD(T) | Coupled Cluster Theory |
| EI | Elektronenstoß-Ionisation |
| <i>et al.</i> | et alii (deutsch = und andere) |
| Et | Ethyl |
| HMBC | Heteronuclear multiple bond coherence |
| HPLC | Hochdruckflüssigkeitschromatographie |

| | |
|-------------|---|
| HSQC | Heteronuclear single quantum coherence |
| IR | Infrarot |
| kcal | Kilokalorie |
| M | Molar mol/L |
| Me | Methyl |
| MHz | (Mega) Hertz, 1 Hz = 1 s ⁻¹ |
| MS | Massenspektrometrie |
| NHC | N-heterocyclisches Carben |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie |
| NOESY | Nuclear Overhauser enhancement spectroscopy |
| Ph | Phenyl |
| Pr | Propyl |
| quant. | Quantitativ |
| R | organischer Rest |
| RT | Raumtemperatur |
| SEM | [2-(Trimethylsilyl)ethoxy]methyl acetal |
| T | Temperatur |
| <i>t</i> Bu | <i>tert</i> -Butyl |
| TBS | <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl |
| TES | Triethylsilyl |
| THF | Tetrahydrofuran |

| | |
|------|--------------------|
| THP | Tetrahydropyranyl |
| TIPS | Triisopropylsilyl |
| TMS | Trimethylsilyl |
| TOF | turnover frequency |
| TON | turnover number |
| Ts | Tosyl |
| VE | Valenzelektronen |
| vgl. | vergleiche |
| Xyl | Xylol |

7. Literaturverzeichnis

- [1] P. Sabatier, *Industrial & Engineering Chemistry* **1926**, *18*, 1005-1008.
- [2] a) M. Che, *Catalysis Today* **2013**, *218*, 162-171; b) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8587-8598.
- [3] T. C. Whitner, *Oil & Soap* **1939**, *16*, 39-44.
- [4] a) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022; b) W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1999-2007.
- [5] H. U. Blaser, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, *344*, 17-31.
- [6] J. Halpern, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 133-144.
- [7] L. A. Oro, D. Carmona, in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, **2006**, pp. 2-30.
- [8] a) C. Oger, L. Balas, T. Durand, J. M. Galano, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1313-1350; b) E. N. Marvell, T. Li, *Synthesis* **1973**, *1973*, 457-468; c) W.-Y. Siau, Y. Zhang, Y. Zhao, in *Stereoselective Alkene Synthesis* (Ed.: J. Wang), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**, pp. 33-58.
- [9] M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1147-1149.
- [10] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, P. Frediani, C. Bohanna, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *Organometallics* **1992**, *11*, 138-145.
- [11] a) C. Bianchini, C. Bohanna, M. A. Esteruelas, P. Frediani, A. Meli, L. A. Oro, M. Peruzzini, *Organometallics* **1992**, *11*, 3837-3844; b) M. O. Albers, E. Singleton, M. M. Viney, *Journal of Molecular Catalysis* **1985**, *30*, 213-217.
- [12] A. Andriollo, M. A. Esteruelas, U. Meyer, L. A. Oro, R. A. Sanchez-Delgado, E. Sola, C. Valero, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7431-7437.
- [13] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2143-2147.
- [14] M. A. Esteruelas, A. M. Lopez, L. A. Oro, A. Perez, M. Schulz, H. Werner, *Organometallics* **1993**, *12*, 1823-1830.
- [15] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446-450.
- [16] J. M. Khurana, A. Gogia, *Organic Preparations and Procedures International* **1997**, *29*, 1-32.
- [17] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5541-5542.
- [18] T. C. Eisenschmid, R. U. Kirss, P. P. Deutsch, S. I. Hommeltoft, R. Eisenberg, J. Bargon, R. G. Lawler, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8089-8091.
- [19] H. Berke, *Chemphyschem* **2010**, *11*, 1837-1849.
- [20] K. Fukui, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4445-4452.
- [21] a) K. T. Neumann, S. Klimczyk, M. N. Burhardt, B. Bang-Andersen, T. Skrydstrup, A. T. Lindhardt, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 4710-4714; b) M. K. Karunananda, N. P. Mankad, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14598-14601; c) Y. Zhang, M. K. Karunananda, H. C. Yu, K. J. Clark, W. Williams, N. P. Mankad, D. H. Ess, *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 2657-2663.
- [22] a) K. Tokmic, A. R. Fout, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13700-13705; b) S. Fu, N. Y. Chen, X. Liu, Z. Shao, S. P. Luo, Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8588-8594.
- [23] N. D. Smith, J. Mancuso, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3257-3282.
- [24] D. J. Pasto, in *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, pp. 471-488.
- [25] B. Grant, C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 968-970.
- [26] a) B. M. Trost, Z. T. Ball, T. Joge, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7922-7923; b) L. W. Chung, Y. D. Wu, B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11578-11582; c) B. M. Trost, Z. T. Ball, *Synthesis-Stuttgart* **2005**, *2005*, 853-887.
- [27] A. Fürstner, M. Bonnekessel, J. T. Blank, K. Radkowski, G. Seidel, F. Lacombe, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8762-8783.

- [28] K. M. Gramigna, D. A. Dickie, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 3153-3164.
- [29] R. R. Burch, A. J. Shusterman, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3546-3556.
- [30] D. Schleyer, H. G. Niessen, J. Bargon, *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 423-426.
- [31] a) K. Radkowski, B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 355-360; b) A. Guthertz, M. Leutzsch, L. M. Wolf, P. Gupta, S. M. Rummelt, R. Goddard, C. Fares, W. Thiel, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3156-3169.
- [32] a) T. G. Frihed, A. Fürstner, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 135-160; b) A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11-24.
- [33] a) B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14050-14054; b) L. E. Longobardi, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10063-10068.
- [34] a) S. M. Rummelt, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3626-3630; b) S. M. Rummelt, K. Radkowski, D. A. Rosca, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5506-5519; c) X. Mo, A. Letort, D. A. Rosca, K. Higashida, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 9667-9674; d) D. A. Rosca, K. Radkowski, L. M. Wolf, M. Wagh, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2443-2455.
- [35] T. Matsuda, S. Kadowaki, Y. Yamaguchi, M. Murakami, *Org Lett* **2010**, *12*, 1056-1058.
- [36] N. Barsu, M. Leutzsch, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18746-18752.
- [37] M. Fuchs, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3978-3982.
- [38] M. Leutzsch, L. M. Wolf, P. Gupta, M. Fuchs, W. Thiel, C. Fares, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12431-12436.
- [39] M. Leutzsch, Dissertation, Universität Köln **2015**.
- [40] a) Z. Wu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503-5511; b) T. Braun, G. Munch, B. Windmuller, O. Gevert, M. Laubender, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2516-2530; c) J. Wappel, C. A. Urbina-Blanco, M. Abbas, J. H. Albering, R. Saf, S. P. Nolan, C. Slugovc, *Beilstein J Org Chem* **2010**, *6*, 1091-1098.
- [41] D. S. Frohnapfel, J. L. Templeton, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 199-235.
- [42] L. J. Song, T. Wang, X. H. Zhang, L. W. Chung, Y. D. Wu, *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 1361-1368.
- [43] a) I. V. Alabugin, B. Gold, *J Org Chem* **2013**, *78*, 7777-7784; b) C. H. Suresh, P. V. Bijina, *Chemphyschem* **2018**, *19*, 3266-3272; c) D. W. Laird, J. C. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6704-6705.
- [44] a) C. Grunwald, O. Gevert, J. Wolf, P. GonzalezHerrero, H. Werner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1960-1962; b) J. Wolf, W. Stüer, C. Grünwald, O. Gevert, M. Laubender, H. Werner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1827-1834; c) J. Wolf, W. Stüer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1124-1126.
- [45] A. Collado, M. A. Esteruelas, E. Onate, *Organometallics* **2011**, *30*, 1930-1941.
- [46] L. Song, Q. Feng, Y. Wang, S. Ding, Y. D. Wu, X. Zhang, L. W. Chung, J. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17441-17451.
- [47] Q. Feng, H. Wu, X. Li, L. Song, L. W. Chung, Y. D. Wu, J. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13867-13877.
- [48] a) T. Piou, F. Romanov-Michailidis, M. Romanova-Michaelides, K. E. Jackson, N. Semakul, T. D. Taggart, B. S. Newell, C. D. Rithner, R. S. Paton, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1296-1310; b) T. Piou, T. Rovis, *Acc Chem Res* **2018**, *51*, 170-180; c) S. Ding, L. J. Song, L. W. Chung, X. Zhang, J. Sun, Y. D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13835-13842; d) Y. Matsushima, H. Kikuchi, M. Uno, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2475-2482; e) B.

- M. Trost, M. Rao, A. P. Dieskau, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18697-18704; f) S. G. Wang, S. H. Park, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5459-5462.
- [49] a) J. K. Evju, K. R. Mann, *Organometallics* **2002**, *21*, 993-996; b) A. V. Smarun, W. Shahreel, S. Pramono, S. Y. Koo, L. Y. Tan, R. Ganguly, D. Vidovic, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *834*, 1-9; c) H. J. Zhang, B. Demerseman, Z. Xi, C. Bruneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3212-3217; d) P. Kübler, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *767*, 165-176; e) B. Dutta, E. Solari, S. Gauthier, R. Scopelliti, K. Severin, *Organometallics* **2007**, *26*, 4791-4799; f) S. Gauthier, E. Solari, B. Dutta, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem Commun (Camb)* **2007**, 1837-1839; g) B. M. Trost, C. M. Older, *Organometallics* **2002**, *21*, 2544-2546.
- [50] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2017**, *95*, 197-206.
- [51] C. E. Zachmanoglou, A. Docrat, B. M. Bridgewater, G. Parkin, C. G. Brandow, J. E. Bercaw, C. N. Jardine, M. Lyall, J. C. Green, J. B. Keister, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9525-9546.
- [52] N. Komatsuzaki, H. Kikuchi, M. Yamamoto, M. Uno, S. Takahashi, *Chemistry Letters* **1998**, *27*, 445-446.
- [53] a) S. B. Duckett, R. E. Mewis, *Acc Chem Res* **2012**, *45*, 1247-1257; b) P. Hübler, R. Giernoth, G. Kümmerle, J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5311-5318; c) J. Natterer, J. Bargon, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1997**, *31*, 293-315.
- [54] H. Günther, *NMR Spectroscopy - Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry, Vol. 3*, Wiley-VCH, **2013**.
- [55] S. R. Muhammad, J. W. Nugent, K. Tokmic, L. Y. Zhu, J. Mahmoud, A. R. Fout, *Organometallics* **2019**, *38*, 3132-3138.
- [56] K. Yamamoto, C. P. Gordon, W. C. Liao, C. Coperet, C. Raynaud, O. Eisenstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10127-10131.
- [57] a) P. S. Engl, C. B. Santiago, C. P. Gordon, W. C. Liao, A. Fedorov, C. Coperet, M. S. Sigman, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13117-13125; b) C. P. Gordon, R. A. Andersen, C. Copéret, *Helv. Chim. Acta* **2019**, *102*; c) C. P. Gordon, C. Raynaud, R. A. Andersen, C. Coperet, O. Eisenstein, *Acc Chem Res* **2019**, *52*, 2278-2289; d) C. P. Gordon, K. Yamamoto, K. Searles, S. Shirase, R. A. Andersen, O. Eisenstein, C. Coperet, *Chem Sci* **2018**, *9*, 1912-1918; e) C. P. Gordon, K. Yamamoto, W. C. Liao, F. Allouche, R. A. Andersen, C. Coperet, C. Raynaud, O. Eisenstein, *ACS Cent Sci* **2017**, *3*, 759-768; f) J. A. M. Lummiss, F. A. Perras, R. McDonald, D. L. Bryce, D. E. Fogg, *Organometallics* **2016**, *35*, 691-698.
- [58] T. Biberger, C. P. Gordon, M. Leutzsch, S. Peil, A. Guthertz, C. Coperet, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8845-8850.
- [59] S. Peil, A. Guthertz, T. Biberger, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8851-8856.
- [60] a) K. H. Dotz, J. Stendel, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3227-3274; b) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 237-262.
- [61] S. Peil, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18476-18481.
- [62] S. Peil, G. Bistoni, R. Goddard, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18541-18553.
- [63] E. Arundale, L. A. Mikeska, *Chem. Rev.* **1952**, *51*, 505-555.
- [64] a) B. R. J. Mueller, N. D. Schley, *Dalton Trans* **2020**, *49*, 10114-10119; b) A. M. McNair, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **2002**, *25*, 2519-2527.
- [65] Y. Hu, M. Bai, Y. Yang, Q. H. Zhou, *Organic Chemistry Frontiers* **2017**, *4*, 2256-2275.
- [66] F. Gao, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10961-10963.
- [67] A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3925-3941.
- [68] Z. Liu, C. Xu, J. Del Pozo, S. Torker, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7137-7146.

- [69] X. Pang, X. Peng, X.-Z. Shu, *Synthesis* **2020**, 52, 3751-3763.
- [70] M. Jia, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9134-9166.
- [71] a) O. M. Ogba, N. C. Warner, D. J. O'Leary, R. H. Grubbs, *Chem Soc Rev* **2018**, 47, 4510-4544; b) C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3708-3742; c) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746-1787; d) M. Yu, S. Lou, F. Gonzalez-Bobes, *Organic Process Research & Development* **2018**, 22, 918-946.
- [72] S. P. Green, K. M. Wheelhouse, A. D. Payne, J. P. Hallett, P. W. Miller, J. A. Bull, *Org Process Res Dev* **2020**, 24, 67-84.
- [73] a) D. S. Muller, Y. Raoul, J. Le Notre, O. Basle, M. Mauduit, *ACS Catalysis* **2019**, 9, 3511-3518; b) C. Lo, R. Cariou, C. Fischmeister, P. H. Dixneuf, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007**, 349, 546-550; c) A. Fürstner, L. Ackermann, *Chem. Commun.* **1999**, 95-96; d) A. Fürstner, O. Guth, A. Düffels, G. Seidel, M. Liebl, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4811-4820.
- [74] a) L. Delaude, A. Demonceau, *Dalton Trans* **2012**, 41, 9257-9268; b) J. DePasquale, M. Kumar, M. Zeller, E. T. Papish, *Organometallics* **2013**, 32, 966-979.
- [75] C. S. Day, D. E. Fogg, *Organometallics* **2018**, 37, 4551-4555.
- [76] T. Droge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940-6952.
- [77] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168-8179.
- [78] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100-110.
- [79] T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, 25, 5740-5745.
- [80] H. Villar, M. Frings, C. Bolm, *Chem Soc Rev* **2007**, 36, 55-66.
- [81] a) S. D. Drouin, G. P. Yap, D. E. Fogg, *Inorg Chem* **2000**, 39, 5412-5414; b) M. Olivan, K. G. Caulton, *Inorg Chem* **1999**, 38, 566-570.
- [82] M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7202-7207.
- [83] G. A. Bailey, M. Foscatto, C. S. Higman, C. S. Day, V. R. Jensen, D. E. Fogg, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 6931-6944.
- [84] J. Engel, W. Smit, M. Foscatto, G. Occhipinti, K. W. Tornroos, V. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 16609-16619.
- [85] M. A. Cismesia, T. P. Yoon, *Chem Sci* **2015**, 6, 5426-5434.
- [86] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 231-281.
- [87] a) T. Ohta, Y. Tonomura, K. Nozaki, H. Takaya, K. Mashima, *Organometallics* **1996**, 15, 1521-1523; b) P. A. Dub, B. L. Scott, J. C. Gordon, *Organometallics* **2015**, 34, 4464-4479; c) D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Englert, L. Labella, F. Marchetti, M. Specos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 3938-3945; d) S. N. Gamage, R. H. Morris, S. J. Rettig, D. C. Thackray, I. S. Thorburn, B. R. James, *J Chem Soc Chem Comm* **1987**, 894-895.
- [88] a) G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 451-452; b) G. J. Kubas, C. J. Unkefer, B. I. Swanson, E. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7000-7009.
- [89] a) G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4152-4205; b) G. J. Kubas, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 33-49; c) R. H. Morris, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1996**, 74, 1907-1915; d) F. Maseras, A. Lledos, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 601-636.
- [90] J. Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2006-2026.
- [91] a) J. Li, T. Ziegler, *Organometallics* **1996**, 15, 3844-3849; b) J. Li, R. M. Dickson, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11482-11487.

- [92] G. R. K. Khalsa, G. J. Kubas, C. J. Unkefer, L. S. Van der Sluys, K. A. Kubat-Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3855-3860.
- [93] a) M. A. Esteruelas, E. Sola, L. A. Oro, U. Meyer, H. Werner, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1988**, *27*, 1563-1564; b) C. P. Casey, R. S. Tanke, P. N. Hazin, C. R. Kemnitz, R. J. McMahon, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5474-5479; c) D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4126-4133; d) M. Yousufuddin, T. B. Wen, S. A. Mason, G. J. McIntyre, G. Jia, R. Bau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7227-7230.
- [94] P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155-284.
- [95] X. F. Wang, L. Andrews, *J Phys Chem A* **2002**, *106*, 3706-3713.
- [96] M. V. Vollmer, J. Xie, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6570-6573.
- [97] J. T. Moore, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11641-11646.
- [98] M. M. Deegan, K. I. Hannoun, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22631-22637.
- [99] P. A. Maltby, M. Schlaf, M. Steinbeck, A. J. Lough, R. H. Morris, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, R. C. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5396-5407.
- [100] T. A. Luther, D. M. Heinekey, *Inorg Chem* **1998**, *37*, 127-132.
- [101] R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3124-3125.
- [102] R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381-2394.
- [103] A. M. Joshi, B. R. James, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1785-1786.
- [104] a) J. A. M. Lummiss, C. S. Higman, D. L. Fyson, R. McDonald, D. E. Fogg, *Chem Sci* **2015**, *6*, 6739-6746; b) M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2542-2546.
- [105] B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630-6666.
- [106] J. A. Aguilar, P. I. Elliott, J. Lopez-Serrano, R. W. Adams, S. B. Duckett, *Chem. Commun.* **2007**, 1183-1185.
- [107] Y. Matsushima, N. Komatsuzaki, Y. Ajioka, M. Yamamoto, H. Kikuchi, Y. Takata, N. Dodo, K. Onitsuka, M. Uno, S. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 527-537.
- [108] G. E. Atilla-Gokcumen, D. S. Williams, H. Bregman, N. Pagano, E. Meggers, *Chembiochem* **2006**, *7*, 1443-1450.
- [109] T. Biberger, R. J. Zachmann, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18423-18429.
- [110] X. Wu, Y. Lu, H. Hirao, J. S. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6014-6020.
- [111] a) D.-H. Lee, K.-H. Kwon, C. S. Yi, **2011**, *333*, 1613-1616; b) L. J. Rono, H. G. Yayla, D. Y. Wang, M. F. Armstrong, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17735-17738.
- [112] a) H. Luo, G. Hu, P. Li, *J Org Chem* **2019**, *84*, 10569-10578; b) J. Tallineau, G. Bashiardes, J.-M. Coustard, F. Lecornué, *Synlett* **2009**, *2009*, 2761-2764.
- [113] V. J. Olsson, K. J. Szabo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6891-6893.
- [114] L. Jafarpour, J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 3760-3763.
- [115] A. Fürstner, P. W. Davies, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2005**, *24*, 4065-4071.
- [116] R. E. Hoffman, *Magn Reson Chem* **2006**, *44*, 606-616.
- [117] R. E. Hoffman, E. D. Becker, *J Magn Reson* **2005**, *176*, 87-98.
- [118] K. W. Zilm, R. A. Merrill, M. W. Kummer, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7837-7839.