

**Entwicklung und Anwendung
neuartiger Katalysatoren für die
Ringschlußolefinmetathese**

DISSERTATION

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

vorgelegt von

Monika Liebl

aus Waiblingen bei Stuttgart

2000

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Fürstner

2. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Eilbracht

Tag der mündlichen Prüfung: 21. November 2000

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in der Zeit von Januar 1998 bis September 2000.

Mein herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner für die interessante und herausfordernde Themenstellung, für seinen wissenschaftlichen Rat, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Peter Eilbracht, Universität Dortmund, danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Dem Direktor des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung, Herrn Prof. Dr. Manfred T. Reetz, danke ich für die Aufnahme am Institut.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V. danke ich für das mir gewährte Promotionsstipendium.

Den analytischen Abteilungen des Max-Planck-Institutes danke ich für die prompte Erledigung der Analysen. Besonders Herr Dr. Mynott, Frau Gabor und Frau Philipps standen mir hier bei diversen NMR-spektroskopischen Strukturaufklärungen sehr hilfreich zur Seite. Herrn Jopek möchte ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und die äußerst zügige Auswertung der massenspektrometrischen Analysen danken. Nicht zuletzt möchte ich auch Frau Rosentreter danken, die nicht nur schnell und sorgfältig meine gaschromatographischen Untersuchungen durchgeführt hat, sondern auch mit ihrer freundlichen und herzlichen Art mich einige Mißerfolge hat vergessen lassen.

Herrn Prof. Dr. Manfred T. Reetz und Herrn Dr. Michael H. Becker danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der IR-thermographischen Untersuchungen zur Ringschlußmetathese.

Allen Mitgliedern unseres Arbeitskreises danke ich für ein angenehmes Arbeitsklima. Vor allem bedanke ich mich bei Gaetano »Gaeti« Blanda, Oliver »nicht ohne meinen Arno« Guth, Arno Düffels und Thorsten »Exzellenter Diplomand« Dierkes für nette Schwätzchen nach dem Mittagessen, für die Bürokekse und den Nachschub an Süßigkeiten, Kaffee und Tee.

Für die sorgfältige und kritische Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit bedanke ich mich bei Thorsten Dierkes, Dr. Arno Düffels, David Voigtländer und Dr. Ulrich Schlede.

Uli danke ich nicht nur für seinen fachlichen Rat sondern auch für die erfolgreiche Ablenkung von dieser Arbeit und für das Bereitstellen einer Schulter zum Anlehnen, wenn es notwendig war.

für Uli

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Ergebnisse und Diskussion	10
2.1 Kationische Allenylidenkatalysatoren	10
2.1.1 Erste Arbeiten	10
2.1.2 Anwendung des Allenylidenkomplexes 45a ·PF ₆ in der Ringschlußolefinmetathese	14
2.1.3 Synthese von chelatisierten Allenylidenkomplexen und deren Anwendung in der Ringschlußolefinmetathese	17
2.1.4 Vergleich der Katalysatoren	23
2.2 Neutrale Indenylidenkatalysatoren	26
2.2.1 Darstellung und Struktur der Indenylidenkomplexe	26
2.2.2 Aktivitätstest und Vergleich der Katalysatoren	29
2.2.3 Anwendung der Indenylidenkomplexe in der Ringschlußolefinmetathese	33
2.2.4 Anwendung der Indenylidenkomplexe in Naturstoffsynthesen	37
2.3 Thermographisches Katalysatorscreening	42
2.3.1 Einleitung	42
2.3.2 Thermographisches Screening der Zyklisierung von Octadien	42
2.3.3 Thermographisches Screening der Umsetzung mit Malonesterderivaten	45
2.4 Formale Totalsynthese von Ascidiatrienolide A	49
2.4.1 Einleitung	49
2.4.2 Kurze Retrosynthese des zehngliedrigen Lactons	51
2.4.3 Darstellung der Vorstufen und Metathese	52
2.4.4 Zyklisierung von konformativ nicht fixierten Derivaten	55
2.4.5 Zyklisierung des <i>syn</i> -konfigurierten Esters	57
2.4.6 Formale Totalsynthese von Ascidiatrienolide A	60
3 Zusammenfassung	63
4 Experimenteller Teil	68
4.1 Allgemeine Hinweise	68
4.2 Analytische Methoden	69

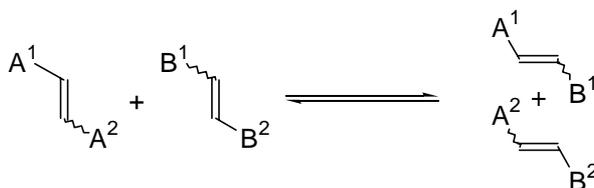
4.3 Ausgangsmaterialien	70
4.4 Darstellung der Katalysatoren	71
4.5 Metathesesubstrate	75
4.6 Metathesereaktionen	85
4.7 Formale Totalsynthese von Ascidiatrienolide A	96
5 Literaturverzeichnis	112
6 Anhang	118
6.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	118
6.2 Kristallstrukturdaten	120
6.2.1 Kristallstrukturdaten von 68	120
6.2.2 Kristallstrukturdaten von 70	122
6.2.3 Kristallstrukturdaten von 72 ·OTf	125
6.2.4 Kristallstrukturdaten von (Z)-156	129
6.2.5 Kristallstrukturdaten von (E)-156	131
6.3 Ergänzende NMR-spektroskopische Daten von 149a	135
6.4 Lebenslauf	137

1. Einleitung

Nimmt man die Naturstoffsynthese als Maßstab für die Leistungsfähigkeit der organischen Chemie, so werden die außerordentlichen, in den letzten Jahrzehnten auf diesem Gebiet erreichten Fortschritte deutlich. Das Spektrum der erfolgreich synthetisierten Zielmoleküle reicht dabei von kleinen, aber komplexen Verbindungen, die eine hohe Dichte an oft labilen Funktionalitäten aufweisen, zu Makromolekülen mit einer Masse von mehreren kD.

Diese Erfolge sind vorrangig auf die ständige Erweiterung des Spektrums an Reaktionen zurückzuführen, die dem organischen Chemiker zur Verfügung stehen, um die gewünschte Transformation zu bewerkstelligen. Für den Aufbau eines Moleküls sind dabei Methoden zur C-C-Bindungsknüpfung von grundlegender Bedeutung. Eine solche Reaktion, deren Potential erst in der letzten Dekade erschlossen wurde, ist die Olefinmetathese.^[1]

Dabei handelt es sich formal um die metallkatalysierte Reaktion zweier Alkene, die ihre Alkylidenreste austauschen (Schema 1).



Schema 1: Schematische Darstellung der Olefinmetathese.

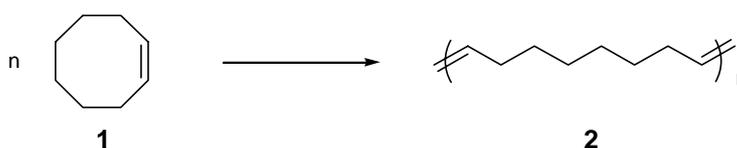
Die Reaktion wurde erstmals 1955 in einem Patent von DuPont^[2] beschrieben und fand seither in mehreren industriellen Prozessen erfolgreiche Anwendung.

Eines der ältesten Metathese-Verfahren ist der Phillips-Triolefin-Prozeß, in dem Propen unter Verwendung von oxidischen Molybdän- oder Wolframkatalysatoren zu Ethen und 2-Buten disproportioniert.^[3] Die wohl umsatzstärkste Anwendung findet die Metathesereaktion allerdings im Shell-Higher-Olefin-Process (SHOP),^[4] bei dem Ethen zur Darstellung von Olefinen mittlerer Länge (C₁₀-C₁₈) verwendet wird. Im ersten Schritt wird Ethen an Nickel/Phosphan-Katalysatoren zu geradzahligen, linearen α -Olefinen oligomerisiert. Von den dabei erhaltenen Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge eignen sich die C₁₀-C₂₀-Olefine zur sofortigen Vermarktung und werden abgetrennt, während die Vor- und Nachlaufaktionen zunächst gereinigt und anschließend einer Doppelbindungsisomerisierung unterworfen werden. Die Metathese der dadurch erhaltenen Olefine mit innenständigen

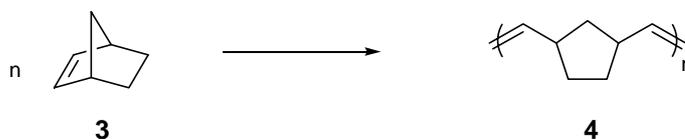
Doppelbindungen erfolgt an heterogenen Rhenium- oder Molybdänkatalysatoren und liefert endständige, unverzweigte C₁₁-C₁₈-Olefine.^[5]

Auch bei der Darstellung von Polymeren ist die Metathese von industrieller Bedeutung. So wird Vestenamer[®], ein Verarbeitungshilfsmittel für die Kautschukindustrie,^[6] durch die Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) von Cycloocten **1** dargestellt (Schema 2). Ebenfalls mittels ROMP wird das Polynorboren Norsorex[®] erhalten (Schema 2).^[7] Dieses poröse Polymer wird als Absorbens für organische Flüssigkeiten („oil spill sponge“) sowie zur Schall- und Stoßdämpfung eingesetzt.

Hüls-Vestenamer-Verfahren



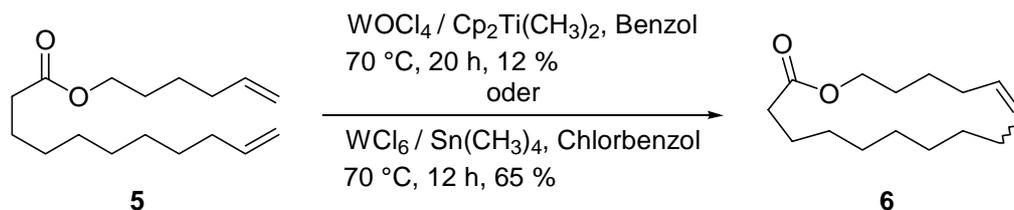
Norsorex Prozeß



Schema 2: Industrielle Anwendungen der Ringöffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP).

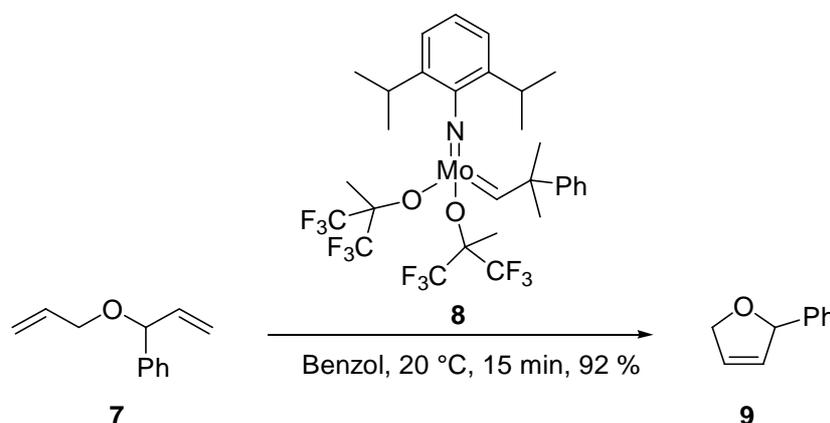
Das Potential der Olefinmetathese für die organische Synthese wurde jedoch lange Zeit nicht genutzt. Ein Grund dafür lag sicherlich in der Natur der frühen Metathesekatalysatoren. Sie wurden in situ aus zwei oder mehreren metallischen Verbindungen dargestellt, und die eigentliche katalytisch aktive Spezies war nicht bekannt. Vor allem aber waren diese Katalysatoren sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich und tolerierten kaum funktionelle Gruppen.

Dennoch gab es einige Ansätze, heterogene Katalysatoren zur Darstellung großer Ringe zu verwenden. Allerdings lieferte die von J. Tsuji et al. durchgeführte Zyklisierung von Hexenylundecenoat **5** unter Verwendung eines Wolfram-Titanocen-Katalysators das gewünschte Produkt **6** mit einer Ausbeute von nur 12 % (Schema 3).^[8] D. Villemin erzielte mit einem durch Tetramethylzinn aktivierten Wolframkatalysator eine Ausbeute an Makrolid **6** von immerhin 65 % (Schema 3).^[9] Gleichwohl blieben diese Arbeiten größtenteils unbeachtet.



Schema 3: Erste Versuche zur Ringschlußmetathese mit heterogenen Katalysatoren.

Einen neuen Antrieb erfuh die Reaktion erst, als R. H. Grubbs et al. mit dem von R. Schrock et al.^[10] als Polymerisationskatalysator entwickelten Molybdänkomplex **8** erstmals einen definierten Katalysator in der Ringschlußmetathese einsetzten (Schema 4).^[11] Dabei gelang die Darstellung unterschiedlich funktionalisierter kleiner Ringe in sehr guten Ausbeuten.



Schema 4: Ringschlußmetathese unter Verwendung von **8** als Katalysator.

Ebenfalls von der Arbeitsgruppe von R. H. Grubbs wurde mit dem Komplex **10** der erste definierte Metathesekatalysator auf Rutheniumbasis dargestellt, der zunächst bei der Ring-öffnenden Metathese-Polymerisation (ROMP) Anwendung fand (Abbildung 1).^[12]

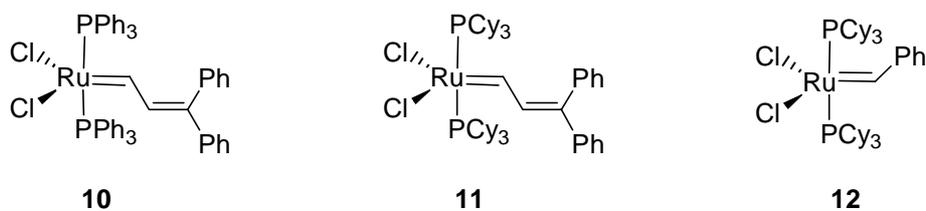
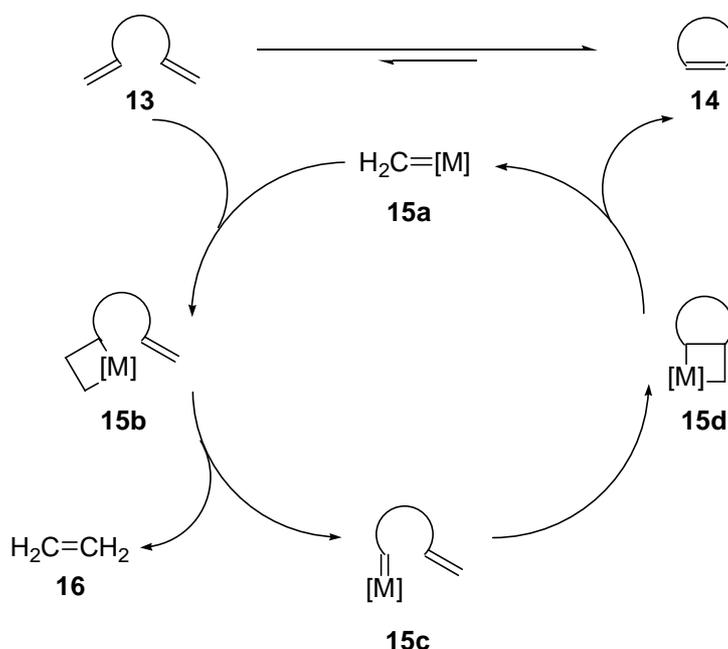


Abbildung 1: Homogene Metathesekatalysatoren auf Rutheniumbasis.

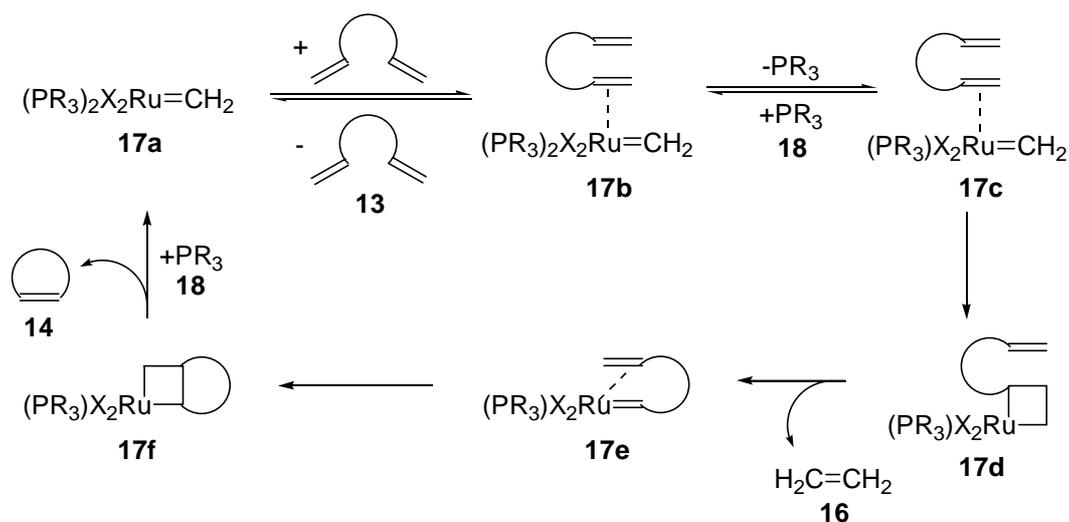
Durch den Austausch der Triphenylphosphan- gegen die basischeren Tricyclohexylphosphanliganden konnte die Reaktivität des Katalysators deutlich erhöht werden, und der Vinylcarbenkomplex **11** konnte nun sowohl für Polymerisationsreaktionen als auch für Ringschlußmetathesen verwendet werden (Abbildung 1).^[13] Untersuchungen über den Einfluß des Carbenliganden auf die Aktivität ergaben, daß die Initiierung der Reaktion bei Komplex **12** wesentlich schneller erfolgt als bei dem Vinylcarben **11** (Abbildung 1).^[14] Allerdings ist auch das Rutheniumcarben **12** noch deutlich weniger aktiv als der Molybdänkomplex **8**. Hingegen haben die Rutheniumverbindungen den Vorteil, daß sie die Anwesenheit von Wasser tolerieren und verhältnismäßig unempfindlich gegenüber Sauerstoff sind – Eigenschaften, die sicher mit dazu beitragen, daß insbesondere der Komplex **12** zu dem in den folgenden Jahren am häufigsten verwendeten Metathesekatalysator wurde.

Angesichts des wachsenden Interesses an der Metathese-Reaktion wurden auch detaillierte mechanistische Untersuchungen durchgeführt. Grundsätzlich gilt der bereits 1970 von Y. Chauvin et al. postulierte Mechanismus,^[15] der aus einer Abfolge von reversiblen, formalen [2+2]-Cycloadditionen und Cycloreversionen besteht (Schema 5). Durch Reaktion des Katalysators mit einem speziellen Dien, bei dem die zweite Cycloreversion aus sterischen Gründen nicht mehr stattfinden kann, gelang es sogar, die Kristallstruktur eines Metallacyclobutans vom Typ **15d** zu erhalten.^[16]



Schema 5: Mechanismus der Metathese-Reaktion.

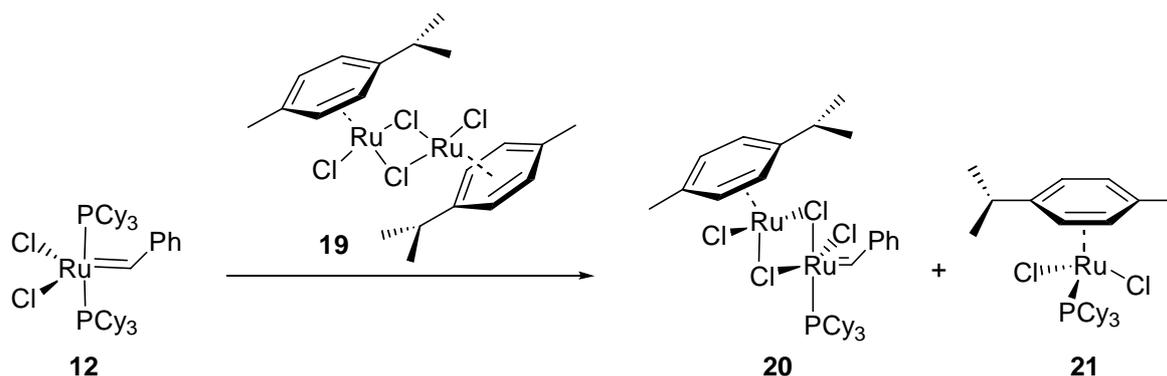
Von R. H. Grubbs et al. durchgeführte mechanistische Untersuchungen der Ruthenium-carbene führten zu einem besseren Verständnis der Wirkungsweise des Katalysators.^[17] So konnte gezeigt werden, daß die Reaktion fast ausschließlich über einen dissoziativen Mechanismus abläuft (Schema 6). Dabei koordiniert im ersten Schritt das Olefin in einer Gleichgewichtsreaktion an den Rutheniumkomplex. Anschließend dissoziiert einer der Phosphanliganden ab, bevor sich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Metallacyclobutan **17d** bildet.^[17a]



Schema 6: Dissoziativer Mechanismus der Olefinmetathese.

Diesem mechanistischen Modell zufolge sollte die Reaktivität des Katalysators gesteigert werden, wenn die Dissoziation eines Phosphanliganden erleichtert wird. Nach Zusatz von Phosphanfängern wie Kupfer-(I)-chlorid wird eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Zyklisierung beobachtet; allerdings zersetzt sich der Katalysator unter diesen Bedingungen auch schneller, so daß das Substrat häufig nur unvollständig umgesetzt wird.^[17a,d]

Ebenfalls zur Dissoziation eines Phosphanliganden führt die Umsetzung des Ruthenium-carbens **12** mit einem Äquivalent $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ (Schema 7). Dabei wird der monomere Rutheniumkomplex **21** gebildet, während das verbleibende monomere $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]$ als hemilabiler Ligand den Carbenkomplex **20** stabilisiert. Komplexe dieses Typs zeigen höhere Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Metathese, reagieren allerdings nach einem assoziativen Mechanismus, bei dem im Verlauf der Reaktion keine Phosphandissoziation auftritt.^[18]



Schema 7: Darstellung eines bimetallichen Metathesekatalysators.

Die Beobachtung, daß die Aktivität des Katalysators proportional zu den Elektronendonorfähigkeiten des Phosphanliganden ist, inspirierte mehrere Arbeitsgruppen zu einer neuen Strategie der Katalysatoroptimierung. Bereits 1962 wurden *N*-heterozyklische Carbene als in ihren Eigenschaften den Phosphanen ähnlich beschrieben,^[19] wenngleich sie bessere Elektronen-Donoren sind. Die Arbeitsgruppen von W. A. Hermann, S. P. Nolan und R. H. Grubbs synthetisierten Carbenkomplexe wie **22**^[20] und **23**,^[21,22] bei denen einer der Phosphanliganden durch einen *N*-heterozyklischen Carbenliganden ersetzt wurde. Dabei unterscheiden sich die Verbindungen **22** und **23** nur in den Substituenten an den Stickstoffatomen.

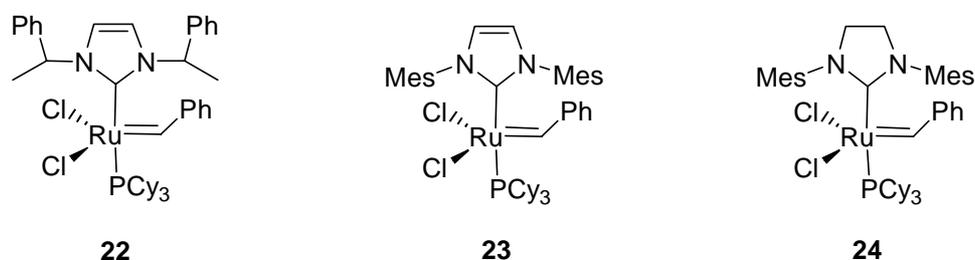


Abbildung 2: Metathesekatalysatoren mit *N*-heterozyklischen Carbenliganden.

Erwartungsgemäß erhöhte der Austausch eines Phosphanliganden gegen ein *N*-heterozyklisches Carben die Reaktivität des Katalysators. So konnten mit den Rutheniumcarbenen **22** und **23** zum ersten Mal auch tetrasubstituierte Doppelbindungen dargestellt^[22,23] und elektronenarme Substrate zyklisiert werden,^[24] was bisher nur mit dem Molybdänkomplex **8** gelungen war. Von R. H. Grubbs et al. wurde auch der Rutheniumkomplex **24** mit einem gesättigten *N*-heterozyklischen Carbenliganden beschrieben, dessen Reaktivität die des Molybdänkomplexes **8** sogar noch übertreffen soll.^[25]

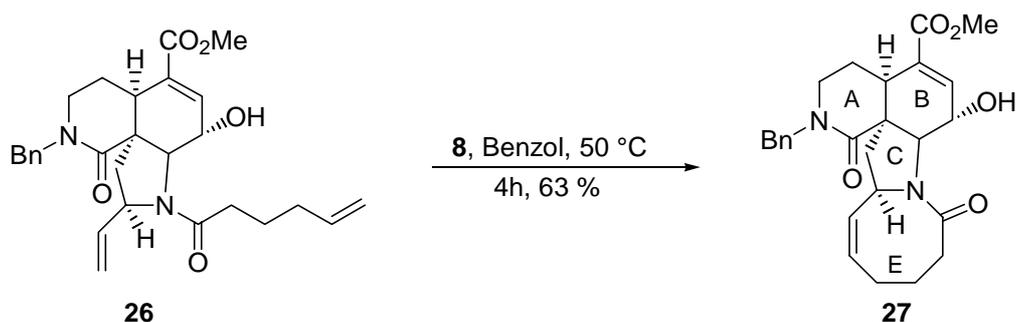
Da sich die Ringschlußmetathese als effiziente und flexible Zyklisierungsmethode etablieren konnte, konzentrierten viele Arbeitsgruppen ihre Bemühungen auch auf die Optimierung und Entwicklung neuer Metathesekatalysatoren. So wurde von A. H. Hoveyda et al. mit dem Rutheniumkomplex **25** der erste rezyklierbare homogene Metathesekatalysator beschrieben (Abbildung 3).^[26] Dieser Komplex wird als Chelatkomplex so stabilisiert, daß er nach einer Metathesereaktion säulenchromatographisch gereinigt und danach wiederverwendet werden kann.



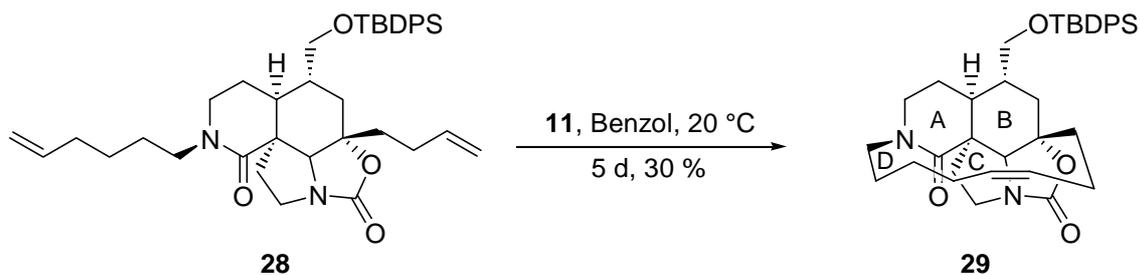
Abbildung 3: Weitere Metathesekatalysatoren.

Der Komplex **21** konnte von A. F. Noels et al.^[27] durch die Behandlung mit Diazoalkanen, von A. Hafner et al.^[28] mittels UV-Licht aktiviert werden und wurde zunächst als Polymerisationskatalysator verwendet. Hingegen gelang es A. Fürstner et al.^[29] bereits durch Bestrahlung mit Neonlicht eine ausreichende Aktivität von **21** in der Ringschlußmetathese zu erzielen. Dabei ist es sogar möglich, den Katalysator *in situ* aus $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ und Tricyclohexylphosphan zu erzeugen.

Frühe Anwendungen in der Naturstoffsynthese fand die Ringschlußmetathese in den Arbeiten von S. F. Martin et al.^[30] und U. K. Pandit et al.^[31] Bei Studien zur Totalsynthese von Manzamin A **30** (Abbildung 4), einem antitumoraktiven, marinen Alkaloid, wurde der Molybdänkomplex **8** erfolgreich zur Zyklisierung des 8-gliedrigen E-Rings eingesetzt (Schema 8), während das Vinylcarben **11** zum Aufbau des 13-gliedrigen D-Rings verwendet wurde (Schema 9).



Schema 8: Zyklisierung des achtgliedrigen E-Rings von Manzamin.^[30]



Schema 9: Aufbau des D-Rings von Manzamin A mittels Olefinmetathese.^[31]

Seither wurde die Ringschlußmetathese erfolgreich zur Synthese einer Vielzahl von Naturstoffen eingesetzt.^[1] So wurden unter anderem auch die vielversprechenden Antitumorwirkstoffe Epothilon **31**^[32] und Roseophilin **32**^[33] von mehreren Arbeitsgruppen unabhängig voneinander über eine Metathesestrategie dargestellt (Abbildung 4).

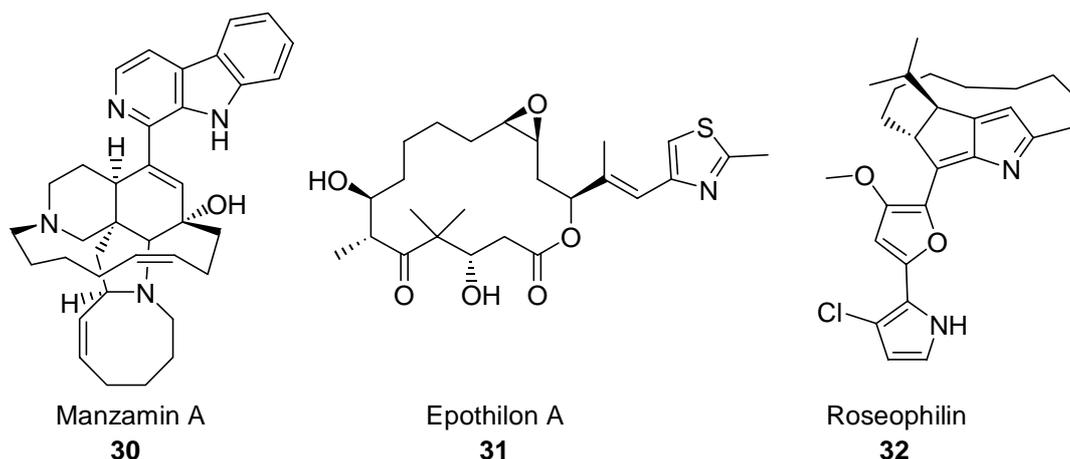
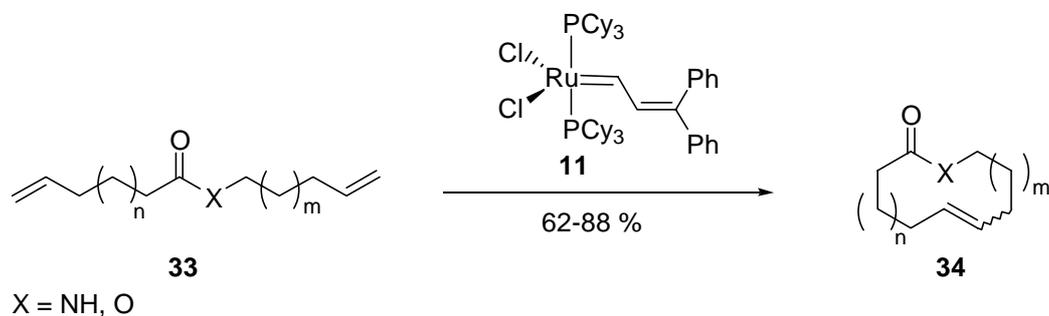


Abbildung 4: Einige durch Ringschlußmetathese aufgebaute Naturstoffe.

Wenngleich die Ringschlußmetathese seit der bahnbrechenden Arbeit von R. H. Grubbs et al.^[11] erfolgreich zur Synthese kleiner Ringe mit einer Vielzahl verschiedener Funktionalitäten eingesetzt wurde, so hielt sich doch lange die Ansicht, daß auf diesem Wege kein Zugang zu Makrozyklen aus azyklischen, konformativ nicht fixierten Substraten möglich sei. Diese Annahme konnte durch die Arbeiten von A. Fürstner et al. widerlegt werden, die unter Verwendung des Vinylcarbens **11** Makrolide verschiedener Ringgrößen mit sehr guten Ausbeuten darstellten (Schema 10).^[34]

Dabei wurde gezeigt, daß für eine erfolgreiche Zyklisierung die Anwesenheit einer polaren Gruppe im Substrat erforderlich ist, die mindestens zwei nicht koordinierende Atome von den

Doppelbindungen entfernt sein sollte. Weiterhin wirkt sich eine Verzweigung in α -Stellung zur Doppelbindung negativ auf die Zyklisierung aus.



Schema 10: Darstellung von Makrozyklen durch Metathese nicht präorganisierter Substrate.

In jedem Fall hat die Olefinmetathese das Arsenal an Methoden, das dem Synthesechemiker zur Verfügung steht, um eine wertvolle Reaktion bereichert und außerdem gezeigt, daß übergangsmetallkatalysierte Reaktionen auch sehr einfach und erfolgreich durchführbar sein können.

Das Potential der Ringschlußmetathese als einer leistungsfähigen, effizienten und dabei einfachen Methode zur Knüpfung von C-C-Bindungen wird deutlich an der wachsenden Anzahl von Synthesen, bei denen diese Methode erfolgreich zum Aufbau komplexer Verbindungen eingesetzt wird.^[1] Dieser Fortschritt wäre nicht möglich gewesen ohne die begleitende Entwicklung von immer leistungsfähigeren und dabei einfach zu handhabenden Katalysatoren. Es wäre jedoch voreilig anzunehmen, daß es einer weiteren Optimierung nun nicht mehr bedarf. So gehört die mangelnde Kontrolle der Konfiguration der neu gebildeten Doppelbindung zu den Problemen, die die Ringschlußmetathese seit der ersten Darstellung von Makrozyklen begleiten. Auch die Versuche zur Entwicklung enantioselektiver Katalysatoren, die selektiv nur ein Enantiomer eines racemischen Metathesesubstrats zyklisieren, sind über erste Anfänge noch nicht hinausgekommen.^[35] Da sich die bisherigen Studien zur Katalysatorentwicklung hauptsächlich auf Rutheniumcarbene konzentrieren, ist es denkbar, daß die Verwendung bisher unbeachteter Übergangsmetalle oder anderer Komplexklassen weitere Fortschritte bringt.

Daher war es das Ziel dieser Arbeit, neuartige Katalysatoren für die Ringschlußmetathese zu entwickeln. Zunächst sollten dabei Allenylidenkomplexe als Cumulen-Analoga der bekannten Rutheniumcarbene auf ihre katalytische Aktivität bei der Olefinmetathese hin untersucht werden. Weiterhin sollte die Anwendungsbreite dieser neuartigen Katalysatoren erforscht und in Beziehung zu den bereits bekannten Metathesekatalysatoren gesetzt werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

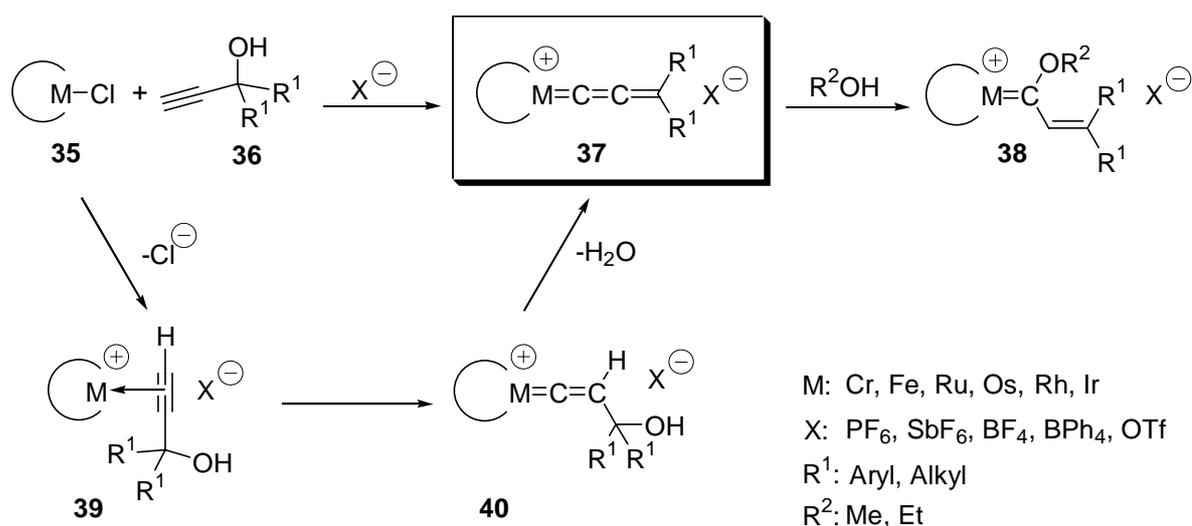
2.1 Kationische Allenyldenkatalysatoren

2.1.1 Erste Arbeiten

Seit der Synthese der ersten Allenyldenmetallkomplexe im Jahre 1976 durch E. O. Fischer et al.^[36] und H. Berke^[37] hat diese Klasse von Verbindungen viele neue Vertreter hinzugewonnen.^[38] Dabei zeichnen sich besonders die Rutheniumallenylidene durch die Anzahl und Vielfalt der bekannten Strukturen aus.^[39]

Die freien Koordinationsstellen am Ruthenium werden häufig von monodentaten oder chelatisierenden Phosphanliganden, von Halogenatomen sowie von η^5 -Cyclopentadienyl- bzw. η^6 -Arenliganden eingenommen.^[38a] Auch binukleare Rutheniumallenylidenverbindungen sind bekannt.^[40]

Bis zu Anfang der 80er Jahre fand die Chemie der Allenyldenkomplexe allerdings wenig Beachtung. Dies änderte sich mit der bahnbrechenden Arbeit von J. P. Selegue, der durch Aktivierung von Propargylalkoholen erstmals einen direkten und einfachen Zugang zu Allenyldenkomplexen eröffnete (Schema 11).^[41]



Schema 11: Aktivierung von Übergangsmetallkomplexen mit Propargylalkoholen.

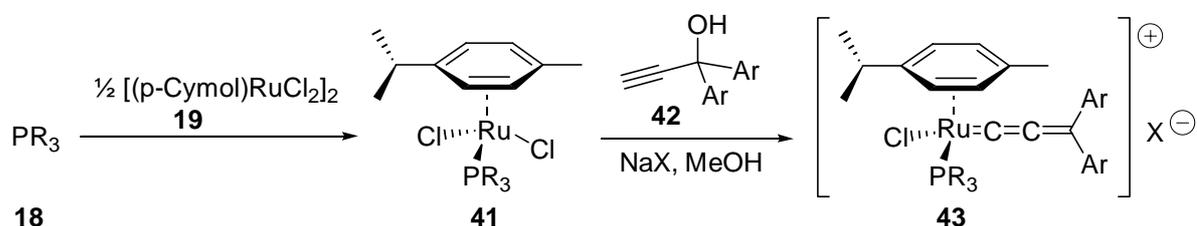
Diese Reaktion läuft in Gegenwart von Ammonium- oder Natriumsalzen eines nicht koordinierenden Anions wie Hexafluorophosphat ab. Dabei wird zunächst der kationische

Metallalkincomplex **39** gebildet, der sich zu dem Vinylidencomplex **40** umlagert. Diese Vinylidenverbindung kann – spontan oder in Gegenwart von Lewis-Säuren – dehydratisieren und liefert damit den Allenylidencomplex **37** (Schema 11).

Die Stabilität der so erhaltenen Allenylidenkomplexe hängt stark von der Elektrophilie der *in situ* generierten 16-Elektronenspezies ab.^[42] Bei sehr elektronenreichen Verbindungen ist der Vinylidencomplex **40** so stabil, daß keine Dehydratisierung erfolgt. Bei elektronenarmen Verbindungen hingegen wird der entstandene Allenylidencomplex **37** von dem als Lösungsmittel eingesetzten Alkohol nukleophil angegriffen, so daß der Vinylcarbencomplex **38** erhalten wird (Schema 11).

Wenngleich bei einigen Metall-katalysierten Reaktionen Allenylidenkomplexe als reaktive Intermediate vermutet wurden,^[43] war eine direkte Anwendung von Allenylidenkomplexen in der Katalyse bisher nicht bekannt.

In ersten Arbeiten von Fürstner^[44] und Dixneuf wurde jedoch beobachtet, daß Verbindungen des Typs **43** (Schema 12) katalytische Aktivität bei der Ringschlußolefinmetathese zeigen. Rutheniumallenylidenkomplexe stellen damit eine fundamental neue Klasse von Metathesekatalysatoren dar.



R = Aryl, Alkyl

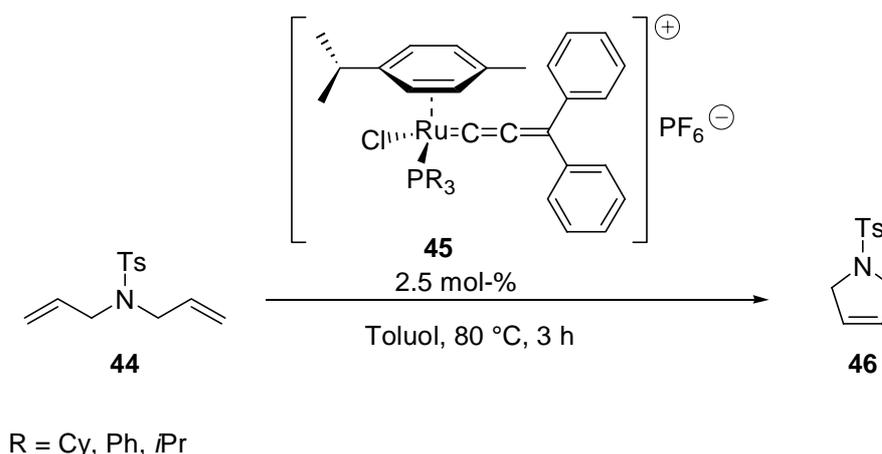
X = PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, OTf⁻

Schema 12: Darstellung von kationischen Rutheniumallenylidenkomplexen.

Analog zum allgemeinen Syntheseweg (Schema 11) werden bei der Darstellung der Allenylidenkomplexe **43** im ersten Schritt aliphatisch oder aromatisch substituierte Phosphane mit [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂ zum mononuklearen Rutheniumcomplex **41** umgesetzt (Schema 12). Der Aufbau des Allenylidengerüsts erfolgt in methanolischer Lösung durch Reaktion mit einem tertiären Propargylalkohol **42** in Gegenwart eines Natriumsalzes. Der modulare Aufbau eröffnet einen breiten Spielraum für das Fine-Tuning des Katalysators: Durch die Wahl des Phosphans, des nicht koordinierenden Gegenanions sowie des Propargylalkohols lassen sich

die elektronischen und sterischen Eigenschaften und somit die Aktivität des Komplexes bei der Katalyse gezielt beeinflussen.

Da bei den von R. H. Grubbs et al. entwickelten Rutheniumcarbenkomplexen ein deutlicher Einfluß des Phosphanliganden auf die Aktivität des Katalysators beobachtet werden konnte,^[12,13] wurden für erste Versuche Komplexe des Typs **45**·PF₆ mit unterschiedlichen Phosphanliganden dargestellt und als Katalysatoren bei der Ringschlußmetathese von *N,N*-Diallyltsosylamid **44** eingesetzt (Schema 13). Die Verwendung dieses Substrats ist vorteilhaft, da bei der Zyklisierung zum Fünfring die Bildung von Oligomeren oder Polymeren nicht beobachtet wird. Weiterhin kann die Reaktion sowohl dünn-schicht- als auch gaschromatographisch verfolgt werden; das entstehende Dihydropyrrol ist stabil und läßt sich säulen-chromatographisch oder durch Umkristallisation gut reinigen.



Schema 13: Metathese von *N,N*-Diallyltsosylamid.

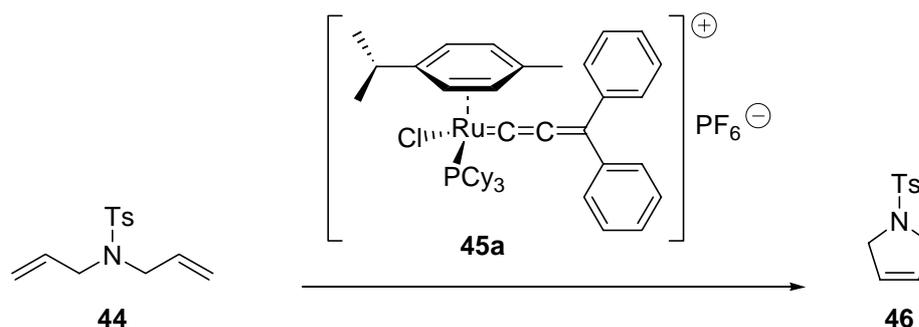
Eintrag	Katalysator	R	Ausbeute (%)
1	45a ·PF ₆	Cy	79
2	45b ·PF ₆	Ph	2
3	45c ·PF ₆	<i>i</i> Pr	66

Tabelle 1: Einfluß der Phosphanliganden auf die Metatheseaktivität.^[44]

Analog zu den Ergebnissen von R. H. Grubbs et al. zeigte auch hier die katalytische Aktivität der Komplexe eine deutliche Abhängigkeit vom Rest R des Phosphanliganden. Die mit den elektronenreichen Tricyclohexyl- bzw. Triisopropylphosphanen substituierten Rutheniumkomplexe **45a**·PF₆ und **45c**·PF₆ lieferten das Zyklisierungsprodukt **46** mit guten Ausbeuten von 79 % bzw. 66 % (Tabelle 1, Einträge 1 und 3), während der Komplex **45b**·PF₆, der einen

weniger basischen Triphenylphosphanliganden trägt, nur sehr geringe Metatheseaktivität zeigte (Tabelle 1, Eintrag 2).

Da der Tricyclohexylphosphan-substituierte Rutheniumallenylidenkomplex **45a**·PF₆ die höchste Metatheseaktivität aufwies, konzentrierten sich die weiteren Studien auf diese Verbindung. Zunächst wurden die optimalen Reaktionsbedingungen für die Zyklisierung von **44** zum Dihydropyrrol **46** ermittelt (Schema 14).



Schema 14: Metathese von *N,N*-Diallyltosylamid **44**.

Eintrag	mol-% Katalysator	Lösungs- mittel	Reaktions- bedingungen	t (h)	Ausbeute (%)
1	5	Toluol	80 °C	2	94
2	5	Toluol	Rt.	15	54
3	10	Toluol	Rt. / Luft	20	14
4	5	CH ₂ Cl ₂	40 °C	3	49
5	10	CH ₂ Cl ₂	Rt. / Luft	20	3

Tabelle 2: Metathese von *N,N*-Diallyltosylamid **44**.

Die Reaktion wurde in Dichlormethan und in Toluol durchgeführt, wobei der Katalysator in Toluol wesentlich aktiver ist (Tabelle 2, Einträge 1, 2 und 4). Die Reaktion läuft bereits bei Raumtemperatur ab, jedoch sind längere Reaktionszeiten erforderlich und der Umsatz ist unvollständig. Das Zyklisierungsprodukt wurde – neben nicht umgesetzten Ausgangsmaterial – mit einer Ausbeute von 54 % erhalten (Tabelle 2, Eintrag 2). Der Rutheniumkomplex erweist sich als nur mäßig luftstabil, so daß auch bei einer höheren Katalysatorbeladung geringere Ausbeuten an Metatheseprodukt erzielt wurden (Tabelle 2, Einträge 3 und 5). Optimale Ergebnisse lieferte der Katalysator **45a**·PF₆ bei einer Reaktionsführung in Toluol bei einer Temperatur von 80 °C. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurde das Dihydropyrrol

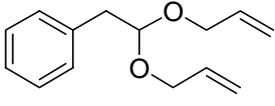
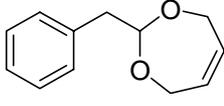
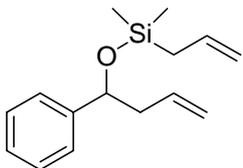
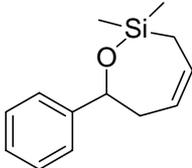
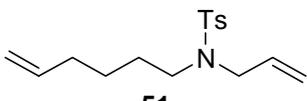
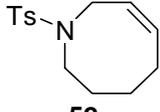
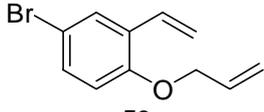
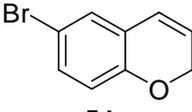
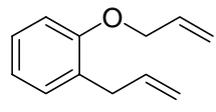
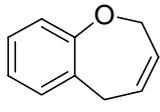
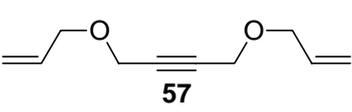
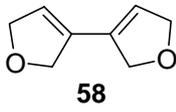
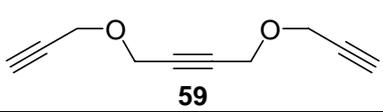
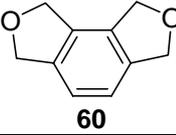
46 mit einer Ausbeute von 94 % erhalten (Tabelle 2, Eintrag 1). Dabei hatte die Konzentration des Substrats in Bereichen von 0.01-0.2 M keinen Einfluß auf die Ausbeute.

2.1.2 Anwendung des Allenylidenkomplexes **45a**·PF₆ in der Ringschlußolefinmetathese

Da sich der Rutheniumallenylylidenkomplex **45a**·PF₆ als hochaktiver Metathesekatalysator erwiesen hatte und bei der Zyklisierung von *N,N*-Diallyltosylamid **44** exzellente Ergebnisse lieferte, war es von Interesse, die Anwendungsbreite von **45a**·PF₆ zu erforschen. Bei einer Reaktionsführung in Toluol bei 80 °C als den optimalen Reaktionsbedingungen wurde der Allenylidenkomplex **45a**·PF₆ mit einer Reihe repräsentativer Substrate umgesetzt, die zu unterschiedlich großen Ringen führen.

Dabei wurden Siebenringe wie das Dioxepin **48** oder der Silylether **50** in sehr guten Ausbeuten von 88 % bzw. 77 % erhalten (Tabelle 3, Einträge 1 und 2). Die Darstellung des achtgliedrigen Tosylamids **52** erforderte längere Reaktionszeiten und gelang mit einer Ausbeute von 75 % (Tabelle 3, Eintrag 3). Sehr gute Ergebnisse wurden bei Zyklisierungen erhalten, die zu annellierten Ringen wie dem Chromen **54** oder dem Oxepin **56** führten (Tabelle 3, Einträge 4 und 5).

Der Allenylidenkomplex kann auch bei der Enin- und Alkinmetathese als Katalysator eingesetzt werden. So lieferte die Metathese des Allylethers **57** das Zyklisierungsprodukt mit einer guten Ausbeute von 86 %. Die Anwendung von Metathesekatalysatoren wie **12** zur Darstellung von aromatischen Verbindungen aus Triinen wie dem Butinolderivat **59** wurde erstmals von S. Blechert et al. beschrieben.^[45] Mit dem Allenylidenkomplex **45a**·PF₆ wurde hier das aus **59** entstehende Dioxaindacen **60** in einer akzeptablen Ausbeute von 47 % erhalten (Tabelle 3, Eintrag 7).

Eintrag	Substrat	Produkt	t (h)	Ausbeute (%)
1	 47	 48	5	88
2	 49	 50	8	77
3 ^[a]	 51	 52	48	75
4	 53	 54	16	93
5	 55	 56	2	86
6 ^[a]	 57	 58	3	86
7	 59	 60	3	47

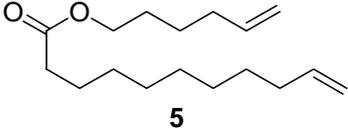
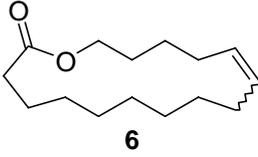
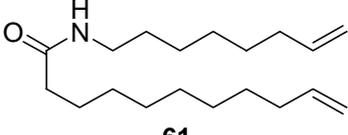
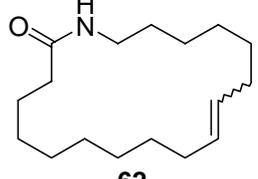
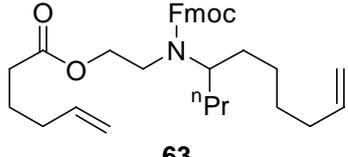
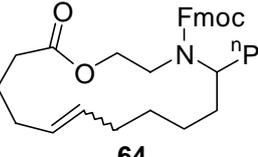
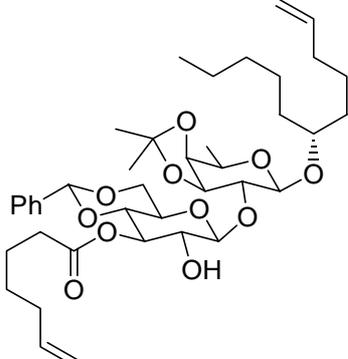
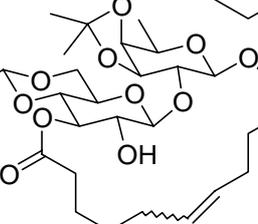
[a] Der Versuch wurde von M. Picquet durchgeführt.

Tabelle 3: Darstellung kleiner Ringe unter Verwendung von **43a**·PF₆ als Katalysator.

Weiterhin sollte der Katalysator zur Synthese verschiedener Makrozyklen verwendet werden. Deren Darstellung erfordert Hochverdünnungsbedingungen, um die Bildung von Oligomeren und Polymeren zu verhindern. Aufgrund der damit verbundenen längeren Reaktionszeiten werden hohe Ansprüche an die Stabilität des Katalysators gestellt. Auch hier konnte der kationische Metathesekatalysator **45a**·PF₆ erfolgreich eingesetzt werden.^[46]

Das sechzehngliedrige Lacton **6**, dessen Hydrierung zum Duftstoff Exaltolid führt,^[47] wurde mit einer Ausbeute von 87 % erhalten (Tabelle 4, Eintrag 1). Die Metathese von **61** lieferte das achtzehngliedrige Lactam **62** mit einer Ausbeute von 73 % (Tabelle 4, Eintrag 2). Dabei

konnte gezeigt werden, daß der Allenylidenkomplex **45a**·PF₆ auch amidische Protonen toleriert. Auch das Dien **63** konnte mit einer Ausbeute von 79 % zum fünfzehngliedrigen Ring **64** zyklisiert werden (Tabelle 4, Eintrag 3). Das so entstandene Azamakrolid **64** ist ein Intermediat in der Synthese von Epilachnen, einem insektenabwehrenden Alkaloid, das aus den Larven des mexikanischen Käfers *Epilachnar varivestis* gewonnen wird.^[34,47]

Eintrag	Substrat	Produkt	t (h)	Ausbeute (%)
1	 5	 6	40	87
2 ^[a]	 61	 62	42	73
3	 63	 64	41	79
4 ^[a]	 65	 66	54	85

[a] Der Versuch wurde von M. Picquet durchgeführt.

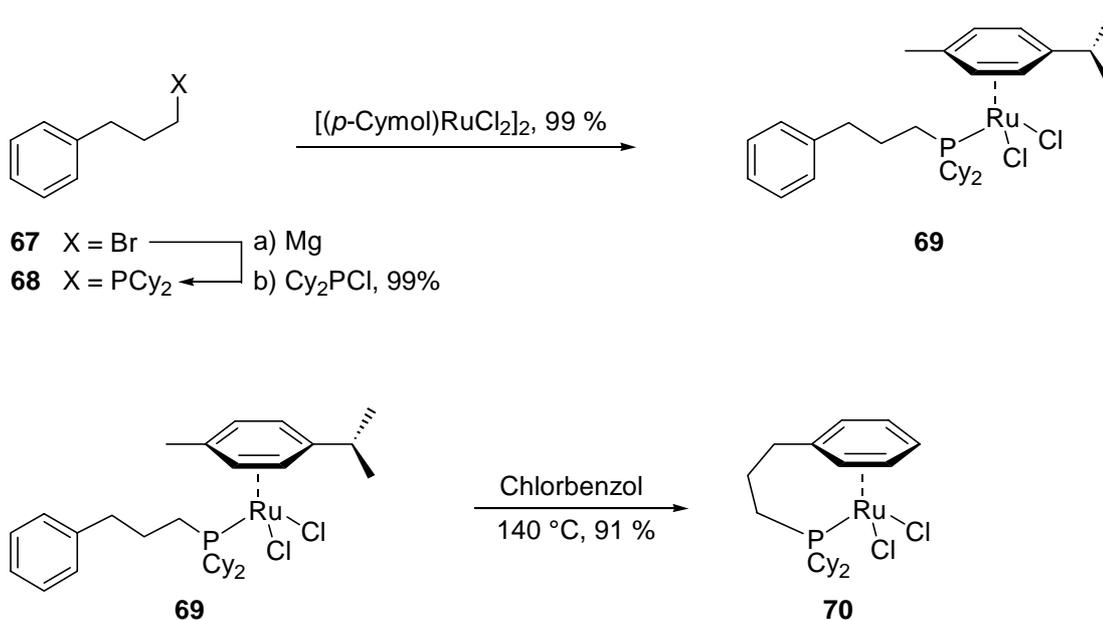
Tabelle 4: Darstellung von Makrozyklen unter Verwendung von **45a** als Katalysator.

Erfolgreich ist auch die Metathese des Kohlenhydratderivates **65**, die den entsprechenden Ring **66** mit 85 % Ausbeute liefert. Dabei muß die sekundäre Hydroxyfunktion nicht geschützt werden, da sie vom Katalysator toleriert wird. Nach Hydrierung der Doppelbindung und Abspaltung der Schutzgruppen erhält man einen zentralen Baustein zur Synthese von Tricolorin A, einem Harzglycosid mit cytotoxischen Eigenschaften.^[48]

2.1.3 Synthese von chelatisierten Allenyldenkomplexen und deren Anwendung in der Ringschlußolefinmetathese

Obwohl der kationische Allenyldenkomplex **45a**·PF₆ ein sehr guter Katalysator für die ring-schließende Metathese ist und meist hohe Ausbeuten an Zyklisierungsprodukt liefert, sollte dennoch versucht werden, seine Leistungsfähigkeit durch die Erhöhung seiner Stabilität in Lösung noch weiter zu steigern.

Eine Möglichkeit, die Stabilität des Rutheniumallylids während der Metathese zu erhöhen, könnte in der Verwendung eines Chelatkomplexes liegen, da diese häufig stabiler sind als solche mit vergleichbaren monodentaten Liganden. Wenn dabei der η⁶-koordinierte Aromat durch eine aus drei Kohlenstoffatomen bestehende Brücke mit dem Phosphanliganden verbunden wird, sollte die Anordnung der Liganden um das Zentralatom nicht verzerrt werden.^[49]



Schema 15: Darstellung eines chelatisierten Rutheniumkomplexes.

Der dafür benötigte Phosphanligand **68** ließ sich durch Magnesium-vermittelte Kupplung von 3-Phenylpropylbromid **67** mit Dicyclohexylchlorophosphan in sehr guten Ausbeuten darstellen (Schema 15). Es wurde erstmals eine Kristallstruktur des Phosphans **68** erhalten (siehe Anhang). Die Umsetzung von **68** mit [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂ lieferte fast quantitativ den monomeren Rutheniumphosphankomplex **69**. Durch Erhitzen in Chlorbenzol wurde der *p*-Cymol-Ligand durch den chelatisierenden Aromaten verdrängt und der Komplex **70** konnte mit einer

Ausbeute von 91 % isoliert werden. Dabei gelang es, eine Kristallstruktur von **70** zu erhalten (Abbildung 5 und Anhang).

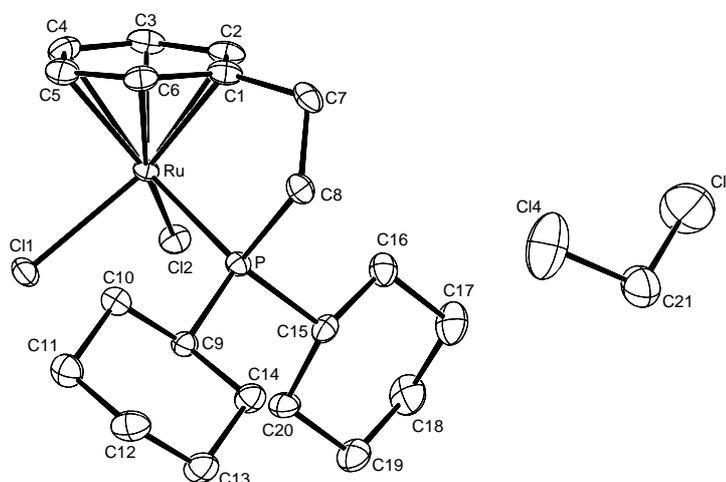
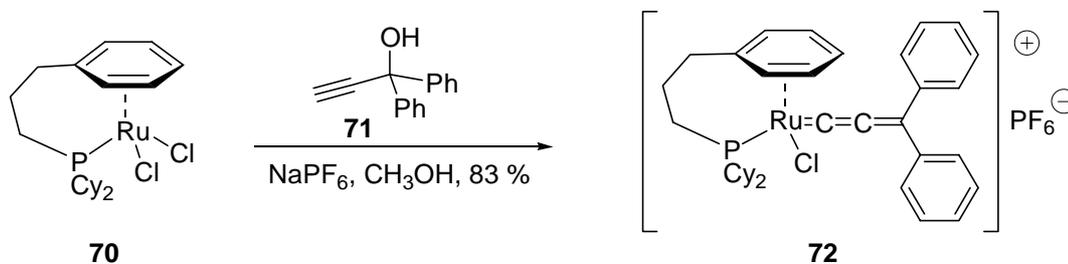


Abbildung 5: Kristallstruktur des Chelatkomplexes **70**.

Analog zur Synthese des Komplexes **45a**·PF₆ lieferte die Reaktion des Chelatkomplexes **70** mit 1,1-Diphenylpropinol in Gegenwart von Natriumhexafluorophosphat den entsprechenden Rutheniumallenylidenkomplex **72**·PF₆ mit einer Ausbeute von 83 % (Schema 16).

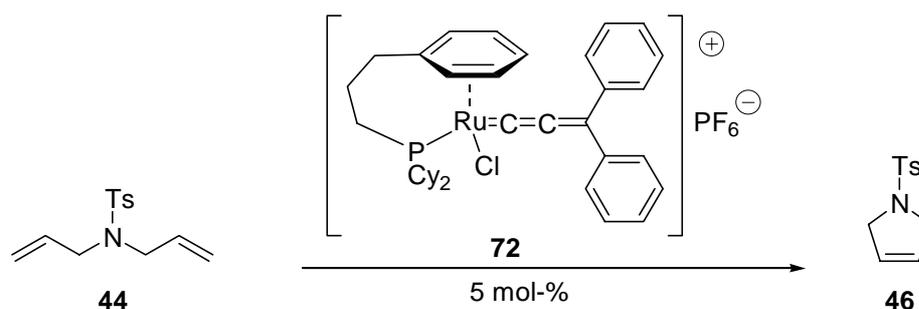


Schema 16: Darstellung eines chelatisierten Allenylidenkomplexes.

Anhand der Zyklisierung von *N,N*-Diallyltosylamid **44** zum Dihydropyrrol **46** wurde die Reaktivität des Chelatkomplexes **72**·PF₆ untersucht, um sie mit der des bisher verwendeten Rutheniumallenylidens **45a**·PF₆ vergleichen zu können. (Schema 17).

Wie das Rutheniumallenyliden **45a**·PF₆ zeigte auch der Chelatkomplex **72**·PF₆ in Toluol eine höhere Aktivität als in Dichlormethan (Tabelle 5, Einträge 3 und 5). Dabei wurde mit einer Ausbeute an Dihydropyrrol **46** von 85 % das beste Ergebnis bei einer Substratkonzentration von 0.1 M erzielt (Tabelle 5, Eintrag 2).

Dixneuf et al. war es gelungen, den Rutheniumallenylidenkomplex **45a**·PF₆ durch Bestrahlung so zu aktivieren, daß die Metathese von *N,N*-Diallyltosylamid bei vollständigem Umsatz schon bei 60 °C durchgeführt werden konnte.^[50] Dieses Verfahren wurde auch unter Verwendung des Chelatkomplexes **72**·PF₆ durchgeführt; allerdings konnte in diesem Fall keine Verbesserung der Ausbeute erzielt werden (Tabelle 5, Einträge 3 und 4).



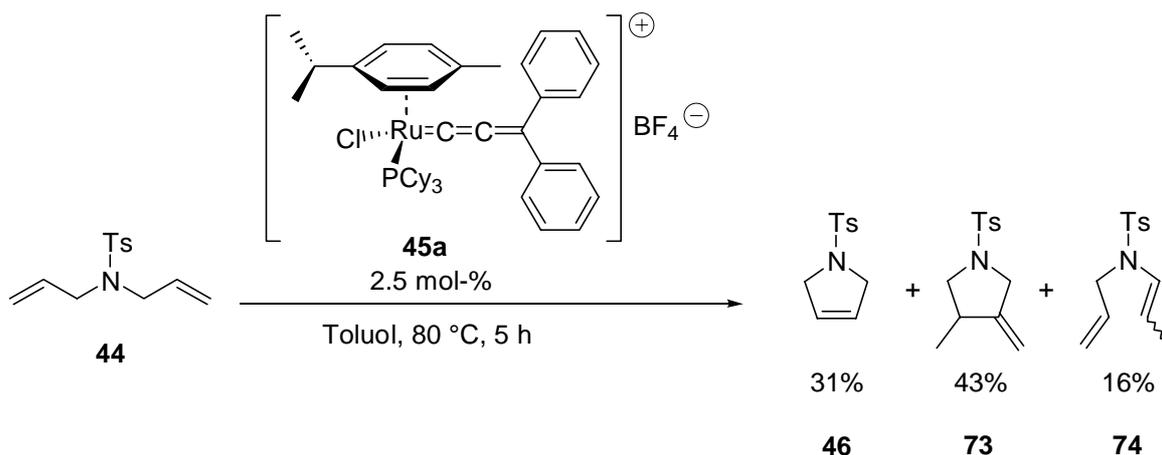
Schema 17: Zyklisierung von **44** unter Verwendung des Chelatkomplexes **72**·PF₆.

Eintrag	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen	$c_{(\text{Substrat})}$ (M)	t (h)	Ausbeute (%)
1	Toluol	80 °C	0.2	3	82
2	Toluol	80 °C	0.1	3	85
3	Toluol	80 °C	0.02	3	63
4	Toluol	hv bei Rt., dann 60 °C	0.02	4	62
5	CH ₂ Cl ₂	40 °C	0.02	3	10

Tabelle 5: Zyklisierung von **44** unter Verwendung des Chelatkomplexes **72**·PF₆.

Somit ist auch der Chelatkomplex **72**·PF₆ wie der Rutheniumallenylidenkomplex **45a**·PF₆ ein aktiver Katalysator für die Ringschlußolefinmetathese, der allerdings noch weitere Möglichkeiten für eine Optimierung bietet.

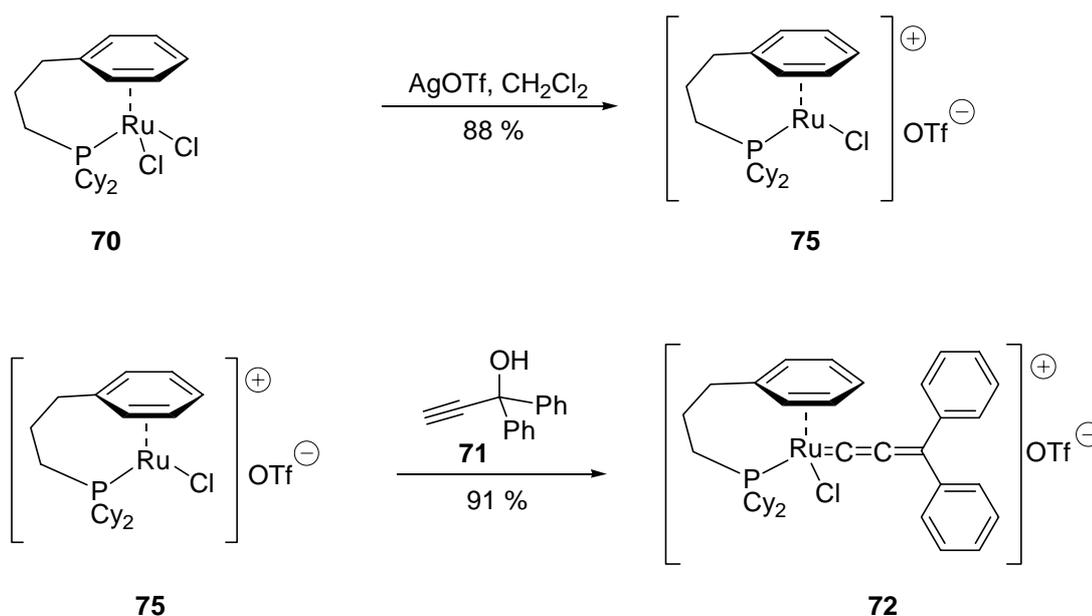
Untersuchungen von Dixneuf et al. hatten ergeben, daß bei Rutheniumallenylidenen wie **45a** die Natur des Gegenanions einen bemerkenswerten Einfluß auf die Metatheseaktivität des Katalysators ausübt.^[46,51] Wird bei der Zyklisierung von *N,N*-Diallyltosylamid **44** das Tetrafluoroborat **45a**·BF₄ eingesetzt, so gewinnen Konkurrenzreaktionen erheblich an Bedeutung, und neben dem Metatheseprodukt **46** werden Isomerisierungsprodukte wie das Methylencyclopentan **73** und das Allylvinylosylat **74** beobachtet (Schema 18). Hingegen treten bei der Verwendung des Tetraphenylborats oder des Hexafluorosphats von **45a** diese Nebenprodukte nur in Spuren bzw. gar nicht auf.



Schema 18: Einfluß des Anions auf die Zyklisierungsprodukte von **44**.

Wenn hingegen das Triflat als Gegenanion verwendet wird, so weist der Katalysator eine bemerkenswert erhöhte Aktivität auf. Während der Hexafluorophosphatkomplex **45a**· PF_6 erst bei erhöhten Temperaturen gute Ergebnisse liefert, kann bei Verwendung des Triflatkomplexes **45a**· OTf die Zyklisierung von *N,N*-Diallyl tosylamid **44** – bei genügend langen Reaktionszeiten – sogar bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

Deshalb sollte das Triflat des Chelatkomplexes **72** dargestellt und mit dem entsprechenden Hexafluorophosphatkomplex **72**· PF_6 verglichen werden.



Schema 19: Darstellung eines chelatisierten Triflatkomplexes.

Bei der Synthese des Triflats erlaubt die Verwendung von Silbersalzen die Darstellung des gewünschten Chelatkomplexes in einem aprotischen Medium. Der monomere Rutheniumchelatkomplex **70** wurde zuerst mit Silbertriflat umgesetzt, um den kationischen Rutheniumtriflatkomplex **75**·OTf zu erhalten (Schema 19). In einem zweiten Schritt lieferte die Reaktion mit 1,1-Diphenylpropinol analog zur Darstellung von **72**·PF₆ den Allenylidenkomplex **72**·OTf mit einer Ausbeute von 91 %.

Es gelang, die Kristallstruktur des Triflats **72**·OTf zu erhalten (Abbildung 6). Vergleicht man diese mit der Kristallstruktur des nicht chelatisierten Allenylidenkomplexes **45c**·PF₆, so ist deutlich zu erkennen, daß die Geometrie der Liganden um das Rutheniumatom durch die aus drei Kohlenstoffatomen bestehende Verbrückung nicht verändert wird. Der P-Ru-Aromatenzentroid-Winkel liegt innerhalb des erwarteten Wertes von 131(3)°.^[52] Der aromatische Ring ist leicht geneigt. Der Bindungsabstand zwischen dem α - und dem β - Kohlenstoffatom der Allenylideneinheit ist um etwa 0.12(3) Å geringer als die Distanz zwischen dem β - und dem γ -Kohlenstoffatom.

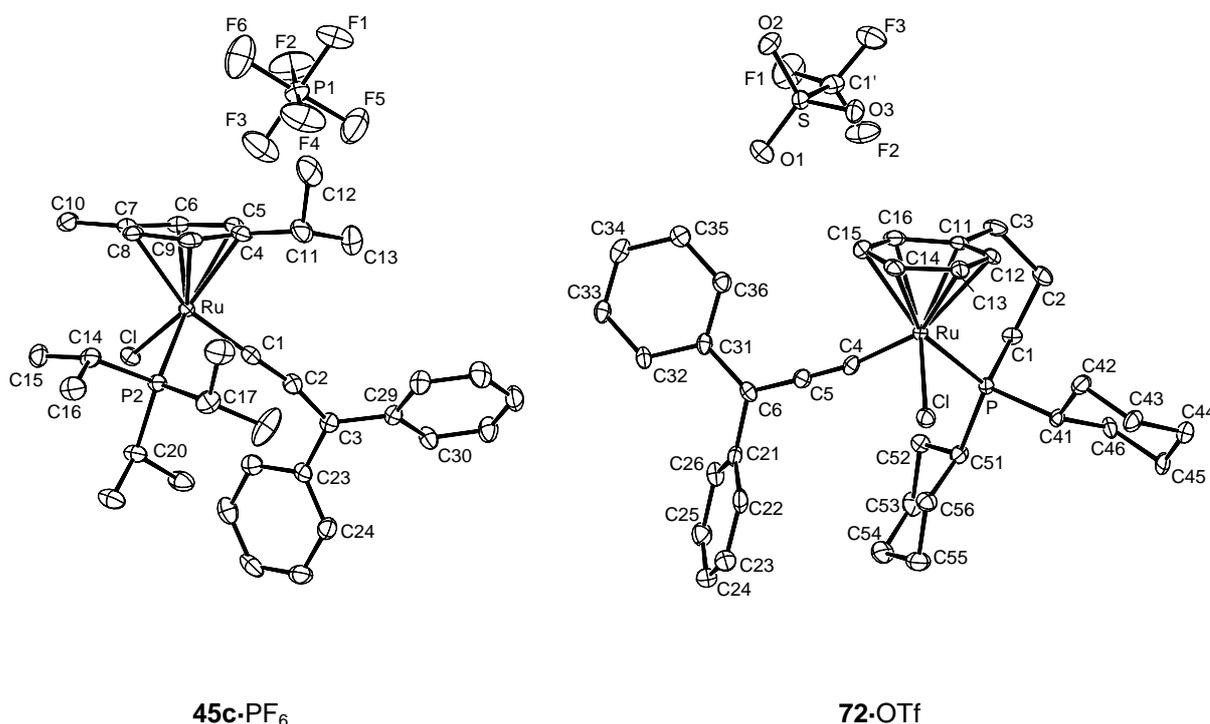


Abbildung 6: ORTEP-Diagramme der Komplexe **45c**·PF₆ und **72**·OTf.

Weiterhin ist bei beiden Komplexen eine leichte Abweichung der Allenylideneinheit von der Linearität zu beobachten – ein Phänomen, das bei einer Vielzahl von Allenylidenkomplexen auftritt.^[38a] Vergleicht man die Kristallstruktur des kationischen Allenylidenkomplexes

72•OTf mit der des neutralen Chelatkomplexes **70** (Abbildung 5), so weist letztere einen signifikant geringeren Abstand des Rutheniums zum Zentroid des Aromaten auf, was im Einklang mit der unterschiedlichen elektronischen Natur des Rutheniums in den beiden Komplexen steht.

Auch die Metatheseaktivität des Chelatkomplexes **72**•OTf wurde zunächst mit *N,N*-Diallyltosylamid **44** als Standardsubstrat untersucht (Tabelle 6).

Eintrag	Lösungsmittel	T (°C)	c _(Substrat) (M)	t (h)	Ausbeute (%)
1	Toluol	80	0.1	1	94
2	Toluol	80	0.01	3	91
3	CH ₂ Cl ₂	40	0.1	20	96
4	CH ₂ Cl ₂	40	0.01	24	83

Tabelle 6: Zyklisierung von **44** unter Verwendung des Triflatkomplexes **72**•OTf.

Im Vergleich mit dem entsprechenden Hexafluorophosphatkomplex **72**•PF₆ zeigt das Triflat **72**•OTf in Toluol bei 80 °C eine deutlich erhöhte Aktivität. Bereits nach 1 h ist das Substrat vollständig umgesetzt, und das Dihydropyrrol **46** wird mit einer Ausbeute von 94 % erhalten (Tabelle 6, Eintrag 1). Wird Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet, so läuft die Reaktion deutlich langsamer ab, jedoch können bei ausreichend langen Reaktionszeiten Ausbeuten an Zyklisierungsprodukt von bis zu 96 % erzielt werden (Tabelle 6, Eintrag 3).

Um die Leistungsfähigkeit des Chelatkomplexes **72**•OTf zu untersuchen, wurde er zur Synthese unterschiedlich großer Ringe eingesetzt. Unter Verwendung von 5 mol-% Katalysator in Toluol bei 80 °C wurden dabei kleine, mittlere und große Ringe bei geringen Reaktionszeiten in sehr guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 7).^[46]

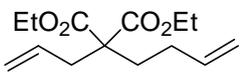
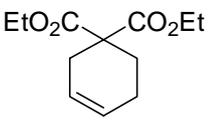
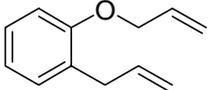
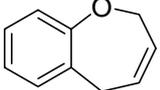
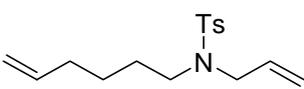
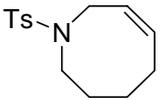
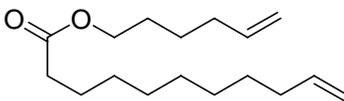
Eintrag	Substrat	Produkt	t (h)	Ausbeute (%)
1	 76	 77	24	96
2	 55	 56	3	88
3	 51	 52	24	79
4	 5	 6	12	83

Tabelle 7: Darstellung verschieden großer Ringe unter Verwendung von 5 mol-% **72**·OTf als Katalysator.

2.1.4 Vergleich der Katalysatoren

Um die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren **45a**·PF₆, **45a**·OTf, **72**·PF₆ und **72**·OTf besser miteinander vergleichen zu können (Abbildung 7), wurden sie unter identischen Bedingungen mit *N,N*-Diallyltosylamid **44** sowie mit einem schwieriger zu zyklisierenden Substrat umgesetzt.

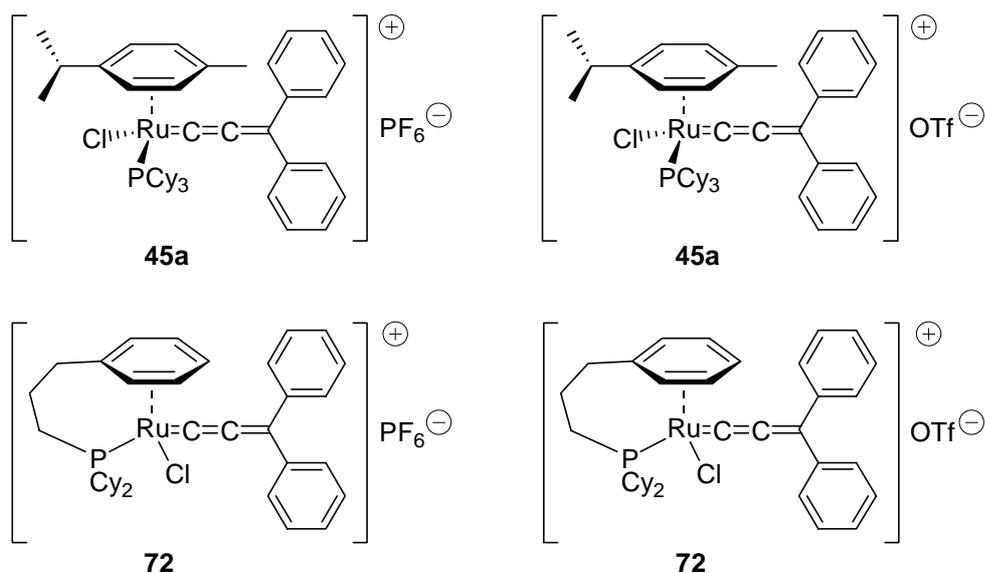
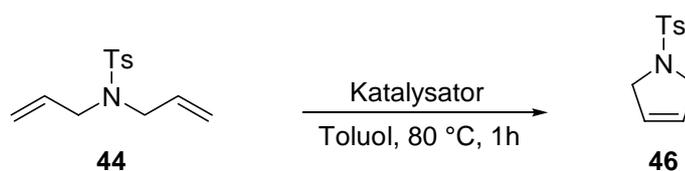


Abbildung 7: Kationische Rutheniumallenylidenkomplexe.

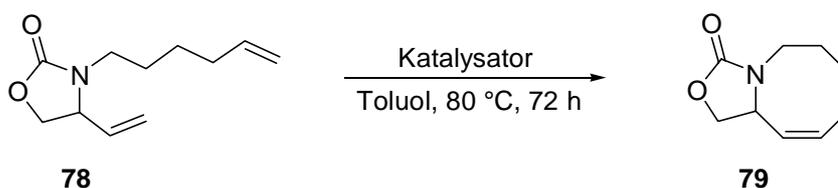
Die Zyklisierung von *N,N*-Diallyltosylamid **44** verläuft erwartungsgemäß mit allen vier Komplexen glatt (Schema 20). Die Aktivität der Katalysatoren hängt dabei hauptsächlich von der Natur des schwach koordinierenden Anions ab. Die Triflatkomplexe **45a**·OTf und **72**·OTf erwiesen sich mit einer Ausbeute von 98 % bzw. 94 % nach 1 h Reaktionszeit den Hexafluorophosphatkomplexen **45a**·PF₆ und **72**·PF₆ als deutlich überlegen (Tabelle 8). Der Aktivitätsunterschied zwischen *p*-Cymol- und Chelatkomplex ist hingegen kaum ausgeprägt.

Schema 20: Zyklisierung von *N,N*-Diallyltosylamid **44**.

Eintrag	Katalysator	Ausbeute(GC) (%)
1	45a ·PF ₆	68
2	45a ·OTf	98
3	72 ·PF ₆	75
4	72 ·OTf	94

Tabelle 8: Zyklisierung von **44** unter Verwendung kationischer Allenylidenkomplexe.

Die Umsetzung des Oxazolidinons **78** zum annellierten Achtring **79** (Schema 21) ließ hingegen deutlichere Reaktivitätsunterschiede erkennen. Das beste Ergebnis, eine Ausbeute von 66 %, wurde mit dem Hexafluorophosphatkomplex **45a**·PF₆ erhalten (Tabelle 9, Eintrag 1). Die Triflatverbindungen **45a**·OTf und **72**·OTf, die sich bei der Metathese von *N,N*-Diallyl-tosylamid **44** als deutlich aktiver herausgestellt hatten, lieferten hier mit 55 % bzw. 47 % des Oxazolidinons **75** etwas geringere Ausbeuten (Tabelle 9, Einträge 2 und 4). Offensichtlich kann die Chelatisierung die Stabilität der Allenylidenkomplexe während der Reaktion nicht in ausreichendem Maße erhöhen.



Schema 21: Zyklisierung von **78** zum annellierten Achtring **79**.

Eintrag	Katalysator	Ausbeute (%)
1	45a ·PF ₆	66
2	45a ·OTf	55
3	72 ·PF ₆	30
4	72 ·OTf	47

Tabelle 9: Zyklisierung von **78** unter Verwendung kationischer Allenylidenkomplexe.

Vergleicht man die chelatisierten Rutheniumkomplexe **72**·PF₆ und **72**·OTf miteinander, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Katalysators durch die Verwendung des Triflats als Gegenanions deutlich erhöht. Im Vergleich mit dem Allenylidenkomplex **45a**·PF₆ liefert der chelatisierte Triflatkomplex **72**·OTf bei der Darstellung kleiner Ringe bessere Ausbeuten bei geringeren Reaktionszeiten. Bei schwierigen Zyklisierungen, die hohe Verdünnung und lange Reaktionszeiten erfordern, erweist sich hingegen der kationische Rutheniumkomplex **45a**·PF₆ als der leistungsfähigste Metathesekatalysator dieser Substanzklasse.

2.2 Neutrale Indenylidenkatalysatoren

2.2.1 Darstellung und Struktur der Indenylidenkomplexe

Im vorigen Kapitel gelang es, das bemerkenswerte Potential von Rutheniumallenylidenkomplexen als Katalysatoren für die Ringschlußolefinmetathese aufzuzeigen. Zunächst waren ausschließlich kationische Verbindungen verwendet worden, und deshalb sollte nun untersucht werden, ob auch neutrale Allenylidenkomplexe Metatheseaktivität aufweisen.

Als besonders vielversprechend erschienen hier die Rutheniumkomplexe **80** und **81** (Abbildung 8), die von A. F. Hill et al. als Allenylidenanaloge zu den von R. H. Grubbs et al. entwickelten Rutheniumcarbenen **11** und **82** beschrieben wurden.^[53]

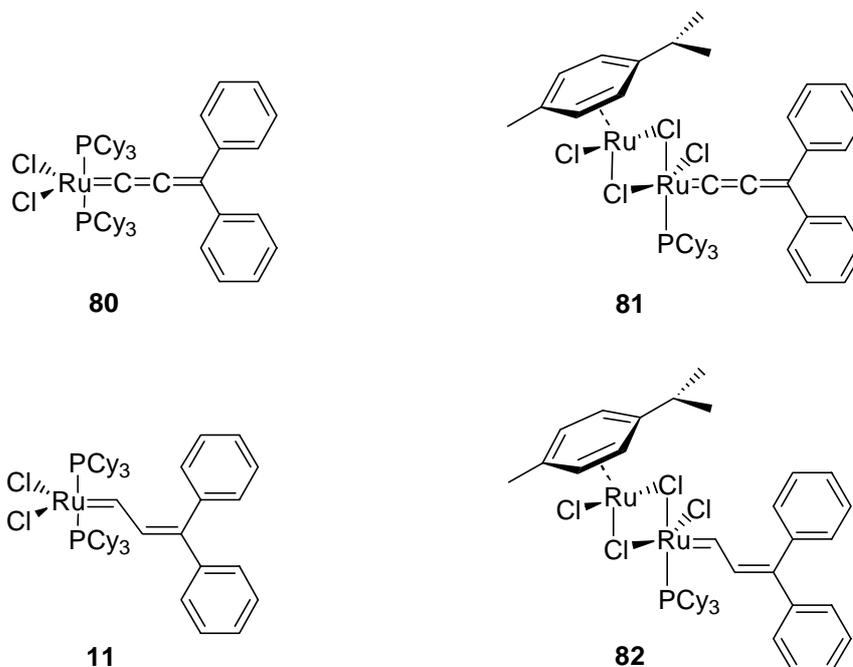


Abbildung 8: **80** und **81** – Analoga zu den Carbenkomplexen **11** und **82**.

Die ersten Experimente wurden mit Proben der Rutheniumverbindungen **80** und **81** vorgenommen, die freundlicherweise von A. F. Hill zur Verfügung gestellt wurden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden größere Mengen des Rutheniumkomplexes **80** nach der veröffentlichten Vorschrift präpariert.^[53] Dabei wurde eine Substanz erhalten, deren ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren mit den beschriebenen Daten übereinstimmten, deren ¹³C-NMR-Spektrum jedoch nicht die für die Allenyliden-Kohlenstoffe charakteristischen Signale aufwies. An einem daraufhin unter identischen Bedingungen aufgenommenen ¹³C-NMR-

Spektrum der von A. F. Hill zur Verfügung gestellten Originalprobe fehlten diese charakteristischen Signale ebenfalls.

Auch das IR-Spektrum von **80** unterstützte die Vermutung, daß es sich nicht um einen Allenylidenkomplex handelte: So werden bei Allenylidenverbindungen gewöhnlich starke Absorptionsbanden im Bereich um 1950 cm^{-1} beobachtet. Das IR-Spektrum von **80** hingegen zeigt an dieser Stelle nur eine sehr schwach ausgeprägte Bande.

Eine Kristallstruktur der Verbindung **80** konnte leider nicht erhalten werden, jedoch gelang die Aufklärung der tatsächlichen Struktur von **80** durch NMR-Spektroskopie. Detaillierte NMR-Studien, die an dem Rutheniumkomplex **83**, einem Vorläufer von **80**, vorgenommen wurden, ergaben, daß es sich bei den Rutheniumverbindungen nicht um Allenylidenkomplexe sondern um die Indenylidenkomplexe **83** - **85** handelt (Abbildung 9). Belegt wurde dies durch 2-D- $^1J(\text{C,H})$ korrelierte ^{13}C -, ^1H -, DEPT- und NOESY-Experimente, mit deren Hilfe die einzelnen Signale genau zugeordnet werden konnten. So entspricht ein Signal bei 117.6 ppm C-3 des Indenylidengerüsts. Bei den Signalen bei 210.0 und 174.1 ppm, die ursprünglich von A. F. Hill et al. C_β und C_γ der Allenylideneinheit zugeordnet worden waren, handelt es sich möglicherweise um Artefakte. Sie wurden in den von uns synthetisierten Proben nicht gefunden. Im Protonenspektrum entspricht das Signal bei 7.39 ppm dem Proton an C-2 des Indenylidens **84**.

Ebenso handelt es sich bei dem bimetallische Rutheniumkomplex **81**, der aus dem Monomeren **84** dargestellt wird, in Wahrheit um den Indenylidenkomplex **85** (Abbildung 9).

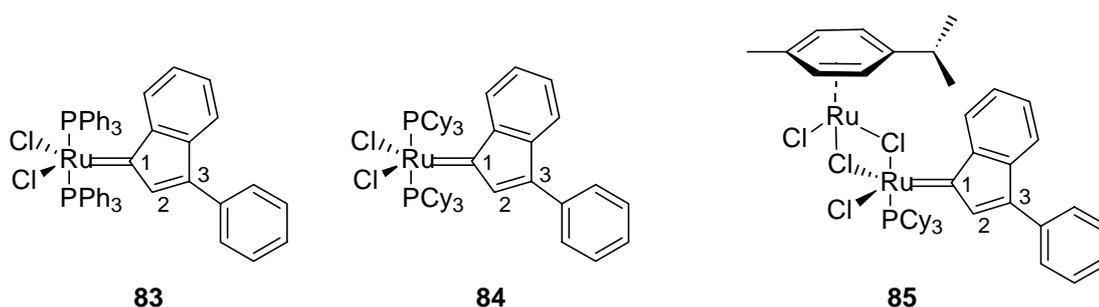
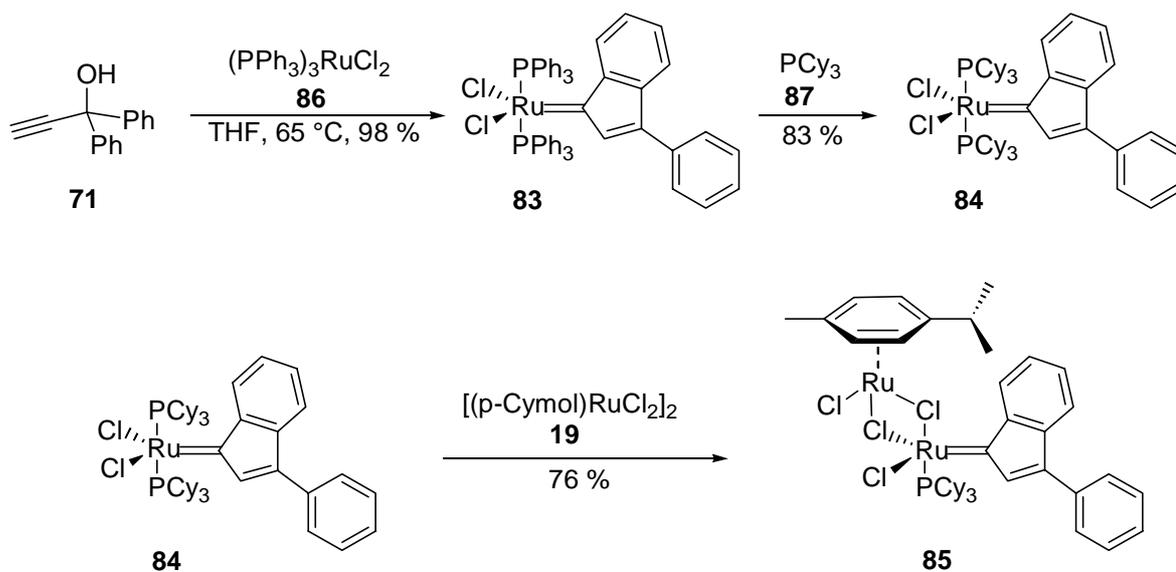


Abbildung 9: Tatsächliche Struktur der Indenylidenkomplexe **84** und **85**.

Die Darstellung der Indenylidenkomplexe **84** und **85** weist Parallelen zur Synthese der im vorigen Kapitel beschriebenen kationischen Allenylidenkomplexe auf. So wird auch hier das Kohlenstoffgerüst des Indenylidenkomplexes **83** durch die Umsetzung einer elektronenreichen Rutheniumverbindung mit 1,1-Diphenylpropinol **71** aufgebaut (Schema 22). Anders als bei der Darstellung der kationischen Komplexe wird hier von Tris(triphenylphosphan)-

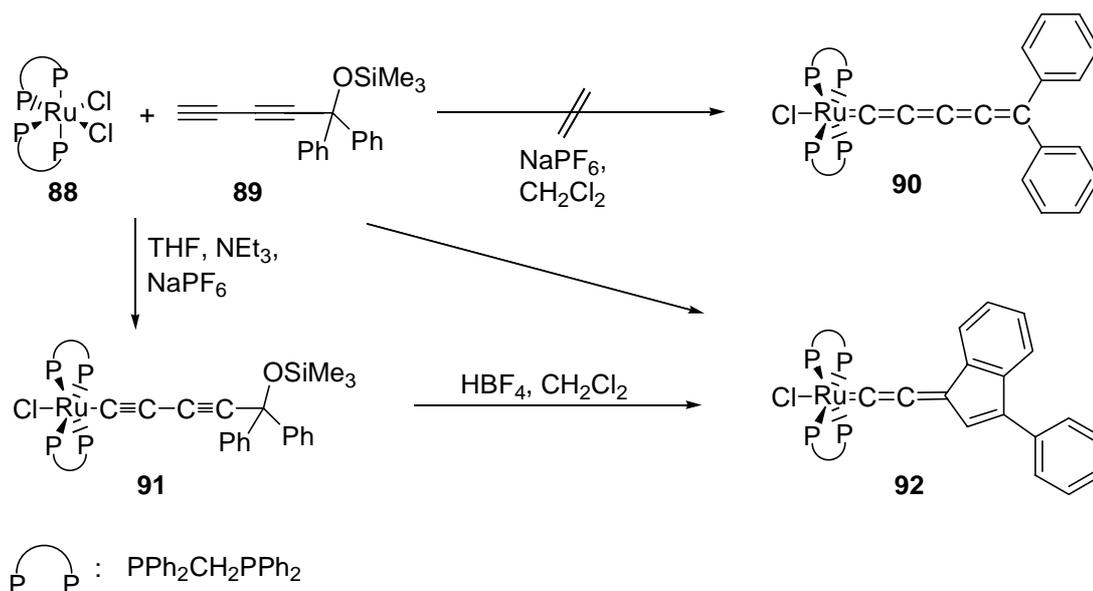
rutheniumdichlorid **86** ausgegangen. Dabei wurde der Indenylidenkomplex **83** mit einer Ausbeute von 98 % erhalten. In einem zweiten Schritt lieferte der Austausch der Triphenylphosphan- gegen Tricyclohexylphosphanliganden den reaktiveren Komplex **84** mit einer Ausbeute von 83 %. Der bimetallische Komplex **85** wurde durch die Umsetzung von **84** mit $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ mit einer Ausbeute von 76 % erhalten (Schema 22).



Schema 22: Darstellung der Indenylidenkomplexe **84** und **85**.

Formal entsteht der Indenylidenkomplex **84** aus der Addition einer Phenyl-H-Bindung an den α -Kohlenstoff eines intermediär gebildeten Rutheniumallenylidenkomplexes.

Eine ähnliche Reaktion wurde bei Versuchen zur Darstellung von Rutheniumpentaenkomplexen beobachtet (Schema 23).^[54] Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]$ **88** mit dem Bisalkin **89** in Gegenwart von Natriumhexafluorophosphat wurde anstelle des erwarteten Metallacumulens **90** das Indenylallenyliden **92** erhalten (Schema 23). Bei einer Reaktionsführung in Tetrahydrofuran in Gegenwart einer Base konnte der Bisalkinkomplex **91** isoliert werden, der in Gegenwart einer Säure zu **92** umlagerte.



Schema 23: Versuch der Darstellung eines Pentaenkomplexes.^[54]

2.2.2 Aktivitätstest und Vergleich der Katalysatoren

Die Indenylidenkomplexe **84** und **85** wurden zunächst anhand der Zyklisierung von *N,N*-Diallyltosylamid **44** auf ihre Eignung als Metathesekatalysatoren hin untersucht (Schema 24). Die Reaktion wurde sowohl in Toluol als auch in Dichlormethan durchgeführt.



Schema 24: Zyklisierung von **44** unter Verwendung der Indenylidenkomplexe **84** und **85**.

In diesen Lösungsmitteln erwiesen sich sowohl der monometallische **84** als auch der bimetallische Indenylidenkomplex **85** als hochaktive Metathesekatalysatoren.^[55] Eine Reaktionsführung in Dichlormethan lieferte dabei etwas bessere Ergebnisse als in Toluol (Tabelle 10, Einträge 1, 2, 5 und 6). Beide Katalysatoren sind schon bei Raumtemperatur sehr aktiv, so daß bei Verwendung von nur 1 mol-% Rutheniumkomplex mit beiden Katalysatoren bereits nach einer Stunde Reaktionszeit das Zyklisierungsprodukt fast quantitativ erhalten wurde (Tabelle 10, Einträge 4 und 7).

Eintrag	Katalysator	mol-% Katalysator	Lösungsmittel	t (h)	T (°C)	Ausbeute (%)
1	84	10	Toluol	1	80	85
2	84	10	CH ₂ Cl ₂	1	40	96
3	84	10	CH ₂ Cl ₂	1	20	93
4	84	1	CH ₂ Cl ₂	2	20	98
5	85	8	Toluol	1	80	90
6	85	6	CH ₂ Cl ₂	14	20	96
7	85	1	CH ₂ Cl ₂	17	20	99

Tabelle 10: Zyklisierung von **44** unter Verwendung der Indenylidenkomplexe **84** und **85**.

Um die Anwendungsbreite der beiden Katalysatoren genauer zu untersuchen, wurden als Substrate eine Reihe von Malonesterderivaten verwendet, die zu unterschiedlich substituierten kleinen Ringen führen (Tabelle 11). Dabei erfolgte die Umsetzung der Substrate bei Raumtemperatur unter Verwendung von 2 mol-% Katalysator in Dichlormethan. Ungesättigte Fünf-, Sechs- und Siebenringe mit einer disubstituierten Doppelbindung konnten durchweg in sehr guten Ausbeute von bis zu 94 % erhalten werden. Dabei spielte es bezüglich der Ausbeute an **94** keine Rolle, ob ein α,ω -Dien wie **93** zyklisiert oder ob, wie bei **95**, eine innenständige Doppelbindung angegriffen wurde (Tabelle 11, Einträge 1 und 2). Im letzteren Fall waren allerdings erwartungsgemäß längere Reaktionszeiten notwendig. Mit beiden Katalysatoren sind auch Ringe mit trisubstituierten Doppelbindungen zugänglich (Tabelle 11, Eintrag 3). Analog zu den von Grubbs et al. entwickelten Rutheniumkomplexen **11** und **12** konnte jedoch auch hier kein Zugang zu tetrasubstituierten Doppelbindungen geschaffen werden (Tabelle 11, Eintrag 4).

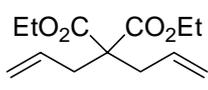
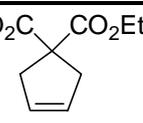
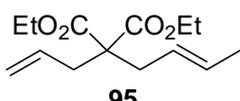
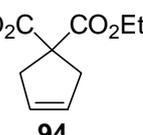
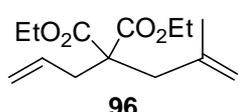
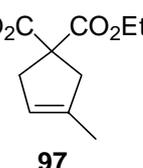
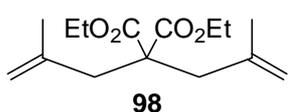
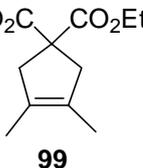
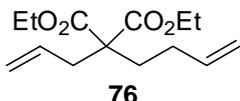
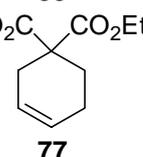
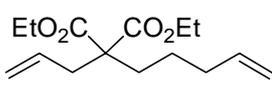
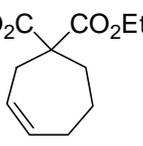
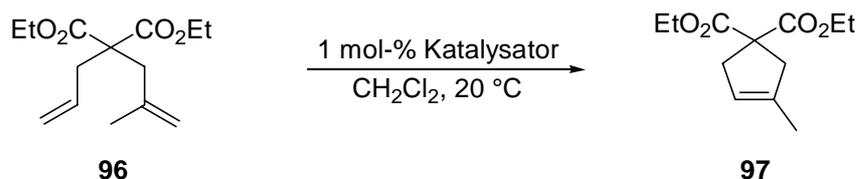
Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute (%) (Kat. 84)	Ausbeute (%) (Kat. 85)
1	 93	 94	93	91
2	 95	 94	92	89
3	 96	 97	83	75
4	 98	 99	-	-
5	 76	 77	92	94
6	 100	 101	94	94

Tabelle 11: Zyklisierung von Malonesterderivaten.

Bei den bisher untersuchten Substraten lieferten die beiden Komplexe **84** und **85** vergleichbar gute Ausbeuten. Um eine bessere Aussage über ihre relative Reaktivität treffen zu können, wurde die Kinetik der Zyklisierung von **96** genauer untersucht (Schema 25). Dieses Substrat wurde gewählt, da der Aufbau einer trisubstituierten Doppelbindung langsamer erfolgt und die Reaktivitätsunterschiede der beiden Katalysatoren somit deutlicher hervortreten. Die Reaktion wurde in Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Verwendung von 1 mol-% Katalysator durchgeführt. In bestimmten Zeitabständen wurde ein Aliquot der Reaktionsmischung entnommen, über Kieselgel filtriert, um den Katalysator zu entfernen, und anschließend gaschromatographisch analysiert.



Schema 25: Darstellung eines Fünfrings mit trisubstituierter Doppelbindung.

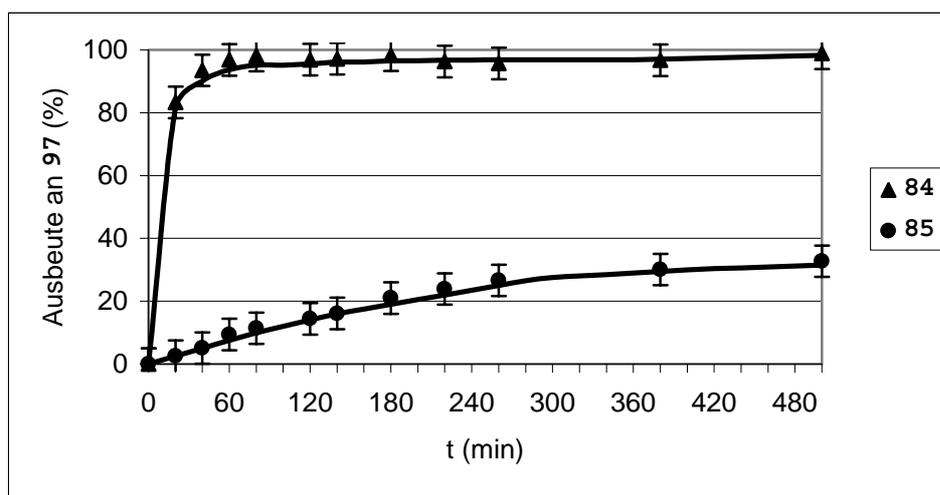


Abbildung 10: Kinetik der Zyklisierung von **96**.

Es zeigte sich, daß im Falle des Komplexes **84** die Reaktion bereits nach 60 Minuten nahezu vollständig abgelaufen war, während die Konzentration des Zyklisierungsproduktes bei Verwendung des bimetalischen Komplexes **85** nur langsam zunahm (Abbildung 10). Der Komplex ist offensichtlich nicht ausreichend stabil, um unter diesen Reaktionsbedingungen das Substrat vollständig umzusetzen. Als die Reaktion nach 24 h abgebrochen wurde, lagen noch 65 % des Ausgangsmaterials unverändert vor.

Der monometallische Komplex **84** hatte sich somit eindeutig als der reaktivere der beiden Indenylidenkomplexe erwiesen. Dieses Ergebnis ist überraschend, da das von Grubbs et al. beschriebene bimetalliche Rutheniumcarben **82** gegenüber dem monometallischen Rutheniumcarben **11** eine deutlich erhöhte Aktivität zeigt.^[18] Dies wurde von Grubbs et al. darauf zurückgeführt, daß die Metathesereaktion bei Verwendung von **82** nach einem assoziativen Mechanismus verläuft und somit rascher initiiert wird. Im Falle des bimetalischen Indenylidenkomplexes **85** scheint diese Art der Aktivierung keine nennenswerte Rolle zu spielen.

2.2.3 Anwendung der Indenylidenkomplexe in der Ringschlußolefinmetathese

Bei den Indenylidenkomplexen **84** und **85** handelt es sich um hochaktive Metathesekatalysatoren, die bei der Synthese kleiner Ringe exzellente Ergebnisse lieferten und nun mit anderen Substraten umgesetzt werden sollten. Die Zyklisierungen wurden dabei unter Verwendung von 2 mol-% Katalysator in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt.

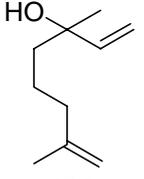
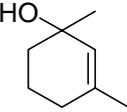
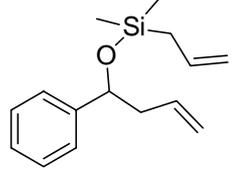
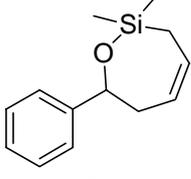
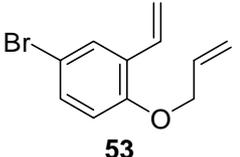
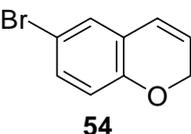
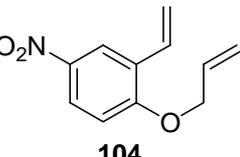
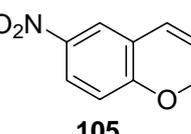
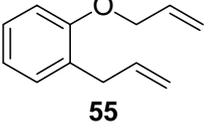
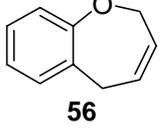
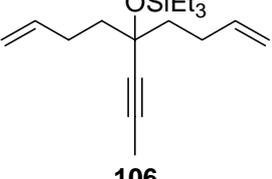
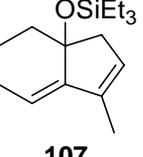
Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute (%) (Kat. 84)	Ausbeute (%) (Kat. 85)
1	 102	 103	-	-
2	 49	 50	97	87
3	 53	 54	94	60
4	 104	 105	97	71
5	 55	 56	86	92
6	 106	 107	79	81

Tabelle 12: Darstellung verschiedener Cycloalkene unter Verwendung von **84** und **85**.

Bei der Metathese des tertiären Alkohols **102** wurde auch nach längeren Reaktionszeiten bei erhöhter Temperatur kein Umsatz erzielt und das Edukt konnte nahezu vollständig reisoliert werden (Tabelle 12, Eintrag 1). Dies ist vermutlich auf sterische Hinderungen zurückzuführen, da der Katalysator bei anderen Substraten durchaus freie Hydroxygruppen toleriert (s.u.). Die Metathese des Silylethers **49** hingegen verlief glatt mit einer Ausbeute von 97 % bzw. 87 % (Tabelle 12, Eintrag 2). Auch die Styrolerivate **53** und **104** mit verschiedenen Substituenten am Aromaten lieferten sehr gute Ergebnisse (Tabelle 12, Einträge 3 und 4). Erfolgreich war auch die Zyklisierung von **55**, bei der das Oxazepin **56** mit einer Ausbeute von 86 % bzw. 92 % erhalten wurde (Tabelle 12, Eintrag 5). Bei der Umsetzung des Dienins **106** zum Bizyklus **107** wurden ebenfalls sehr gute Ausbeuten erzielt.

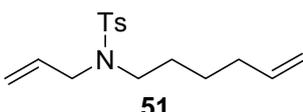
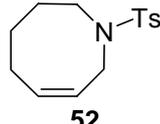
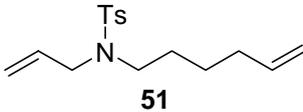
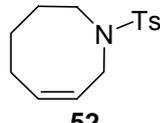
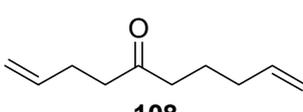
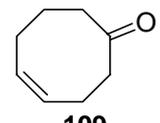
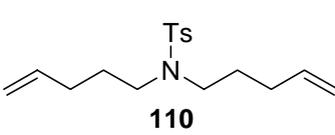
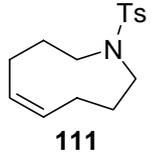
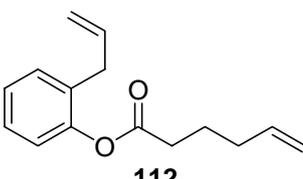
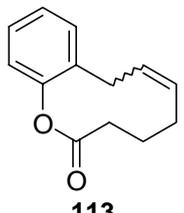
Eintrag	Katalysator	Substrat	Produkt	Ausbeute (%)
1	84	 51	 52	70
2	85	 51	 52	72
3	84	 108	 109	-
4	84	 110	 111	61
5	84	 112	 113	56

Tabelle 13: Darstellung von mittleren Ringen unter Verwendung von **84** und **85**.

Die Darstellung von Achtringen verlief nicht in allen Fällen erfolgreich. Das Toluolsulfonamid **51** ließ sich sowohl mit dem Indenylidenkomplex **84** als auch mit dem bimetalischen

Komplex **85** glatt zyklisieren, wobei man den Achtring **52** mit Ausbeuten von 70 % bzw. 72 % erhält (Tabelle 13, Einträge 1 und 2). Mit dem Keton **108** wurde jedoch kein Umsatz erzielt und das Ausgangsmaterial konnte vollständig reisoliert werden (Tabelle 13, Eintrag 3). Das neungliedrige Toluolsulfonamid **111** wurde mit einer für dieses Substrat sehr guten Ausbeute von 61 % erhalten (Tabelle 13, Eintrag 4). Der *ortho*-substituierte Ester **112** konnte mit einer Ausbeute von 56 % zyklisiert werden (Tabelle 13, Eintrag 5), wobei trotz Hochverdünnungsbedingungen zusätzlich noch 16 % des Dimers erhalten wurden.

Während bei der Zyklisierung von normalen Ringen (5-7) ausschließlich *Z*-konfigurierte Doppelbindungen entstehen, werden bei größeren Ringen hingegen häufig Isomerengemische erhalten. Dabei ist es bisher noch nicht gelungen, das *E:Z*-Verhältnis vorauszusagen oder gar zu beeinflussen. Daher ist es von besonderem Interesse, die mit verschiedenen Katalysatoren erhaltenen *E:Z*-Verhältnisse miteinander zu vergleichen.

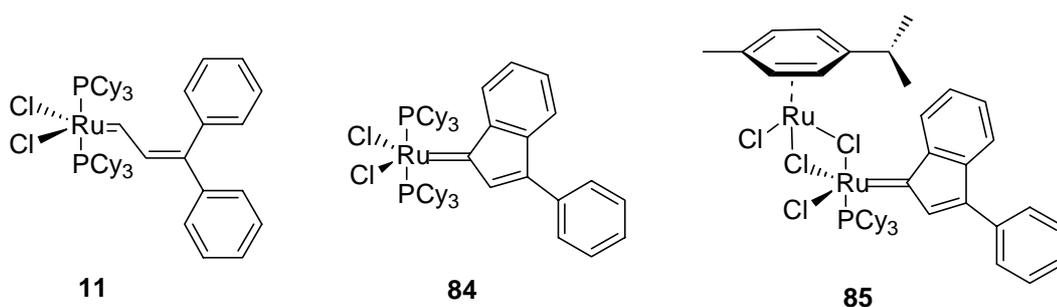
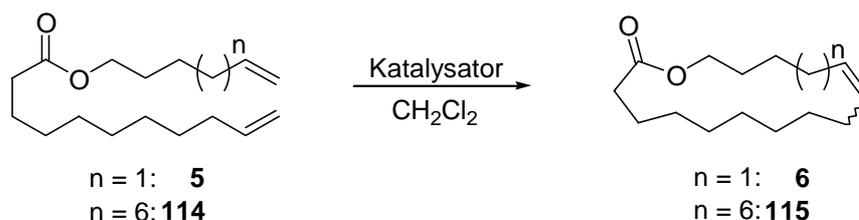


Abbildung 11: Katalysatoren, die zur Darstellung von Makrozyklen verwendet wurden.

Hierzu wurden die sechzehn- bzw. einundzwanziggliedrige Lactone **6** und **114** (Schema 26) sowie das achtzehngliedrige Lactam **62** dargestellt (Schema 27). Als Metathesekatalysatoren wurden der monometallische Indenylidenkomplex **84** und der bimetalliche Indenylidenkomplex **85** eingesetzt und die Ergebnisse mit den Resultaten von Fürstner und Langemann verglichen, die zur Zyklisierung den Vinylalkylidenkomplex **11** verwendet hatten (Abbildung 11).^[34,47]



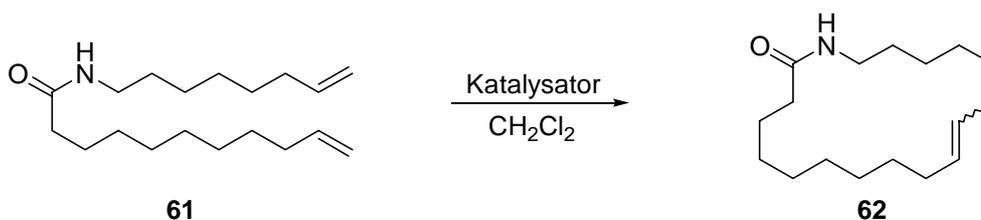
Schema 26: Darstellung von Makrolactonen mittels Metathese.

Eintrag	n	Katalysator	T (°C)	Ausbeute (%)	<i>E:Z</i> (GC)
1 ^[a]	1	11	25	79	1.2:1
2	1	85	25	69	3.3:1
3	1	84	25	75	3.5:1
4	1	84	40	89	3.2:1
5 ^[a]	6	11	25	71	1.4:1
6	6	85	25	83	2.3:1
7	6	84	25	87	2.4:1
8	6	84	40	94	2.4:1

[a] Der Versuch wurde von K. Langemann durchgeführt.

Tabelle 14: Darstellung von Makrolactonen unter Verwendung von **11**, **84** und **85**.

Tatsächlich werden bei der Zyklisierung der Ester **5** und **114** mit dem monometallischen Indenyldenkomplex **84** sowie mit dem bimetalischen Komplex **85** sehr ähnliche *E:Z*-Verhältnisse erhalten (Tabelle 14, Einträge 2, 3, 6 und 7). Zu den bei Verwendung des Vinylalkylidenkomplexes **11** erhaltenen *E:Z*-Verhältnissen der Lactone **6** und **115** besteht allerdings ein deutlicher Unterschied (Tabelle 14, Einträge 1 und 5). Hingegen ist bei beiden Substraten der Einfluß der Reaktionstemperatur auf das *E:Z*-Verhältnis sehr gering (Tabelle 14, Einträge 3, 4, 7 und 8).



Schema 27: Darstellung des Makrolactams **62** mittels Metathese.

Eintrag	Katalysator	T (°C)	Ausbeute (%)	<i>E:Z</i> (GC)
1 ^[a]	11	40	83	2.2:1
2	84	25	82	2.2:1
3	85	25	85	2.1:1

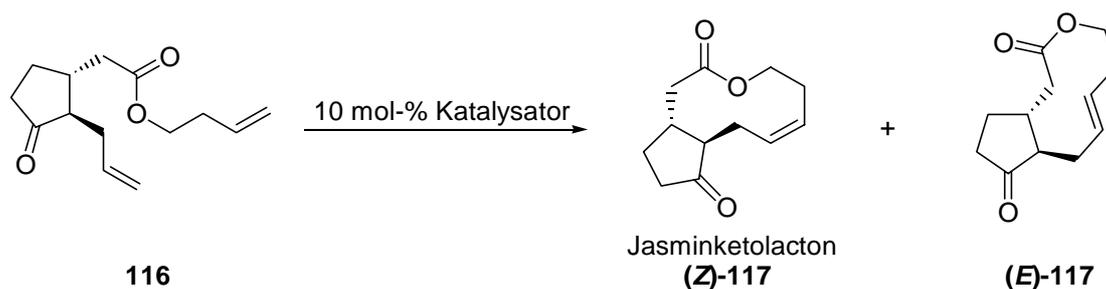
[a] Der Versuch wurde von K. Langemann durchgeführt.

Tabelle 15: Darstellung des Makrolactams **62** unter Verwendung verschiedener Katalysatoren.

Das Lactam **62** wird indessen, unabhängig von der Reaktionstemperatur, mit allen Katalysatoren in ähnlichen *E:Z*-Verhältnissen erhalten (Tabelle 15).

2.2.4 Anwendung der Indenylidenkomplexe in Naturstoffsynthesen

Die Darstellung von Ringen mittlerer Größe (8-11) stellt für alle Zyklisierungsmethoden ein besonderes Problem dar. Deshalb war die Synthese von Jasminketolacton (**Z**)-**117** mittels einer Metathesestrategie ein eindrucksvolles Beispiel für die Leistungsfähigkeit der Olefinmetathese auf diesem Gebiet. Es handelte sich dabei um die erste Anwendung dieser Methodik zur Darstellung eines zehngliedrigen Ringes.^[56] Auch der Indenylidenkomplex **84** sollte nun, um seine Leistungsfähigkeit als Metathesekatalysator unter Beweis zu stellen, mit dem entsprechenden Zyklisierungsvorläufer **116** umgesetzt werden (Schema 28).



Schema 28: Darstellung von Jasminketolacton (**Z**)-**117** mittels Metathese.

Unter Verwendung des Vinylcarbens **11** war die Zyklisierung von **116** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt worden, bei denen unterschiedliche *E:Z*-Verhältnisse beobachtet wurden.^[56] Dabei konnte der höchste Anteil an Jasminketolacton, dem *Z*-Isomer, erzielt werden, wenn die Reaktion bei 80 °C in Toluol durchgeführt wurde (Tabelle 16, Eintrag 5).

Mit dem Indenylidenkomplex **84** wurde unter diesen Reaktionsbedingungen das Zyklisierungsprodukt mit einer geringeren Ausbeute von 51 % erhalten (Tabelle 16, Eintrag 3). Bei einer Reaktionsführung in Dichlormethan bei 40 °C lieferte der Indenylidenkomplex **84** hingegen ein ähnlich gutes Ergebnis wie das Vinylcarben **11** (Tabelle 16, Einträge 2 und 4). Das Zyklisierungsprodukt wurde dabei mit einer Ausbeute von 86 % und einem Isomerenverhältnis von *E:Z* = 1:1.3 erhalten.

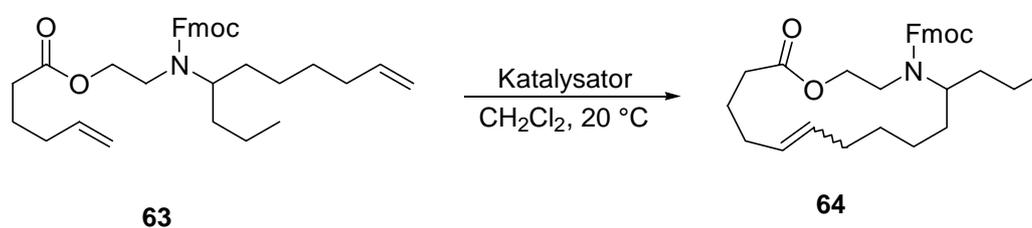
Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	T (°C)	t (h)	Ausbeute (%) (<i>E:Z</i>)
1	84	CH ₂ Cl ₂	20	72	46 (1:1.9)
2	84	CH ₂ Cl ₂	40	48	86 (1:1.3)
3	84	Toluol	80	48	51 (1:1.2)
4 ^[a]	11	CH ₂ Cl ₂	40	48	88 (1:1.4)
5 ^[a]	11	Toluol	80	48	86 (1:2.5)

[a] Der Versuch wurde von T. Müller durchgeführt.

Tabelle 16: Vergleich der Katalysatoren bei der Darstellung von Jasminketolacton (**Z**)-**117**.

Anders als bei dem Vinylcarben beobachtet, führte eine Verringerung der Reaktionstemperatur zu einer Erhöhung des Anteils an *Z*-Isomer. So lieferte, unter Verwendung des Indenylidenkomplexes **84**, eine Zyklisierung bei Raumtemperatur mit einem Isomerenverhältnis von *E:Z* = 1:1.9 den höchsten Anteil an gewünschtem (**Z**)-**117** (Tabelle 16, Eintrag 1).

Auch die Darstellung des Naturstoffs Epilachnen gelang mittels einer Metathesestrategie.^[34,47] Schlüsselschritt ist dabei die Zyklisierung des Diens **63** zum Azamakrolid **64** (Schema 29), von dem aus der Naturstoff in wenigen Stufen zugänglich ist.



Schema 29: Darstellung des Azamakrolids **64**.

Eintrag	Katalysator	t (h)	Ausbeute (%)
1 ^[a]	11	36	89
2	84	48	82
3	85	42	81

[a] Der Versuch wurde von K. Langemann durchgeführt.

Tabelle 17: Vergleich der Katalysatoren bei der Darstellung des Azamakrolids **64**.

Bei Verwendung des Vinylcarbena **11** als Katalysator war das Intermediat **64** mit einer Ausbeute von 89 % erhalten worden (Tabelle 17, Eintrag 1). Eine Metathese unter

Verwendung des Indenylidenkomplexes **84** lieferte das Zyklisierungsprodukt mit einer Ausbeute von 82 %, während bei der Verwendung des bimetalischen Katalysators **85** eine Ausbeute von 81 % erzielt wurde (Tabelle 17, Einträge 2 und 3).

Auch bei anderen, in unserem Arbeitskreis realisierten Naturstoffsynthesen wurden mehrere Katalysatoren verwendet und miteinander verglichen. Dabei lieferte der Indenylidenkomplex **84** durchweg die besten Ergebnisse.

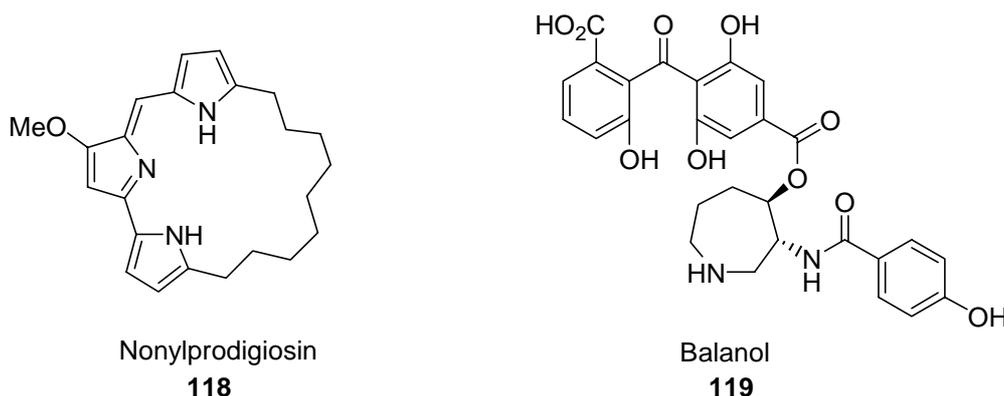
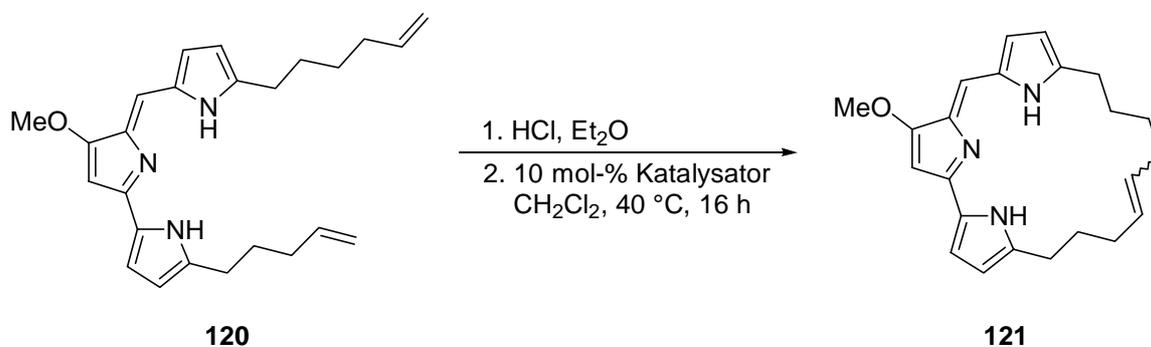


Abbildung 12: Mittels einer Metathesestrategie synthetisierte Naturstoffe.

So wurde die Synthese von Nonylprodigiosin **118** (Abbildung 12), einem Alkaloid mit antibakteriellen, zytotoxischen, und immunosuppressiven Eigenschaften, von J. Grabowski durchgeführt (Schema 30).^[57] Dabei wurde der drei Pyrrolringe enthaltene Makrozyklus mittels einer Ringschlußmetathese aufgebaut. Da freie Aminofunktionen von den verwendeten Katalysatoren nicht toleriert werden, wurde der Zyklisierungsvorläufer **120** als Hydrochlorid eingesetzt und daraus nach der Metathese das freie Pyrrol **121** während der Aufarbeitung freigesetzt (Schema 30).



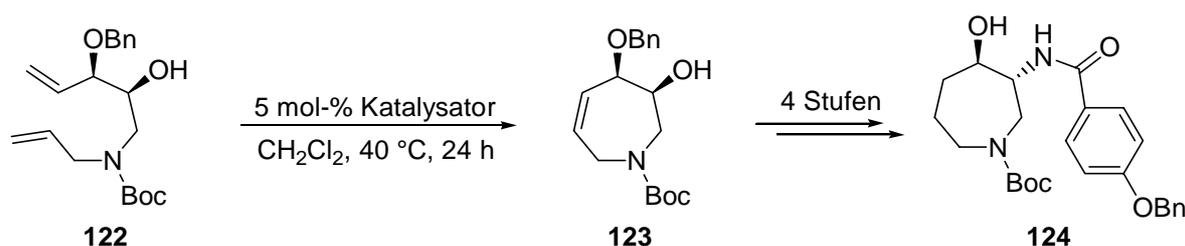
Schema 30: Aufbau des Makrozyklus von Nonylprodigiosin **118** mittels Metathese.

Wurde zur Zyklisierung das Vinylcarben **11** eingesetzt, so erhielt man den gewünschten Makrozyklus mit einer mäßigen Ausbeute von 42 % (Tabelle 18, Eintrag 1). Verwendete man allerdings den Indenylidenkomplex **84**, so konnte die Ausbeute an **121** auf 65 % gesteigert werden (Tabelle 18, Eintrag 2).^[57]

Eintrag	Substrat	Katalysator	Ausbeute (%)
1	120	11	42
2	120	84	65

Tabelle 18: Vergleich der Katalysatoren bei der Darstellung von **121**.^[57]

Bei der von O. R. Thiel durchgeführten formalen Totalsynthese von Balanol **119** (Abbildung 12), einem Proteinkinase C Inhibitor, wurde das Hexahydroazepin **123** durch eine Ring-schlußolefinmetathese aufgebaut (Schema 31).^[58]



Schema 31: Schlüsselschritt der formalen Totalsynthese von Balanol **119**.

Dabei wurden mit dem Rutheniumcarben **12** bzw. mit dem Vinylcarben **11** bei der Zyklisierung von **122** gute Ausbeuten von 64 % bzw. 69 % erhalten (Tabelle 19, Einträge 1 und 2). Hingegen wurden bei Verwendung des Indenylidenkomplexes **84** als Katalysator deutlich bessere Ergebnisse erzielt; das Hexahydroazepin **123** konnte mit einer Ausbeute von 87 % erhalten werden (Tabelle 19, Eintrag 3).^[58]

Eintrag	Substrat	Katalysator	Ausbeute
1	122	12	64
2	122	11	69
3	122	84	87

Tabelle 19: Vergleich der Katalysatoren bei der Darstellung des Hexahydroazepins **123**.^[58]

Es konnte also gezeigt werden, daß es sich bei den Indenylidenkomplexen **84** und **85** um hochaktive Metathesekatalysatoren handelt. Dabei werden, vor allem mit der monometallischen Verbindung **84**, im Vergleich mit Katalysatoren wie dem Vinylcarben **11** oder dem Rutheniumcarben **12** mindestens genauso gute und häufig sogar signifikant bessere Ergebnisse erzielt. Angesichts der besonders einfachen Darstellung unter Verwendung von Diphenylpropinol als Carben-Quelle stellen die Indenylidenkomplexe somit eine attraktive Alternative zu den klassischen, von R. H. Grubbs et al. entwickelten Metathesekatalysatoren dar.

2.3 Thermographisches Katalysatorscreening

2.3.1 Einleitung

Die Einführung kombinatorischer Methoden in der organischen Chemie erlaubte die Darstellung einer großen Anzahl neuer Substanzen innerhalb einer kurzen Zeitspanne. Insbesondere in der pharmazeutischen Forschung konnte sich diese Methodik rasch etablieren, da sie einen neuartigen und effizienten Zugang zu vielversprechenden Leitstrukturen für neue Medikamente eröffnet. Anstelle der schrittweisen Optimierung eines pharmakologisch aktiven Substrats trat die parallele Synthese einer Vielzahl, sich jeweils in Details voneinander unterscheidender Substanzen. Die Herausforderung besteht nun darin, aus einer kombinatorisch dargestellten Bibliothek das Substrat mit der am stärksten ausgeprägten pharmakologischen Aktivität zu identifizieren. Dabei war die Entwicklung von High-Throughput Screening Methodiken von entscheidender Bedeutung, um diese Aufgabe in möglichst kurzer Zeit zu bewältigen.^[59]

Vergleichbare Methoden für metallkatalysierte Reaktionen, die rasch Aufschluß über die Leistungsfähigkeit einer Bibliothek von Katalysatoren geben könnten, sind hingegen kaum entwickelt.^[60]

In neuester Zeit zeigte es sich allerdings, daß thermographische Screening-Methoden geeignet sind, die Effizienz der bei einer organischen Reaktion verwendeten Katalysatoren zu vergleichen. Dies gelang sowohl bei heterogen katalysierten Reaktionen wie der durch amorphe mikroporöse Mischoxide (AMM) vermittelten Hydrierung und Oxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen^[61] als auch bei homogen katalysierten Reaktionen wie der ringöffnenden Hydrolyse von Epoxiden oder der Lipase-katalysierten enantioselektiven Acylierung von Alkoholen.^[62]

2.3.2 Thermographisches Screening der Zyklisierung von Octadien

Obwohl mittlerweile eine Vielzahl homogener Katalysatoren bei der Ringschlußolefinmetathese verwendet wurde, ist ein einfacher und direkter Vergleich der einzelnen Komplexe bisher nicht möglich.

Der Aufbau eines Screening-Systems für Metathesekatalysatoren würde einen parallelen Umsatz verschiedener Katalysatoren ermöglichen und somit einen direkten Vergleich ihrer

Aktivitäten erlauben. Deshalb sollte in Zusammenarbeit mit M. H. Becker aus dem Arbeitskreis von M. T. Reetz ein geeignetes System zum thermographischen Screening von Metathesekatalysatoren aufgebaut werden. Als Modell einer Katalysatorbibliothek wurde ein Set von vier Katalysatoren verwendet: das Rutheniumcarben **12**, das Vinylcarben **11**, der monometallische Indenylidenkomplex **84** sowie der bimetallische Indenylidenkomplex **85** (Abbildung 13).

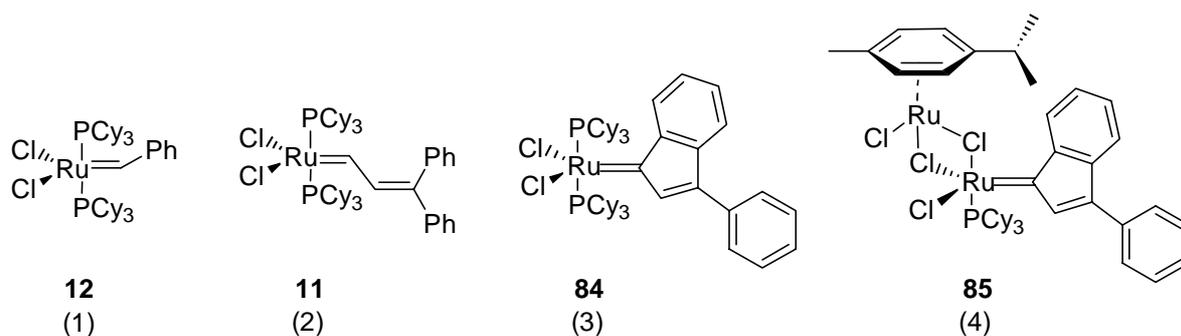
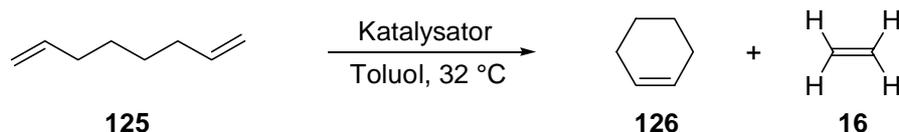


Abbildung 13: Zum thermographischen Screening verwendete Katalysatoren. (Die in Klammern angegebenen Ziffern 1-4 beziehen sich auf die in den thermographischen Aufnahmen in den Abb. 14 und 16 getroffene Kennzeichnung.)

Als Modellreaktion wurde die Zyklisierung von 1,7-Oktadien zu Cyclohexen gewählt (Schema 32). Diese Reaktion läuft sehr rasch ab, und es ist sogar möglich, sie ohne Lösungsmittel durchzuführen, ohne daß Oligomere entstehen.



Schema 32: Zyklisierung von 1,7-Octadien **125**.

Die Versuche wurden in Glasgefäßen von etwa 1 ml Fassungsvermögen durchgeführt. Diese waren in einen speziell angefertigten Aluminiumsockel eingelassen, der auf einem kommerziell erhältlichen Eppendorf-Thermomixer befestigt war.

Die mit den Ziffern 1-4 bzw. dem Buchstaben c bezeichneten Gefäße (Abbildung 14) wurden mit jeweils 100 µl einer 0.01 M Lösung der Katalysatoren **12** (1 und c), **11** (2), **84** (3) und **85** (4) in Toluol gefüllt. Dabei wurde Toluol anstelle des gebräuchlicheren Dichlormethans als Lösungsmittel gewählt, da aufgrund seines geringeren Dampfdrucks der Anteil der

Verdampfungswärme und damit eine mögliche Verfälschung der Messung minimiert wird. Um die während der Reaktion auftretenden Temperaturveränderungen quantifizieren zu können, wurde zunächst eine Kalibrierungsmessung durchgeführt. Bei sechs verschiedenen Temperaturen zwischen 27 °C und 37 °C wurde die Wärmestrahlung des oben beschriebenen Systems aufgenommen und anschließend eine nichtlineare Regression durchgeführt. Die Messung selbst wurde anschließend bei einer Temperatur von 30 °C vorgenommen. Um nur die Wärmestrahlung der Reaktion sichtbar werden zu lassen, wurde vor Beginn der Reaktion eine Offset-IR-Thermographiemessung vorgenommen (Abbildung 14a).

Zum Initiieren der Reaktion wurden in die mit den Ziffern 1-4 gekennzeichneten Gefäße jeweils 100 µl 1,7-Octadien gegeben. Das mit c bezeichnete Gefäß diente als Kontrolle und wurde deshalb mit 100 µl *n*-Octan versetzt, das zwar ähnliche physikalische Eigenschaften wie 1,7-Octadien aufweist, mit den Rutheniumkomplexen allerdings nicht reagiert. Ein Vergleich der Gefäße 1-4 mit c kann somit zeigen, ob eine beobachtete Temperaturänderung in den Gefäßen tatsächlich auf die Metathese des Substrats oder nur auf physikalische Effekte wie die Mischungswärme der Lösungen oder die Änderung von deren Emissivität zurückzuführen ist.

Nach Zugabe von 1,7-Octadien bzw. *n*-Octan zu den Katalysatorlösungen wurde alle 30 Sekunden eine thermographische Aufnahme gemacht, die aus 250, mit einer Frequenz von 50 Hz aufgenommenen Einzelbildern gemittelt wurde. Zwischen den thermographischen Aufnahmen wurde für jeweils 5-10 Sekunden geschüttelt.

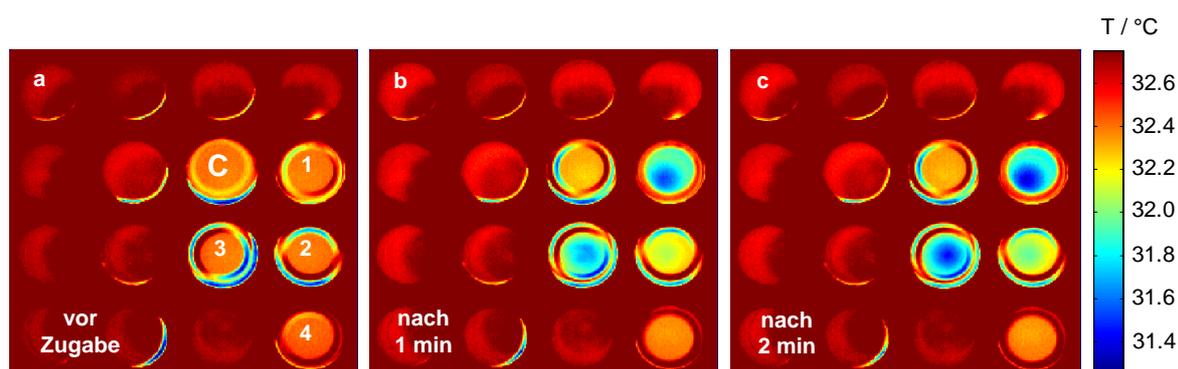


Abbildung 14: Thermographische Aufnahmen der Metathese von 1,7-Octadien **125**.

Die in Abbildung 14b gezeigte Aufnahme wurde eine Minute nach der Zugabe des Substrats gemacht. Man beobachtet eine deutliche Farbänderung in den Gefäßen 1 und 3, die Lösungen des Rutheniumcarbens **12** bzw. des monomeren Indenyldenkomplexes **84** enthalten. Ein

Vergleich mit der Farbskala zeigt, daß sich die Lösungen abgekühlt haben. Nach einer weiteren Minute Reaktionszeit tritt dieser Effekt noch deutlicher hervor (Abbildung 14c). Die Lösungen in den Gefäßen 1 und 3 sind um etwa 0.8 °C kälter als die Lösung im Kontrollgefäß c. Eine etwas schwächere, aber dennoch deutlich ausgeprägte Abkühlung tritt im Gefäß 2 auf, das eine Lösung des Vinylcarbens **11** enthält. Keine oder nur eine sehr schwache Temperaturänderung zeigt die Lösung in Gefäß 4, die den bimetallischen Indenylidenkomplex **85** enthält. Der in den Abbildungen 13b und 13c beobachtete endotherme Effekt korreliert mit der Rate der durch die jeweiligen Komplexe katalysierten Metathesereaktion, und der Grad der Temperaturänderung läßt somit Rückschlüsse auf die Aktivität der Katalysatoren zu.

Die Ursachen für diesen endothermen Effekt sind jedoch noch nicht eindeutig geklärt. Thermodynamische Berechnungen, die mit dem Programm ASPIN durchgeführt wurden,^[63] ergaben für die Umsetzung von 1,7-Octadien zu Cyclohexen und Ethen bei einer Temperatur von 30 °C und einem Druck von 1 bar eine Standardreaktionsenthalpie von 4.8 kJ/mol. Es handelt sich somit bei dieser Metathese um eine schwach endotherme oder annähernd thermo-neutrale Reaktion, was durchaus im Einklang mit den beobachteten Temperaturänderungen steht. Es ist allerdings anzunehmen, daß auch die Mischungs- bzw. Solvationsenthalpie oder die Verdampfungswärme des gebildeten Ethens einen Beitrag zu den beobachteten endothermen Effekten liefern. Da aber alle diese Effekte direkt proportional zum Umsatz sind, können die Aktivitäten der Katalysatoren untereinander verglichen werden, ohne daß der genaue Anteil der einzelnen Beiträge zu dem beobachteten endothermen Gesamteffekt bekannt ist.

In dem vorliegenden Testsystem erweisen sich somit der monometallische Indenylidenkomplex **84** und das Rutheniumcarben **12** als die aktivsten Katalysatoren.

2.3.3 Thermographisches Screening der Umsetzung mit Malonesterderivaten

Anhand der Metathese von 1,7-Octadien konnte erstmals gezeigt werden, daß auch endotherme Reaktionen thermographisch verfolgt werden können.^[64] Um eine breitere Basis für den Vergleich der Katalysatoren zu legen, wurden die oben beschriebenen Komplexe mit einer Reihe von Malonesterderivaten umgesetzt, die zu unterschiedlich großen Ringen mit verschiedenen Substitutionsmustern führen (Abbildung 15). So sollte ein fünfgliedriger Ring einerseits aus dem α,ω -Dien **93**, andererseits aus dem Vorläufer **95** mit einer internen Doppelbindung gebildet werden. Anhand der Substrate **93** und **96** kann die Reaktions-

geschwindigkeit der zu einer disubstituierten mit der zu einer trisubstituierten Doppelbindung führenden Metathese verglichen werden. Ein sechs- bzw. ein siebengliedriger Ring wird aus den Substraten **76** bzw. **100** dargestellt.

Der Reaktionsaufbau ist ähnlich wie bei der Zyklisierung von 1,7-Octadien. Hier wurden die Versuche allerdings in Polypropylen-Mikrotiterplatten durchgeführt. Die Kavitäten der mit den Buchstaben A-E bezeichneten Spalten sind mit jeweils 100 μl der entsprechenden Diene gefüllt. Wie oben beschrieben wurden zunächst eine Kalibrierungsmessung und eine nicht-lineare Regression durchgeführt und anschließend bei 30 $^{\circ}\text{C}$ (Reaktionstemperatur) eine Offset-IR-Thermographiemessung vorgenommen.

Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 0.01 M Lösungen der Katalysatoren in Toluol initiiert, indem spaltenweise je 100 μl einer Lösung der Katalysatoren 1-4 mittels einer Mehrkanalpipette gleichzeitig zu jeweils einem Substrat gegeben wurden. Dabei wurde in Spalte E begonnen, und nacheinander wurden die Spalten D, C, B und A mit den Katalysatorlösungen versetzt. Wie oben beschrieben, wurde alle 30 Sekunden eine aus 250 Einzelbildern gemittelte thermographische Aufnahme gemacht und dazwischen für jeweils 10 Sekunden geschüttelt.

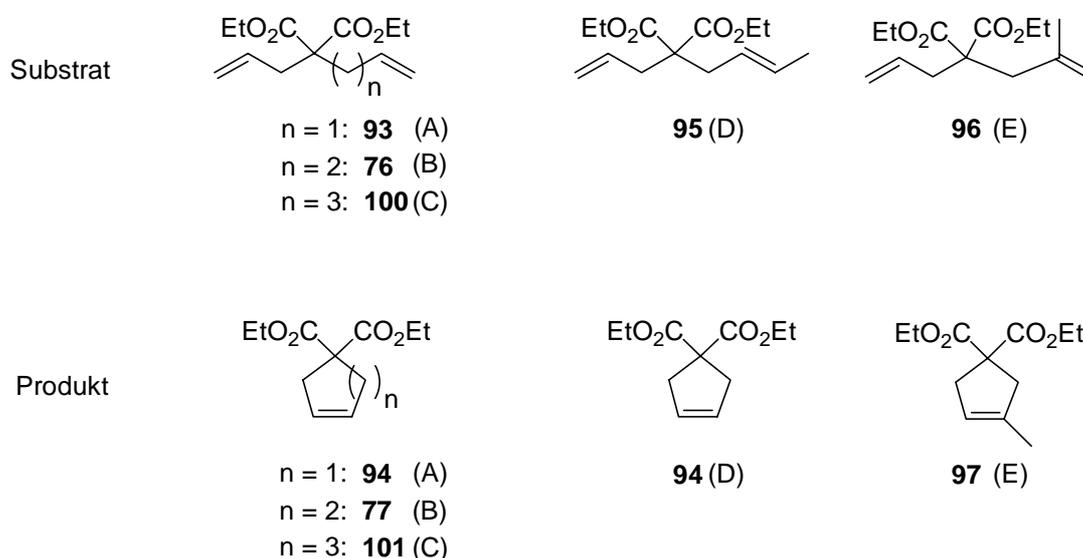


Abbildung 15: Substrate für das thermographische Screening.

Wie bereits bei der Umsetzung mit 1,7-Octadien **125** beobachtet, erwiesen sich das Rutheniumcarben **12** (Abbildung 16, Zeile Nr. 1) sowie der monometallische Indenyliidenkomplex **84** (Abbildung 16, Zeile Nr. 3) als die reaktivsten Katalysatoren, während der

bimetallische Indenylidenkomplex **85** (Abbildung 16, Zeile Nr. 4) nur geringe Aktivität zeigte. Auch hier wurde wiederum ein endothermer Effekt beobachtet.

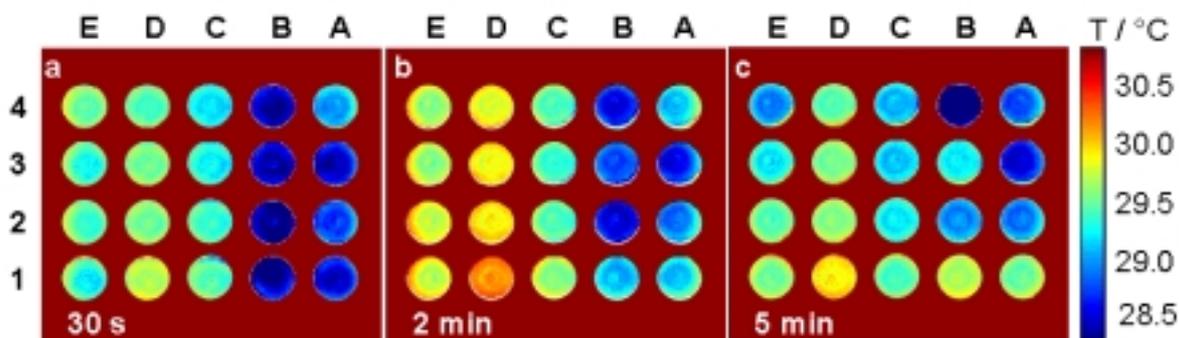


Abbildung 16: Thermographische Aufnahmen der Metathese von Malonesterderivaten.

Die Zyklisierung des disubstituierten 5- und des 6-Rings (Abbildung 16, Spalten A bzw. B) war schon nach wenigen Minuten nahezu vollständig erfolgt. Die thermographische Aufnahme (Abbildung 16a), die 30 Sekunden nach der letzten Substratzugabe gemacht wurde, zeigt in Spalte B bei allen Katalysatoren eine tiefblaue Farbe, die ein Indikator für den Ablauf der Reaktion ist. In Abbildung 16c, 5 min nach der letzten Substratzugabe, haben sich die Lösungen in B1 und B3 bereits wieder erwärmt, was auf eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. eine bereits abgeschlossene Zyklisierung hindeutet. Die in B4 befindliche Lösung hat sich hingegen noch stärker abgekühlt. Der Katalysator **85** hat seine Aktivität demnach langsamer gesteigert als die anderen Katalysatoren, da erst jetzt sein volles Potential erreicht wird. Ähnliche Effekte sind bei dem sich in Spalte A befindenden Substrat **93** zu beobachten und in sehr viel schwächerem Maße auch bei dem sich in Spalte C befindenden Malonesterderivat **100**.

Die Substrate in den Spalten C, D und E scheinen kaum zu reagieren. Dies ist auf die durch die sequentielle Zugabe bedingte Verzögerung zurückzuführen, die die erste thermographische Aufnahme erst 90 Sekunden nach der Katalysatorzugabe zu Spalte E erlaubt. Zu diesem Zeitpunkt sind die Reaktionen in den Spalten E, D und C größtenteils beendet – obwohl es sich um die weniger reaktiven Substrate handelt – und nur in der den weniger aktiven Katalysator **85** enthaltenden Reihe 4 ist noch eine deutliche Abkühlung der Lösungen zu beobachten.

Kontrollversuche, bei der die Katalysatoren in anderer Reihenfolge zu den Substraten gegeben wurden, zeigten jedoch das gleiche Reaktivitätsmuster. Während der bimetalliche Indenylidenkomplex **85** nur langsam reagiert, zeigen stets der monometallische Indenylidenkomplex **84** und das Rutheniumcarben **12** die höchste Aktivität.

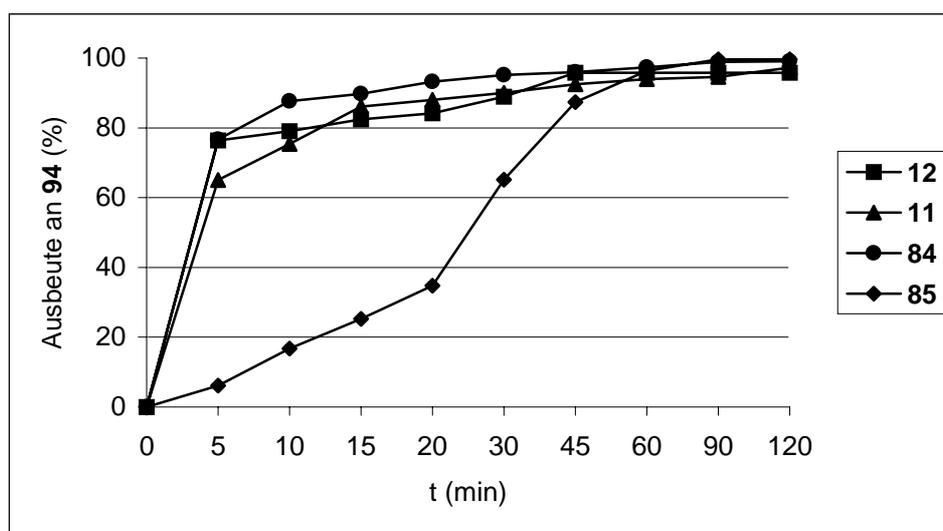


Abbildung 17: Kinetik der Metathese von Allylbut-2-enyldiethylmalonat **95**.

Diese Beobachtungen wurden auch durch Versuche im Labormaßstab bestätigt. Dabei wurde bei einer Katalysatorkonzentration von 1 mol-% eine 0.1 M Lösung des Substrats **95** in Toluol mit den Komplexen 1-4 umgesetzt und die Reaktion gaschromatographisch verfolgt. Wie bei den thermographischen Aufnahmen zeigen der monometallische Indenylidenkomplex **84** und das Rutheniumcarben **12** die höchste, der bimetallische Indenylidenkomplex **85** die geringste Aktivität (Abbildung 17).

Somit konnte hier ein einfaches und effizientes System zum Screening von Metathesekatalysatoren mittels IR-Thermographie etabliert werden.^[64] Wie anhand von Modellreaktionen demonstriert wurde, können dabei sowohl die relative Geschwindigkeit, mit der unterschiedliche Katalysatoren die Ringschlußmetathese initiieren, als auch die unterschiedliche Reaktivität verschieden substituierter Diene miteinander verglichen werden.

2.4 Formale Totalsynthese von Ascidiatrienolide A

2.4.1 Einleitung

In den vorigen Kapiteln wurde die Anwendungsbreite des Indenylidenkomplexes **84** durch die Umsetzung mit Modellsubstraten und durch den Vergleich mit bereits bekannten Rutheniumkomplexen untersucht. Dabei wurde deutlich, daß **84** ein sehr aktiver und vielseitig einsetzbarer Metathesekatalysator ist. Nun sollte die Leistungsfähigkeit dieses Katalysators anhand der Synthese von Ascidiatrienolide A demonstriert werden. Bei diesem Naturstoff handelt es sich um ein zehngliedriges Lacton, dessen Zyklisierung aufgrund der Ringgröße eine Herausforderung an den Katalysator darstellt.

Ascidiatrienolide A wurde erstmals 1989 aus der Seescheide *Didemnum candidum*, einem auf Schildkrötengras (*Thalassia testudinum*) lebenden Meeresorganismus, isoliert.^[65] Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen deuteten auf eine mehrfach ungesättigte, zyklische Verbindung hin, und Ascidiatrienolide A wurde die Struktur **127** zugeordnet (Abbildung 18), wobei die absolute Konfiguration nicht bestimmt werden konnte. Bis dahin war ein neungliedriges Lacton bei den Eicosanoiden nicht beobachtet worden.

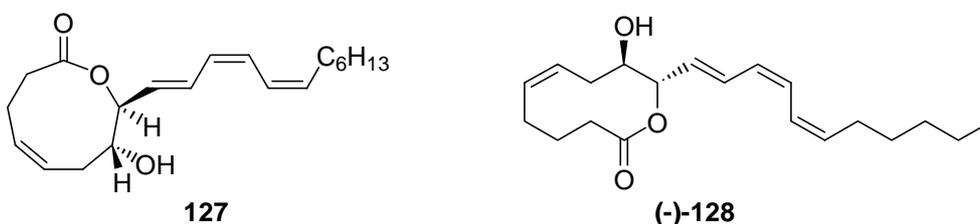


Abbildung 18: Angenommene und tatsächliche Struktur von Ascidiatrienolide A.

Eine erste Totalsynthese von Ascidiatrienolide A wurde von A. B. Holmes et al. in Angriff genommen,^[66] die das Lacton **127** wurde in einer 13-stufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 4 % darstellten. Da es jedoch in seinen spektroskopischen Eigenschaften nicht mit dem isolierten Naturstoff übereinstimmte, wurde die ursprünglich angenommene Struktur revidiert und Ascidiatrienolide A **128** als ein zehngliedriger Makrozyklus formuliert, dessen absolute Konfiguration jedoch nicht bekannt war (Abbildung 18). Ascidiatrienolide A ist somit strukturell mit den Didemnilactonen verwandt, die aus der Tunikate *Didemnum moseleyi* isoliert wurden (Abbildung 19). Bei den Didemnilactonen handelt es sich um zehngliedrige Lactone, die eine mehrfach ungesättigte Seitenkette tragen.^[67]

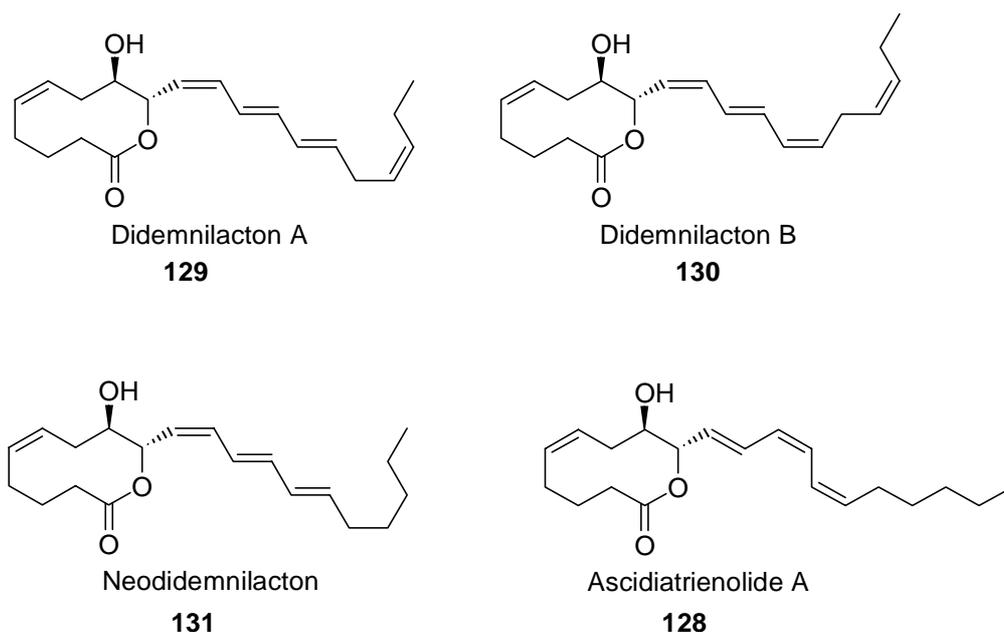
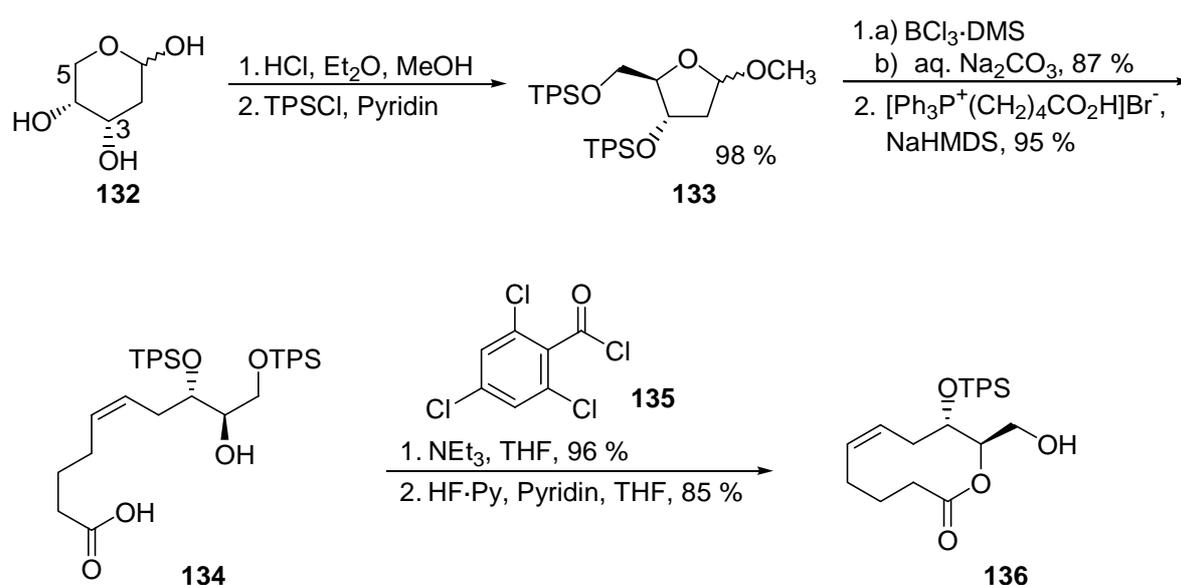
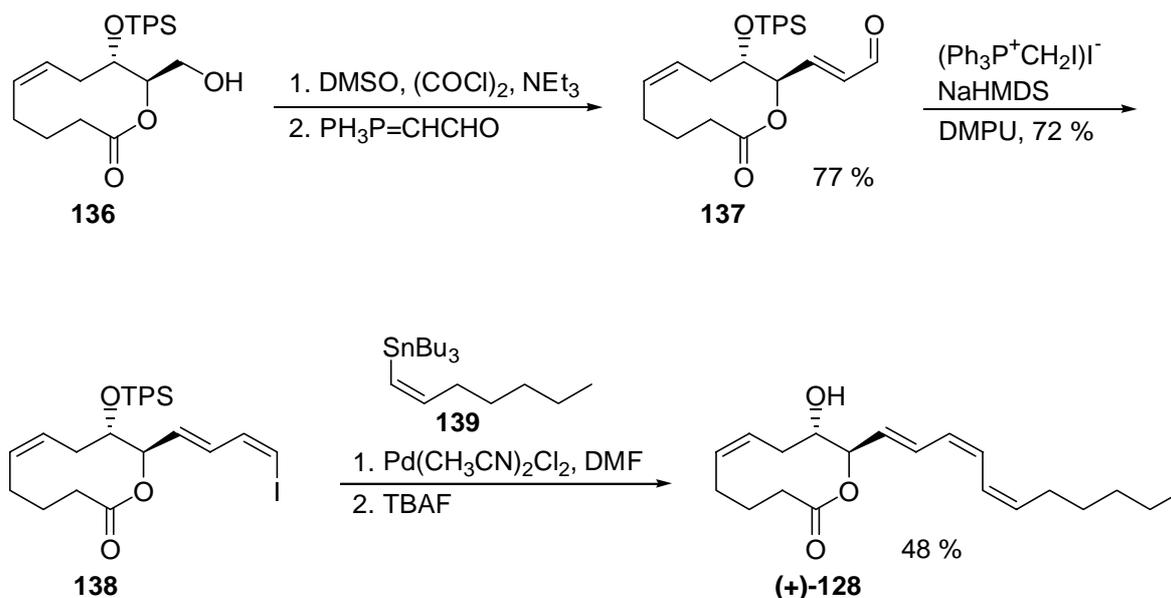


Abbildung 19: Die Familie der Didemnilactone und Ascidiatrienolide A.

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Ascidiatrienolide A wurde daraufhin von A. B. Holmes et al. eine Totalsynthese des zehngliedrigen Lactons **128** durchgeführt, bei der das (8*S*,9*R*)-Epimer von Ascidiatrienolide A erhalten wurde (Schema 33 und 34).^[66] Hierbei handelt es sich um das Enantiomer des Naturstoffes, so daß eine Totalsynthese von Ascidiatrienolide A noch aussteht. Schlüsselschritt der Synthese war eine Makrolactonisierung, durch die der zehngliedrige Ring **136** aufgebaut wurde (Schema 33).

Schema 33: Aufbau des zehngliedrigen Lactons **136**.

Ausgehend von 2-Desoxyribose **132** wurden nach Schützung der anomeren Hydroxyfunktion als Methylglycosid selektiv die Hydroxyfunktionen an C-3 und C-5 silyliert. Nach Spaltung des Methylglycosids mit $\text{BCl}_3 \cdot \text{DMS}$ wurde durch Kettenverlängerung mittels einer Wittig-Reaktion die Secosäure **134** erhalten. Die Makrolactonisierung nach Yamaguchi et al.^[68] gelang mit sehr guter Ausbeute; anschließende, selektive Spaltung des TPS-Ethers an der primären Hydroxyfunktion lieferte das Intermediat **136** (Schema 33).



Schema 34: Totalsynthese des Epimers von Ascidiatrienolide A.

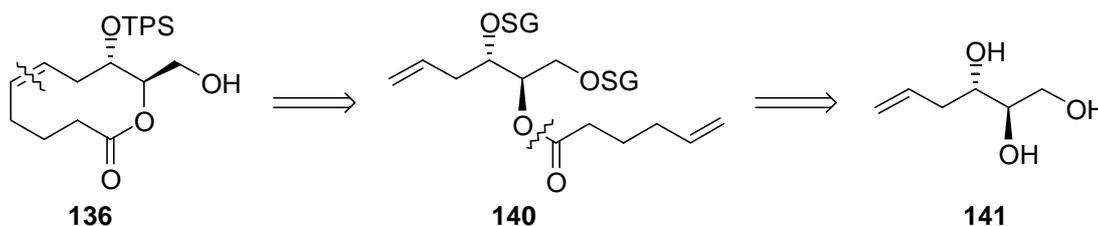
Durch sukzessive Verlängerungen wurde die Seitenkette aufgebaut (Schema 34). Der Oxidation der primären Hydroxyfunktion folgte die Umsetzung mit einem stabilisiertem Ylid, wodurch der α,β -ungesättigte Aldehyd **137** mit einer *E*-konfigurierten Doppelbindung erhalten wurde. In einer weiteren Wittig-Reaktion wurde eine *Z*-konfigurierte Doppelbindung eingeführt. Eine Stille-Kupplung des so erhaltenen Iodids **138** mit dem Stannan **139** lieferte die vollständige Seitenkette. Schließlich wurde durch Entfernen der Silylschutzgruppe das (8*S*,9*R*)-Epimer von Ascidiatrienolide A erhalten.

2.4.2 Kurze Retrosynthese des zehngliedrigen Lactons

Da der Aufbau der Seitenkette bereits beschrieben ist,^[66] sollte hier in einer formalen Totalsynthese von Ascidiatrienolide A das Intermediat **136** auf einem alternativen Weg dargestellt werden (Schema 35). Dabei sollte der Schlüsselschritt zum Aufbau des zehngliedrigen Lactons eine Ringschlußolefinmetathese sein. Da die Darstellung von zehngliedrigen Ringen

mittels dieser Methodik nicht trivial ist, und in der Tat bisher nur wenige Zehnringe über Olefinmetathese dargestellt worden sind,^[56,69] sollte weiterhin anhand dieser Verbindung die Leistungsfähigkeit des neuen Katalysators **84** unter Beweis gestellt werden.

Das zehngliedrige Lacton **136** sollte über eine Ringschlußolefinmetathese aus dem Ester **140** dargestellt werden. Dieser Ester läßt sich auf Hexentriol **141** und die kommerziell erhältliche 5-Hexensäure zurückführen (Schema 35).

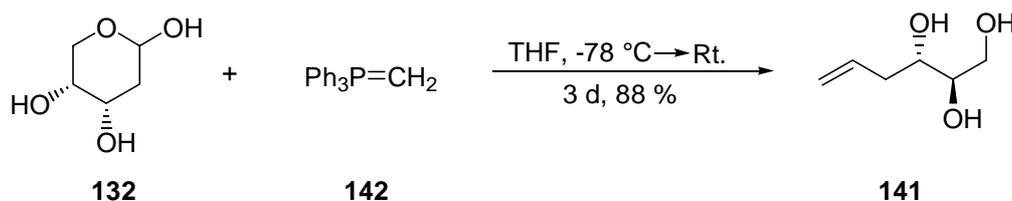


Schema 35: Kurze Retrosynthese des zehngliedrigen Makrolactons **136**.

Die Hydroxygruppe an C-2 des Hexentriols kann für eine Veresterung mit Hexensäure bereitgestellt werden, indem zuvor die Hydroxyfunktion an C-3 sowie die primäre Hydroxygruppe selektiv geschützt werden. Hierfür geeignete Schutzgruppen sind zyklische Acetale, bei denen je nach Reaktionsbedingungen entweder die Bildung des Dioxans oder die des Dioxolans bevorzugt ist.^[70] Bei Anwesenheit eines zyklischen Acetals ist überdies die Zyklisierung zum zehngliedrigen Lacton energetisch begünstigt, da in diesem Fall ein annellierter Ring dargestellt wird.

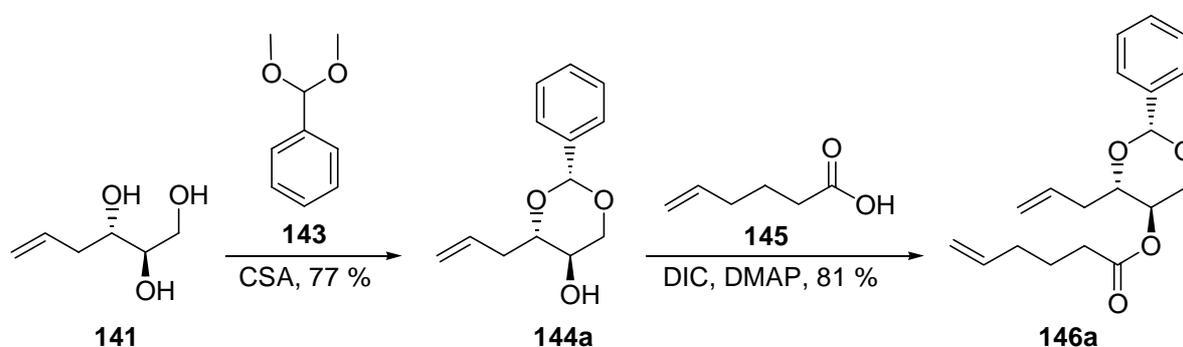
2.4.3 Darstellung der Vorstufen und Metathese

Der zu der Veresterung mit Hexensäure erforderliche Alkohol **141** wurde aus 2-Desoxyribose **132** über eine Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphan **142** dargestellt (Schema 36). Wenngleich Wittig-Reaktionen an 2-Desoxyribose bis dahin nur mit stabilisierten oder semi-stabilisierten Yliden beschrieben waren,^[71,72] verlief hier auch die Umsetzung von Methyltriphenylphosphan mit **132** erfolgreich, so daß der gewünschte Alkohol **141** mit einer Ausbeute von 88 % erhalten wurde.



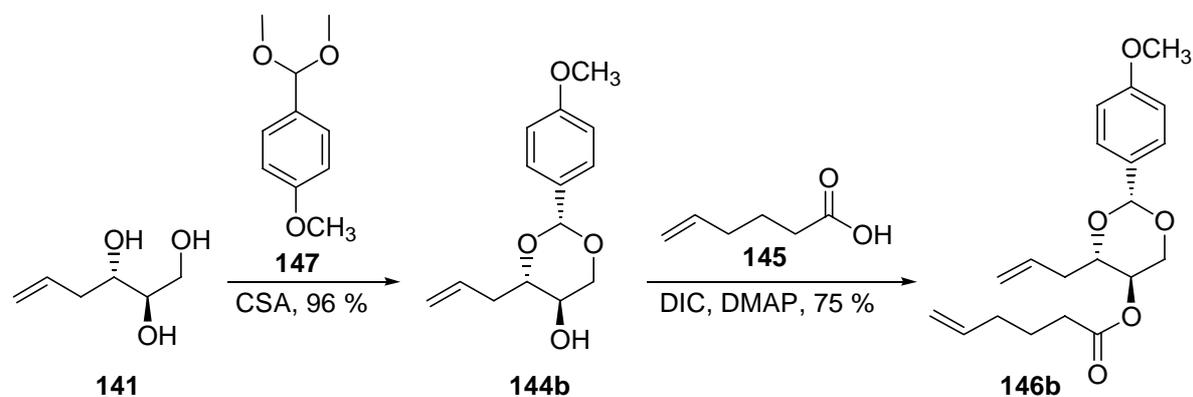
Schema 36: Darstellung des Hexentriols **141** durch eine Wittig-Reaktion.

Nach der selektiven Schützung der freien Hydroxygruppen an C-1 und C-3 als Benzaldehyd-acetal **144a**^[71] gelang die Veresterung mit 5-Hexensäure nach Steglich mit einer Ausbeute von 81 % (Schema 37).^[73] Der Zyklisierungsvorläufer **146a** wurde so in nur drei Stufen mit einer Gesamtausbeute von 54 % erhalten.



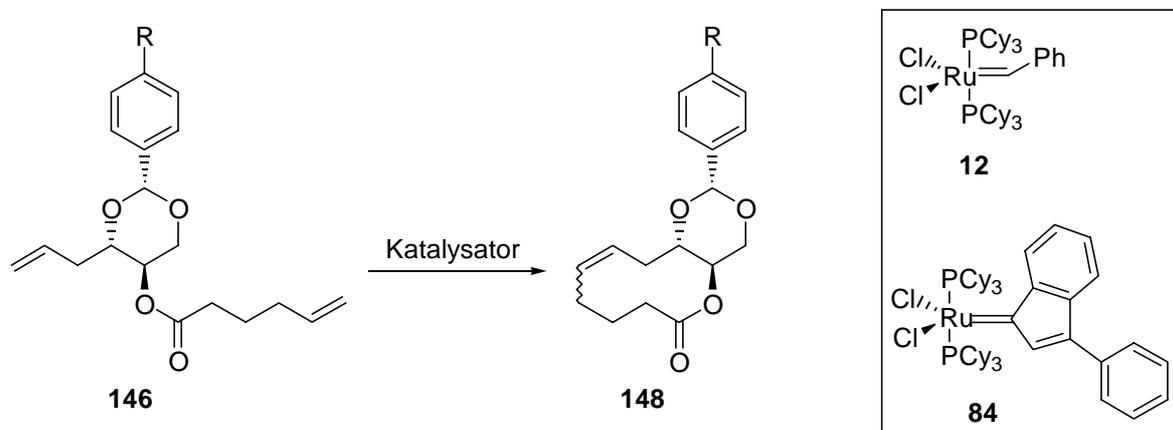
Schema 37: Darstellung des Zyklisierungsvorläufers **146a**.

Analog dazu wurde auch der mit einem Anisaldehyd-acetal geschützte Metathesevorläufer **146b** dargestellt (Schema 38). Dabei gelang die Darstellung des Dioxans **144b** mit deutlich höherer Selektivität, so daß der Zyklisierungsvorläufer **146b** mit einer Gesamtausbeute von 72 % erhalten wurde.



Schema 38: Darstellung des Zyklisierungsvorläufers **146b**.

Der Schlüsselschritt bei der Synthese des Intermediats **136** war der Aufbau des zehngliedrigen Ringes über eine Olefinmetathese (Schema 39). Als Katalysatoren wurden dabei der Indenylidenkomplex **84** sowie das Rutheniumcarben **12** eingesetzt.



- a: R = H
b: R = OCH₃

Schema 39: Metathese der Zyklisierungsvorläufer **146**.

Unter Standardbedingungen gelang die Zyklisierung von **146a** mit beiden Katalysatoren mit sehr guten Ausbeuten von 67% bzw. 72 %; allerdings wurde anstelle des gewünschten (*Z*)-**148** das Isomer mit *E*-konfigurierter Doppelbindung als Hauptprodukt erhalten (Tabelle 20, Einträge 1 und 2).

Eintrag	R	Katalysator	Lösungsmittel	T (°C)	Ausbeute (%)	E:Z (GC)
1	H	84	CH ₂ Cl ₂	40	67	8:1
2	H	12	CH ₂ Cl ₂	40	72	8:1
3	OCH ₃	84	CH ₂ Cl ₂	40	67	8:1
4	OCH ₃	12	CH ₂ Cl ₂	40	52	6:1
5	OCH ₃	84	Toluol	80	29	6:1
6	OCH ₃	12	Toluol	80	38	7:1

Tabelle 20: Vergleich der Katalysatoren bei der Metathese von **146a** und **146b**.

Die Zyklisierung des anisaldehydgeschützten Esters **146b** lieferte ähnliche Resultate. Bei Verwendung des Indenylidenkomplexes **84** als Katalysator erhielt man den entsprechenden Zehnring mit einer Ausbeute von 67% und einem Verhältnis von *E*:*Z* = 8:1 (Tabelle 20,

Eintrag 3). Wurde das Rutheniumcarben **12** eingesetzt, so wurde mit $E:Z = 6:1$ ein etwas günstigeres Isomerenverhältnis erzielt; allerdings wurde unter diesen Bedingungen das Lacton **148b** in einer Ausbeute von nur 52 % erhalten (Tabelle 20, Eintrag 4).

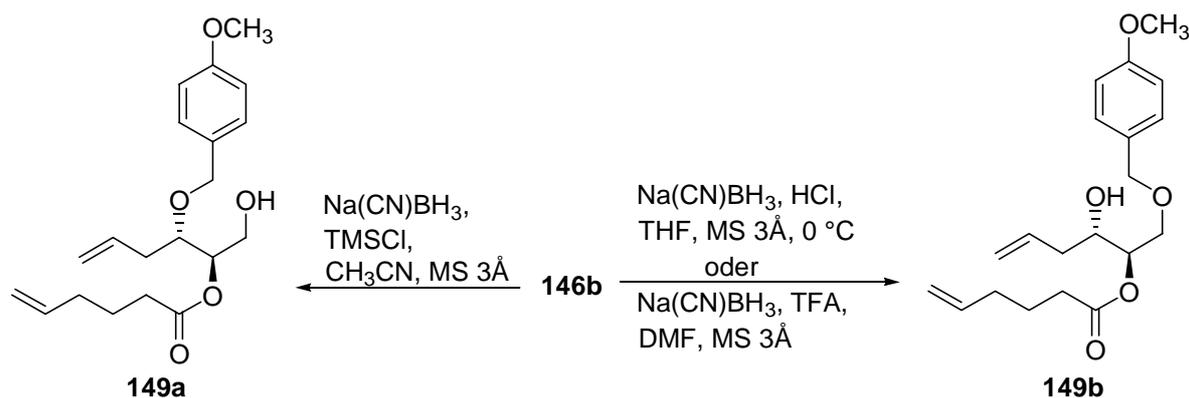
Bei einer Reaktionsführung in Toluol bei erhöhter Temperatur wurden mit beiden Katalysatoren deutlich niedrigere Ausbeuten erzielt (Tabelle 20, Einträge 5 und 6). Der Anteil an *Z*-Isomer war bei Verwendung des Indenyridenkomplexes **84** mit $E:Z = 6:1$ indes nur wenig höher, bei Verwendung des Rutheniumcarbena **12** sogar geringfügig niedriger als unter Standardbedingungen.

2.4.4 Zyklisierung von konformativ nicht fixierten Derivaten

Die Faktoren, die das Verhältnis der erhaltenen *E:Z*-Isomeren bei der Ringschlußmetathese beeinflussen, sind bisher nur wenig verstanden. So ist zwar bekannt, daß bei der Darstellung großer Ringe mit dem neuen, von Grubbs et al. entwickelten Katalysator **24** (Abbildung 2) bevorzugt das thermodynamische Produkt erhalten wird,^[74] jedoch kann für die klassischen Rutheniumcarbenkatalysatoren wie **12** keine allgemeine Aussage gemacht werden.

Da bei der Zyklisierung von **146a** bzw. **146b** die Bildung des unerwünschten *E*-Isomers deutlich begünstigt war, sollte untersucht werden, in welchem Ausmaß die Konfiguration der Doppelbindung durch eine entsprechende Modifikation des Zyklisierungsvorläufers beeinflußt werden kann. So würde ein Verzicht auf die zyklische Schutzgruppe die Rigidität des Substrats deutlich vermindern und könnte damit zu einem günstigeren *E:Z*-Verhältnis führen.

Zyklische Benzaldehyd- und Anisaldehydacetale wie **146a** und **146b** können selektiv gespalten werden, so daß je nach Reaktionsführung entweder die primäre oder die sekundäre Hydroxyfunktion freigesetzt wird, während die jeweils andere Hydroxyfunktion durch einen Benzylether geschützt bleibt (Schema 40).^[75] Diese Benzylether werden in späteren Stufen einer Synthese häufig durch Hydrierung gespalten. Dies ist im vorliegenden Fall aufgrund der im Lacton vorhandenen Doppelbindung nicht möglich. *p*-Methoxybenzylether hingegen können auch oxidativ mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ) entfernt werden.^[76] Aus diesen Gründen wurde für alle weiteren Umsetzungen ausschließlich das Anisaldehyd-Derivat **146b** verwendet.



Schema 40: Selektive Öffnung des Acetals von **146b**.

Bei einer Reaktionsführung in Acetonitril unter Verwendung von Natriumcyanoborhydrid als Reduktionsmittel in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid sollte die Darstellung des primären Alkohols begünstigt sein.^[77] Tatsächlich konnte der primäre Alkohol **149a** mit einer Ausbeute von 60 % erhalten werden, während die Bildung des sekundären Alkohols **149b** unter diesen Bedingungen nicht beobachtet wurde (Tabelle 21, Eintrag 1).

Eintrag	Substrat	Säure	Lösungs- mittel	T (°C)	Ausbeute 149a (%)	Ausbeute 149b (%)
1	146b	TMSCl	CH ₃ CN	0 → 20	60	-
2	146b	TFA	DMF	0 → 20	12	48
3	146b	HCl	THF	0	7	65

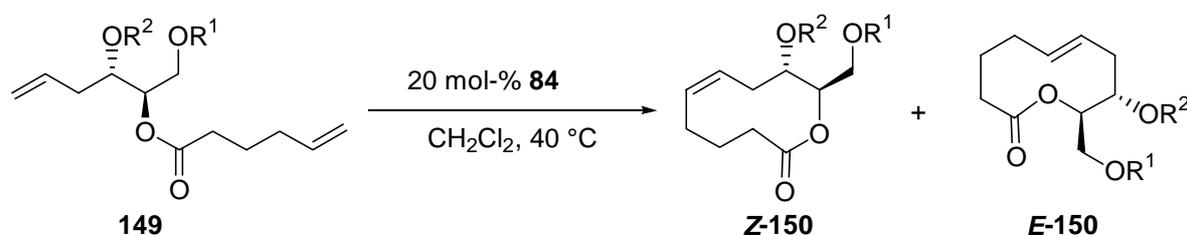
Reaktionsbedingungen: 10 Äq. Na(CN)BH₃, MS 3Å

Tabelle 21: Selektive Öffnung des Acetals von **146b**.

Auch die sekundäre Hydroxygruppe ließ sich selektiv entschützen. Bei Verwendung von Natriumcyanoborhydrid in Gegenwart von Trifluoressigsäure in Dimethylformamid als Lösungsmittel^[77] wurde der freie sekundäre Alkohol **149b** mit einer Ausbeute von 48 % erhalten (Tabelle 21, Eintrag 2). Bessere Ergebnisse wurden erzielt, wenn anstelle von Trifluoressigsäure eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether verwendet wurde.^[78] Der Alkohol **149b** konnte so mit einer Ausbeute von 65 % und einer Selektivität von **149a:149b** = 1:9 erhalten werden (Tabelle 21, Eintrag 3).

Die isomeren Alkohole **149a** und **149b** sind anhand der eindimensionalen NMR-Spektren kaum zu unterscheiden und eine eindeutige Zuordnung war erst nach Messungen der Fernkopplungen möglich (siehe Anhang).

Die offenkettigen Ester **149a** und **149b** wurden unter Verwendung des Indenylidenkomplexes **84** als Katalysator in Dichlormethan unter Rückfluß umgesetzt (Schema 41). Das Zyklisierungsprodukt wurde dabei in deutlich geringeren Ausbeuten erhalten als im Falle des acetalgeschützten Esters **146b**. Die Isomerenverhältnisse waren mit $E:Z = 5:1$ bzw. $E:Z = 4:1$ zwar günstiger als bisher, jedoch noch nicht zufriedenstellend (Tabelle 22, Einträge 1 und 2).



a : $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{PMB}$

b : $R^1 = \text{PMB}$, $R^2 = \text{H}$

c : $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H}$

Schema 41: Metathese der azyklischen Vorläufer.

In einem weiteren Versuch wurde das Acetal vollständig abgespalten und der Ester **149c** mit zwei freien Hydroxygruppen eingesetzt. Mit diesem Substrat zeigte sich auch nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen kein Umsatz, und das Ausgangsmaterial wurde vollständig reisoliert (Tabelle 22, Eintrag 3).

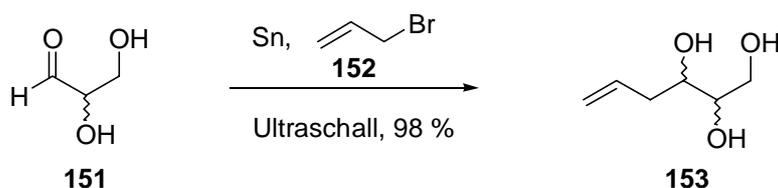
Eintrag	Substrat	R^1	R^2	t (h)	Ausbeute (%)	$E:Z$ (GC)
1	149a	H	PMB	26	43	5:1
2	149b	PMB	H	48	61	4:1
3	149c	H	H	120	-	-

Tabelle 22: Metathese der azyklischen Vorläufer unter Verwendung von **84**.

2.4.5 Zyklisierung des *syn*-konfigurierten Esters

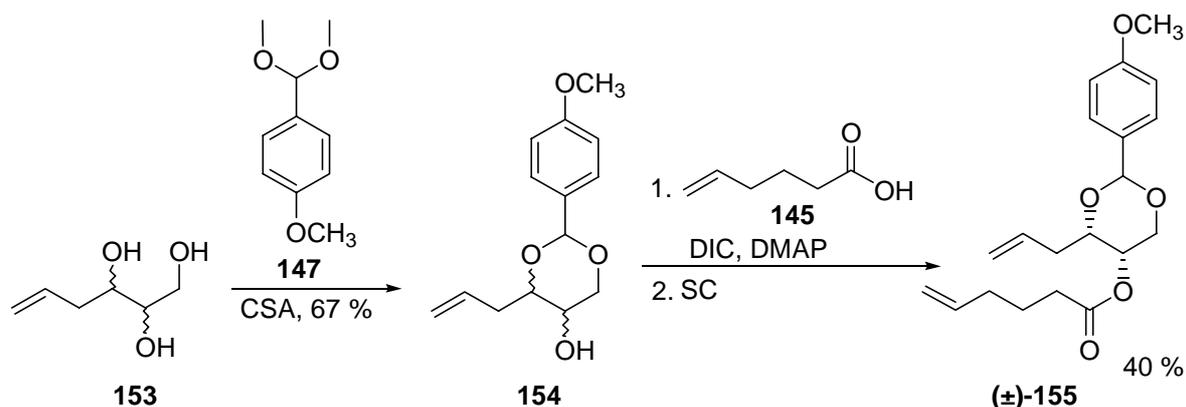
Da auch bei der Zyklisierung der offenkettigen Ester das unerwünschte *E*-Isomer als Hauptprodukt gebildet wurde, sollte überprüft werden, ob und welchen Einfluß die Konfiguration der stereogenen Kohlenstoffe auf das erhaltene $E:Z$ -Verhältnis ausübt.

Um den entsprechenden Metathesevorläufer mit *syn*-Konfiguration der Hydroxygruppen darzustellen, war ein effizienter Zugang zu dem entsprechenden Hexentriol erforderlich. Die Zinn-vermittelte Allylierung von Glycerinaldehyd liefert ein Gemisch von isomeren Hexentriolen.^[79] Im vorliegenden Falle wurde zunächst der racemische Glycerinaldehyd **151** eingesetzt. Wird statt dessen enantiomerenreines Glycerinaldehyd verwendet, so können die bei der Reaktion entstehenden Diastereomeren getrennt und der Zyklisierungsvorläufer ebenfalls enantiomerenrein erhalten werden.



Schema 42: Allylierung von Glycerinaldehyd **151**.

Die Zinn-vermittelte Addition von Allylbromid wird durch Ultraschall aktiviert und gelang in guten Ausbeuten (Schema 42). Das Isomerengemisch wurde, analog der Darstellung von **146b**, zunächst als Anisaldehydacetal geschützt und anschließend mit Hexensäure verestert (Schema 43).

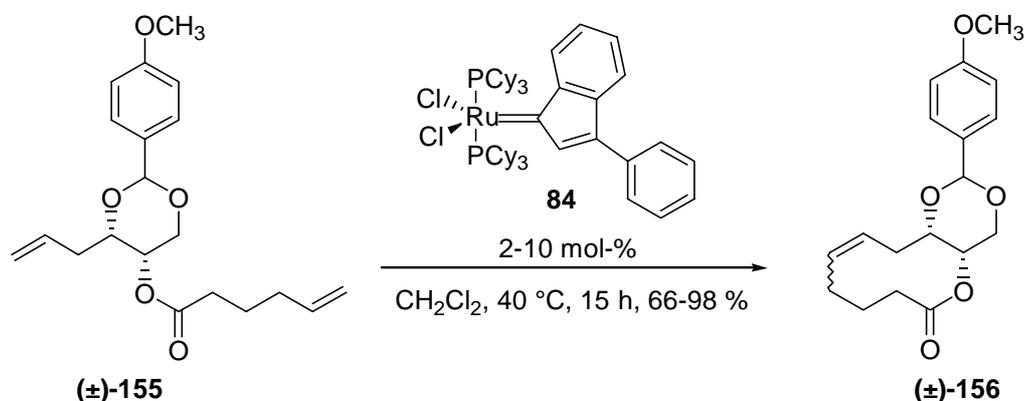


Schema 43: Darstellung des *syn*-konfigurierten Zyklisierungsvorläufers **155**.

Auf dieser Stufe lassen sich die Isomeren säulenchromatographisch trennen, und der racemische *syn*-konfigurierte Ester **155** wird mit einer Ausbeute von 40 % erhalten.

Diese Verbindung wurde unter Verwendung des Indenylidenkomplexes **84** in Dichlormethan bei 40 °C zyklisiert, wodurch man das Metatheseprodukt **156** in sehr guten Ausbeuten von bis zu 98 % erhält (Schema 44). Auch hier dominierte das *E*-Isomer, doch schien bei einem

Verhältnis von *E*:*Z* = 3.5:1 eine Trennung der Isomeren und eine Fortführung der Synthese unter Verwendung des *Z*-Isomers als gangbar.



Schema 44: Metathese des *syn*-konfigurierten Substrats **155**.

Die Isomeren wurden mittels HPLC mit einer Ausbeute von 75 % getrennt und separat zur weiteren Synthese verwendet. Dabei wurden die nachfolgenden Umsetzungen sowohl mit dem *Z*- als auch mit dem *E*-Isomer durchgeführt, um zu untersuchen, in welchem Ausmaß sich die Isomeren in ihrem chemischen Verhalten unterscheiden. Weiterhin wurden von beiden Isomeren Kristallstrukturen erhalten (Abbildung 21 und 21).

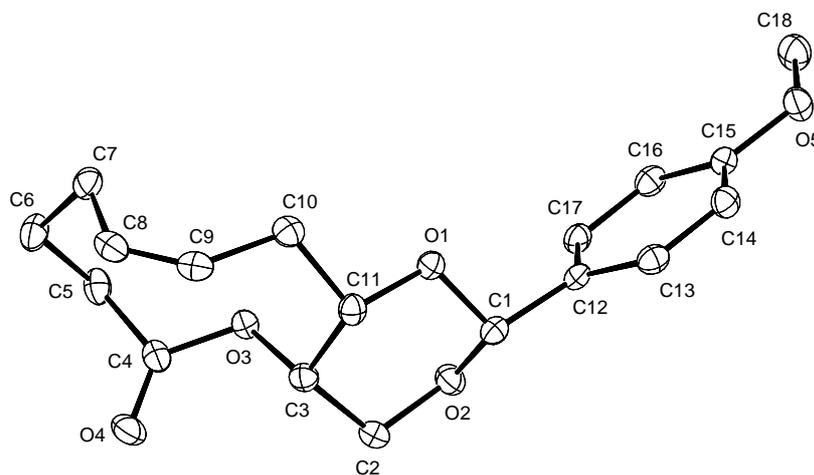
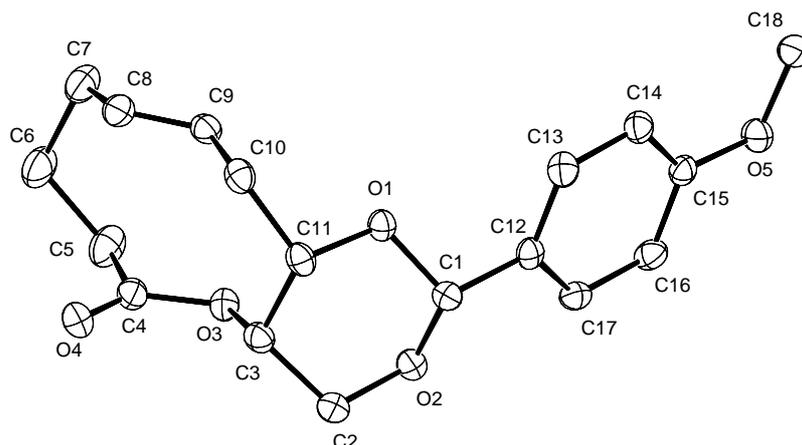
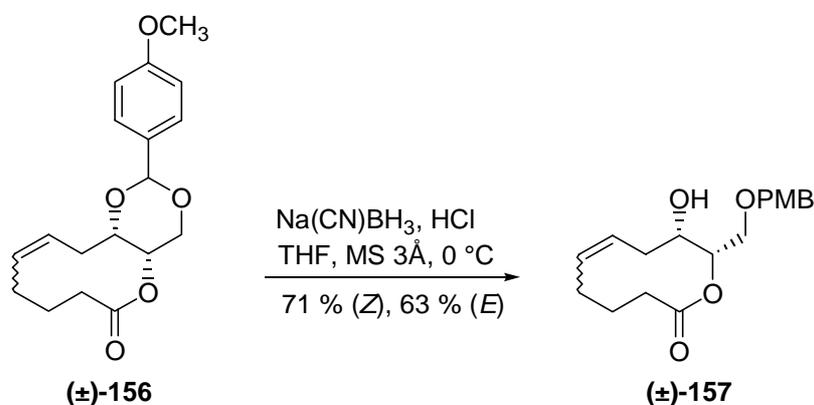


Abbildung 20: Kristallstruktur von **(Z)-156**.

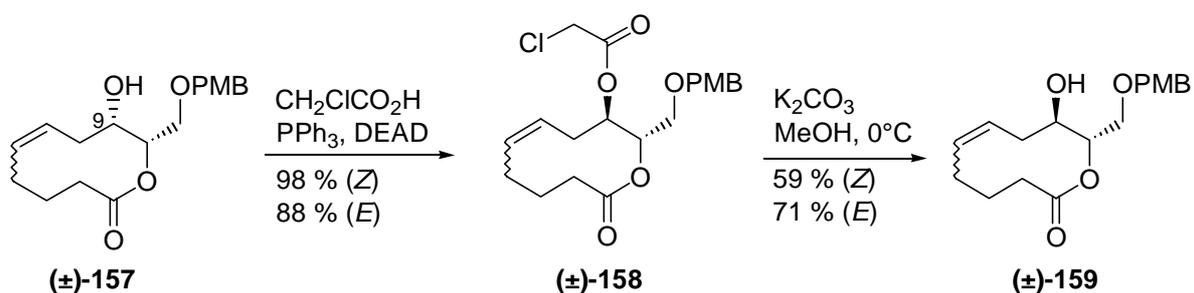
Abbildung 21: Kristallstruktur von (*E*)-**156**.

2.4.6 Formale Totalsynthese von Ascidiatrienolide A

Zunächst wurde das zyklische Acetal selektiv geöffnet, so daß ein freier sekundärer Alkohol erhalten wurde (Schema 45). Auch hier wurden die besten Ergebnisse mit Natriumcyanoborhydrid unter Verwendung einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether erzielt. Mit einer Ausbeute von 66 % im Falle des *Z*-Isomers **Z-157** bzw. 63 % an **E-157** wurden bei beiden Isomeren vergleichbar gute Ergebnisse erhalten. Dabei war die Selektivität zugunsten des freien sekundären Alkohols mit 49:1 im Falle des *E*-Isomers deutlich höher als die von 17:1, die mit **Z-157** erhalten wurde.

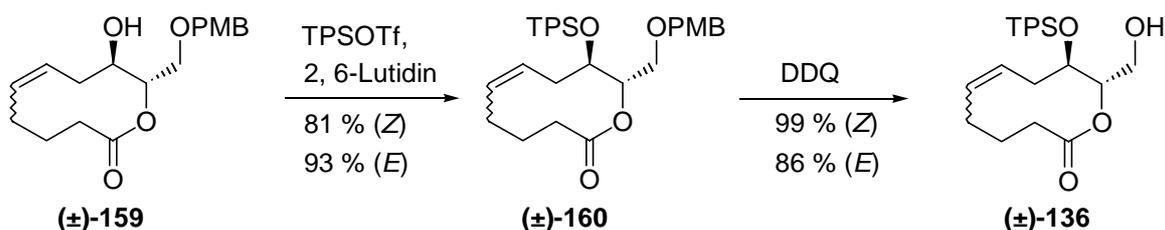
Schema 45: Selektive Öffnung des Acetals von **156**.

Um die richtige Konfiguration an C-9 zu erhalten, wurde die freie Hydroxygruppe nach Mitsunobu unter Inversion mit Chloressigsäure verestert (Schema 46).^[80] Dies gelang mit einer Ausbeute von 88 % (*E*-Isomer) bzw. 98 % (*Z*-Isomer). Anschließend wurde der Chlor-essigsäureester **158** mit Kaliumcarbonat in Methanol gespalten.^[81] Diese Reaktion verläuft rasch (5 min), ohne daß eine Spaltung des Lactons stattfand (Schema 46). Anders als bei der Veresterung wurde bei der Esterspaltung mit 86 % eine höhere Ausbeute unter Verwendung des *E*-Isomers von **159** erhalten, während *Z*-**159** mit einer geringeren Ausbeute von 59 % isoliert wurde.



Schema 46: Epimerisierung der freien Hydroxyfunktion des Makrolactons **157**.

Die freie Hydroxygruppe an **159** wurde als TPS-Ether geschützt (Schema 47). Hierbei erwies sich erst TPS-Triflat als ausreichend reaktiv; mit TPS-Chlorid als Silylierungsreagens fand keine Reaktion statt. Das TPS-geschützte Lacton **160** wurde dabei mit einer Ausbeute von 81 % (*Z*-Isomer) bzw. 93 % (*E*-Isomer) erhalten.



Schema 47: Darstellung des literaturbekannten Lactons **136**.

Die nun noch erforderliche oxidative Abspaltung des PMB-Ethers gelang unter Standardbedingungen mit DDQ,^[76] wobei *E*-**136** mit einer Ausbeute von 86 % und das *Z*-Isomer hingegen mit fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde (Schema 47).

Das zehngliedrige Makrolacton *Z*-**136** ist identisch mit dem in der Totalsynthese von A. B. Holmes et al. beschriebenen Zwischenprodukt **136** (Schema 34). Der freie primäre Alkohol

des *Z*-Isomers kann nach bereits beschriebenen Vorschriften verlängert werden,^[66] so daß ausgehend von **Z-136** der Naturstoff Ascidiatrienolide A zugänglich ist. Somit konnte Ascidiatrienolide A **128** in einer formale Totalsynthese erfolgreich über eine Metathese-strategie dargestellt werden.

3. Zusammenfassung

Die Ringschlußolefinmetathese hat sich mittlerweile zu einer wertvollen Methode zur Knüpfung von Doppelbindungen entwickelt. Damit einher geht die Suche nach neuen Katalysatoren, die eine höhere Aktivität und vielfältigere Anwendungsbreite zeigen als die bereits bekannten Verbindungen.

In der vorliegenden Arbeit konnte mit den kationischen Allenyldenkomplexen eine neue Klasse von Katalysatoren entwickelt werden. Dabei zeichnete sich vor allem die Verbindung **45a**·PF₆ durch hohe Aktivität und vielseitige Einsetzbarkeit aus (Abbildung 22). Bei einer Reaktionsführung in Toluol bei 80 °C als den optimalen Reaktionsbedingungen gelang die Zyklisierung von normalen, mittleren und großen Ringen mit sehr guten Ausbeuten.^[46]

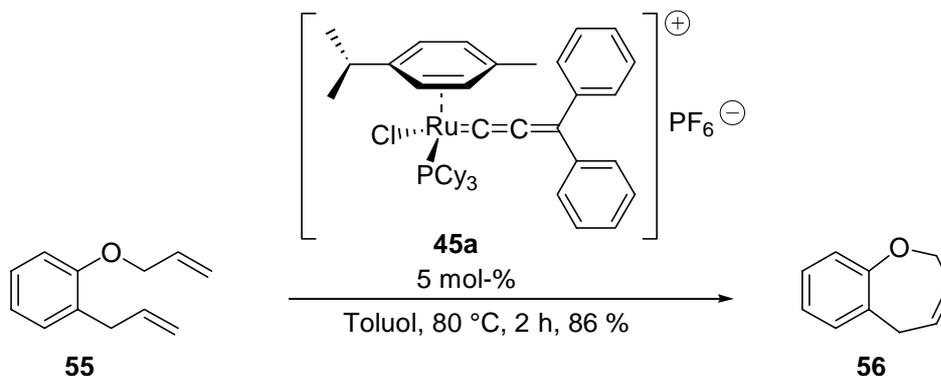


Abbildung 22: Der erste kationische Allenyldenkomplex mit Metatheseaktivität.

Weiterhin wurden die chelatisierten Allenyldenkomplexe **72**·PF₆ und **72**·OTf dargestellt, die sich bei der Zyklisierung von *N,N*-Diallyltosylamid ebenfalls als aktive Metathesekatalysatoren erwiesen (Abbildung 23). Die Natur des Anions übt dabei einen deutlichen Einfluß auf die Aktivität des Katalysators aus. So erwies sich der Triflatkomplex **72**·OTf als wesentlich reaktiver als der Hexafluorophosphatkomplex **72**·PF₆.^[46]

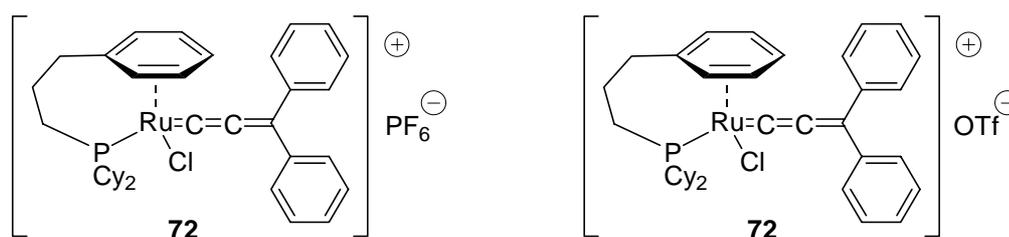


Abbildung 23: Kationische Allenyldenchelatkomplexe.

Weiterhin wurden die von A. F. Hill et al. synthetisierten Rutheniumkomplexe **84** und **85** auf ihre Metatheseaktivität hin untersucht. Dabei wurde auch die tatsächliche Struktur der beiden Verbindungen aufgeklärt, und es konnte anhand von NMR-spektroskopischen Studien belegt werden, daß es sich um Indenylidenkomplexe und nicht, wie von A. F. Hill et al. ursprünglich behauptet, um neutrale Allenylidenkomplexe handelt (Abbildung 24).

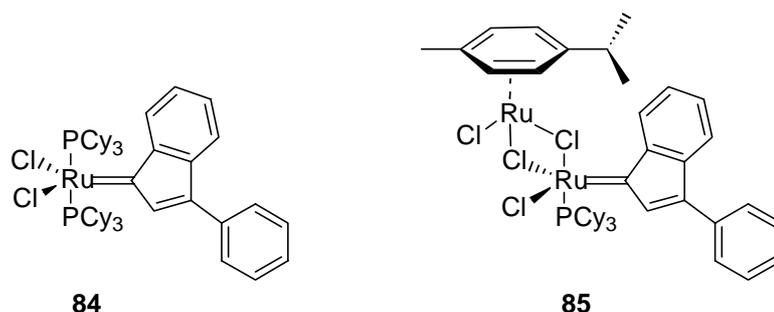
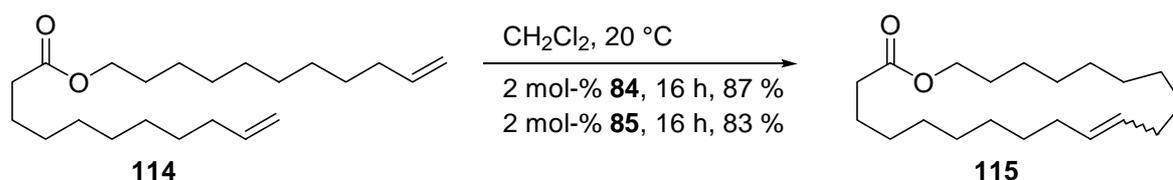


Abbildung 24: Indenylidenkomplexe – hochaktive Metathesekatalysatoren.

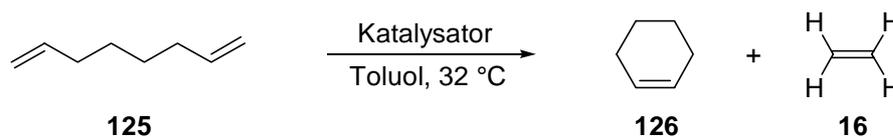
Sowohl der Indenylidenkomplex **84** als auch die bimetallische Verbindung **85** erwiesen sich als so hochaktive Metathesekatalysatoren, daß bei der Umsetzung mit fast allen Substraten schon bei Raumtemperatur ausgezeichnete Ergebnisse erzielt wurden. Dabei konnten normale, mittlere und großen Ringen mit sehr guten Ausbeuten zyklisiert werden (Schema 48).^[55]



Schema 48: Darstellung von **115** unter Verwendung der Indenylidenkatalysatoren **84** und **85**.

Eine kinetische Studie zeigte, daß **84** der reaktivere der beiden Indenylidenkomplexe ist. In Vergleichen mit Metathesekatalysatoren wie dem Rutheniumcarben **12** und dem Vinylcarben **11** lieferte der Indenylidenkomplex **84** bei der Darstellung von Makrozyklen und bei Naturstoffsynthesen mindestens genauso gute, häufig jedoch signifikant bessere Ergebnisse. So wurde dieser Komplex in unserem Arbeitskreis bereits mehrfach mit großem Erfolg in komplexen Totalsynthesen eingesetzt.^[57,58]

Am Beispiel der Rutheniumcarbenkomplexe **12** und **11** und der Indenylidenkomplexe **84** und **85** konnte ein System für das Screening von Metathesekatalysatoren mittels IR-Thermographie etabliert werden.^[64] Dabei wurde zunächst die Umsetzung von 1,7-Octadien zu Cyclohexen und Ethen thermographisch verfolgt (Schema 49, Abbildung 25). Hier ist die Rate der durch die einzelnen Komplexe katalysierten Reaktion proportional zu der gemessenen Temperaturerniedrigung.



Katalysatoren: **12** (1), **11** (2), **84** (3), **85** (4)

Schema 49: Umsetzung von 1,7-Octadien zu Cyclohexen und Ethen.

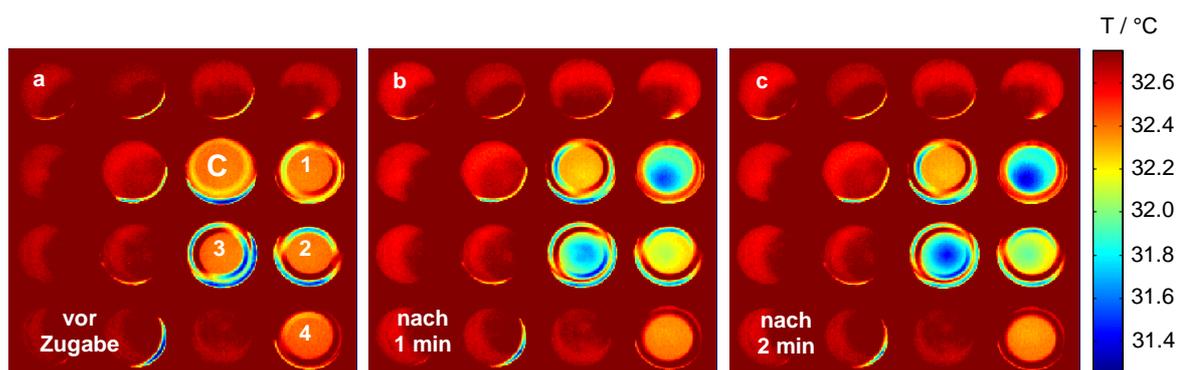


Abbildung 25: Thermographische Aufnahme der Metathese von 1,7-Octadien.

Damit wurde die Thermographie erstmals zur Kontrolle einer endothermen Reaktion eingesetzt. Die allgemeine Anwendungsbreite dieser Methodik wurde anhand der Umsetzung der oben beschriebenen Katalysatoren mit einer Reihe verschiedener Malonesterderivate demonstriert. In den hier untersuchten Reaktionen erwies sich der Indenylidenkomplex **84** als ein in seiner Leistungsfähigkeit zu dem von R. H. Grubbs et al. entwickelten Rutheniumcarben **12** durchaus konkurrenzfähigen Metathesekatalysator. Die bei den thermographischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse korrelierten mit kinetischen Studien, die als Kontrolle im Labormaßstab durchgeführt wurden. Somit konnte ein Beitrag zum hochaktuellen Gebiet der kombinatorischen Katalysatorforschung geleistet werden.

Schließlich sollte die Leistungsfähigkeit des Indenylidenkomplexes **84** anhand der formalen Totalsynthese von Ascidiatrienolide A demonstriert werden (Abbildung 26).

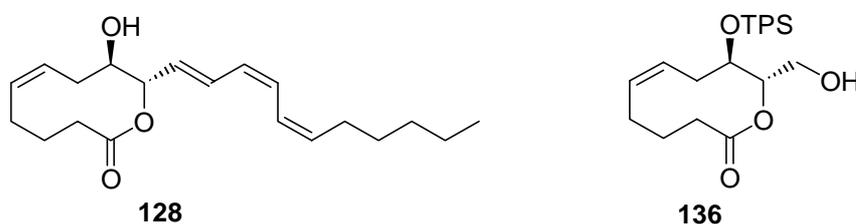
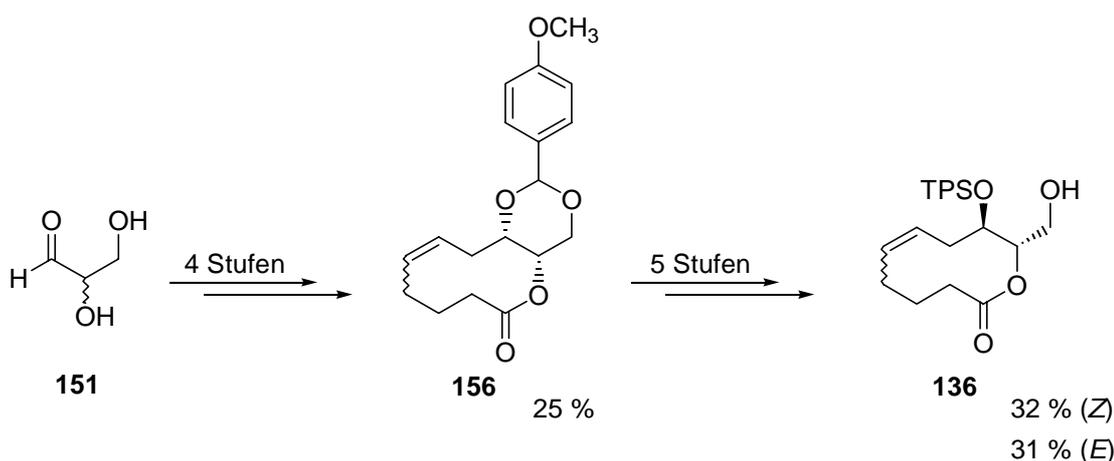


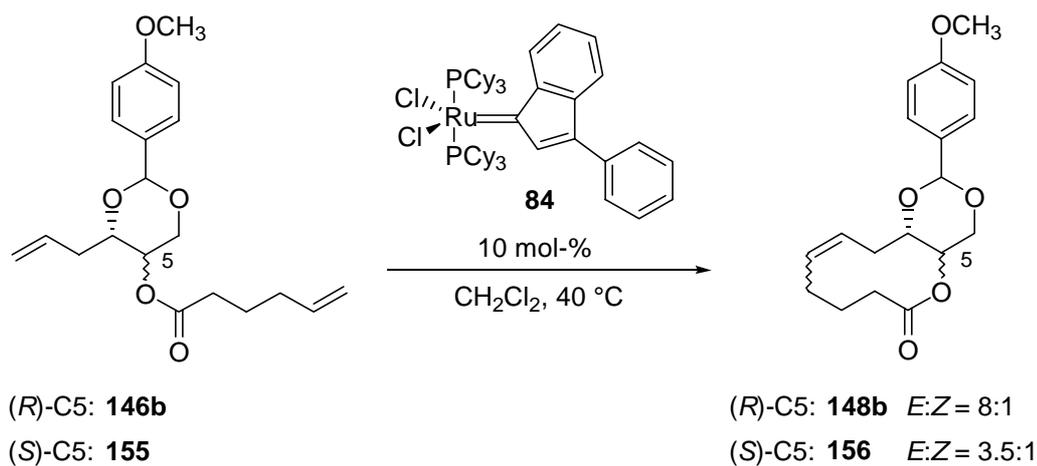
Abbildung 26: Ascidiatrienolide A **128** und Zielmolekül der formalen Totalsynthese **136**.

Schlüsselschritt war dabei der Aufbau des zehngliedrigen Lactons **136** über eine Metathesereaktion (Schema 50).



Schema 50: Konzept zur Synthese des zehngliedrigen Lactons **136**.

An diesem Beispiel konnte außerdem der Einfluß des Substrates auf die Konfiguration der neu gebildeten Doppelbindung gezeigt werden (Schema 51). So lieferte die Metathese des Esters **146b** mit *anti*-konfigurierten Sauerstoffsubstituenten das Zyklisierungsprodukt **148b** mit einem Isomerenverhältnis von *E:Z* = 8:1. Hingegen wurde bei der Umsetzung des entsprechenden *syn*-konfigurierten Esters **155** unter gleichen Reaktionsbedingungen das Metatheseprodukt **156** mit einem Isomerenverhältnis von *E:Z* = 3.5:1 erhalten.



Schema 51: Einfluß des Substrates auf die Konfiguration der Doppelbindung.

Nach Trennung der Isomeren von **156** mittels HPLC konnte das Intermediat (*Z*)-**136** sowie das Analogon mit *E*-Doppelbindung dargestellt und somit die formale Totalsynthese von Ascidiatrienolide A **128** erfolgreich abgeschlossen werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Hinweise

Alle Reaktionen wurden, soweit in der jeweiligen Versuchsvorschrift nicht anders vermerkt, unter einer Argonatmosphäre in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den nachfolgend angegebenen Reagenzien getrocknet, anschließend destilliert und unter Argon aufbewahrt: Tetrahydrofuran und Diethylether über Magnesium-Anthracen; Methanol und Ethanol über Magnesium; Dichlormethan über Phosphorpentoxid; Dimethylformamid über Desmodur[®] [82] und Dibutylzinndilaurat; Pyridin und Triethylamin zunächst über Kaliumhydroxid, dann Calciumhydrid; Pentan, Hexan und Toluol über Natrium-Kalium-Legierung; Aceton zunächst über Molekularsieb 3 Å, dann Calciumhydrid.^[83]

Die Reaktionen wurden, soweit in der jeweiligen Versuchsvorschrift nicht anders vermerkt, bis zum vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindungen durchgeführt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Fertigfolien für die Dünnschichtchromatographie (Polygram SIL G/UV bzw. Polygram Alox N/UV der Firma Macherey-Nagel, Darmstadt). Zur Detektion wurden UV-Licht (254 bzw. 336 nm) und folgende Anfärbereagenzien verwendet:

Reagenz A: 1.5 g Molybdätophosphorsäure, 1 g Cer-(IV)-sulfat,
 6 ml konzentrierte Schwefelsäure und 96 ml Wasser

Reagenz B: 5 g Kaliumpermanganat in 100 ml Wasser

Säulenchromatographische Reinigungen wurden bei einem Überdruck von 0.3 bar an Merck Silica Gel 60 (230-400 mesh) oder Alox (Macherey-Nagel, Darmstadt, Al₂O₃ 90, neutral, 70-250 mesh) durchgeführt. Die angegebenen Verhältnisse für Lösungs- bzw. Laufmittelgemische beziehen sich auf Volumenverhältnisse (v/v) bei Raumtemperatur.

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 NMR-Spektroskopie

Für die Aufnahme der NMR-Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

Bruker AC 200: 200.1 MHz- ^1H -NMR, 50.3 MHz- ^{13}C -NMR und 81.0-MHz- ^{31}P -NMR

Bruker AMX 300: 300.1 MHz- ^1H -NMR, 75.5 MHz- ^{13}C -NMR und 121.5 MHz- ^{31}P -NMR

Bruker DPX 300: 300.1 MHz- ^1H -NMR, 75.5 MHz- ^{13}C -NMR und 121.5 MHz- ^{31}P -NMR

Bruker WH 400: 400.1 MHz- ^1H -NMR und 100.6 MHz- ^{13}C -NMR

Bruker DMX600: 600.2 MHz- ^1H -NMR, 150.9 MHz- ^{13}C -NMR und 243.0 MHz- ^{31}P -NMR

Die chemischen Verschiebungen für die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm). Die chemischen Verschiebungen bei der ^{31}P -NMR-Spektroskopie beziehen sich auf Phosphorsäure ($\delta = 0$ ppm) als externen Standard. Die Kopplungskonstanten (J) sind in Hertz angegeben.

4.2.2 Massenspektrometrie

Zur Aufnahme der Massenspektren wurden ein Finnigan MAT 8200 (EI), ein Finnigan MAT 95 (HRMS), ein Finnigan MAT SSQ 7000 (GC/MS) und ein Hewlett-Packard HP 5989 Spektrometer (ESI, LC/MS) verwendet.

4.2.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Nicolet Magna IR-750 Spektrometer aufgenommen. Die Angabe der Wellenzahlen erfolgt in cm^{-1} .

4.2.4 Analytische Gaschromatographie

Zur quantitativen Analyse der Reaktionsmischung wurde die analytische Gaschromatographie an den Geräten Siemens Sichromat 1 und Hewlett-Packard 5890 (Serie II) unter Verwendung einer „fused silica“-Säule mit Polysiloxanfüllung ($l = 15$ m, $d = 0.25$ mm) durchgeführt. Die Ergebnisse wurden durch Integration über die Substanzpeaks ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren ermittelt.

4.2.4 Drehwertbestimmungen

Die optischen Rotationen wurden an einem Digital Polarimeter 343 plus der Firma Perkin-Elmer bei $\lambda = 589$ nm (Na-D-Linie) gemessen.

4.2.5 Elementaranalysen

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

4.2.6 Schmelzpunktbestimmungen

Die Schmelzpunkte wurden an einem Büchi Melting Point B-540 bestimmt und sind nicht korrigiert.

4.2.7 Kristallstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **68**, **70**, **72**·OTf, **(Z)-156** und **(E)-156** wurden im Arbeitskreis von Herrn Dr. Lehmann durchgeführt.

4.3 Ausgangsmaterialien

Für freundlicherweise zur Verfügung gestellte Chemikalien danke ich Herrn D. Maldonado (Oxazolidinon **74**), Herrn Dr. T. Müller (*trans*-But-3-enyl-3-Oxo-2-(2-propenyl)-cyclopentenylethanoat **110**) und Herrn G. Seidel (Vinylcarben **11**).

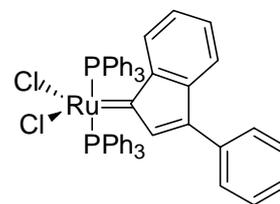
Nach Literaturvorschriften synthetisierte Chemikalien

$[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ **19**,^[84] $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)]$ **21**,^[85] Phenylacetaldehyddiallylacetal **47**,^[86] $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\text{PCy}_3)\text{CCCPh}_2]\text{OTf}$ **45a**·OTf,^[51] 1,4-Bisprop-2-inyloxybut-2-in **59**,^[87] *N*-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-2-(1-propyl-hept-6-enylamino)-ethylhex-5-enoat **63**,^[34] 4-Nitro-2-vinylphenylallylether **104**.^[88]

4.4 Darstellung der Katalysatoren

Dichloro-(3-phenyl-indenyliden)-bis-(triphenylphosphan)-ruthenium 83

Eine Lösung von 1.004 g Dichlorotris-(triphenylphosphan)-ruthenium (1.05 mmol) und 0.327 g 1,1-Diphenylpropinol (1.57 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren 2 h unter Rückfluß erhitzt.



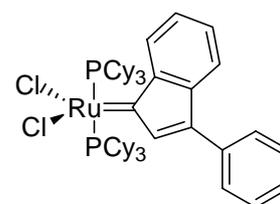
Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der

Rückstand in 5 ml Dichlormethan aufgenommen. Unter Rühren werden 60 ml Hexan zugetropft. Die Suspension wird filtriert und der Rückstand mit 40 ml Hexan gewaschen und getrocknet: 0.879 g rotbraunes Pulver (0.99 mmol, 98 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.56\text{-}7.52$ (m, 13H), $7.51\text{-}7.49$ (m, 2H), $7.47\text{-}7.45$ (m, 6H), $7.36\text{-}7.32$ (m, 14H), 7.31 (td, $J=7.5$ Hz, $J=1.1$ Hz, 1H), 7.25 (dd, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.08 (ddd, $J=7.3$ Hz, 1H), 6.67 (td, $J=7.4$ Hz, $J=1.0$ Hz, 1H), 6.38 (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 301.0, 145.4, 141.8, 139.8, 139.4, 135.6, 135.2, 131.2, 130.6, 130.3, 130.1, 129.4, 129.4, 129.3, 128.4, 127.1, 118.6$. $^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz): $\delta = 28.7$. IR (KBr) $\nu = 3054, 3003, 1586, 1572, 1523, 1482, 1434, 1094, 776, 745, 693$ cm^{-1} . MS (ESIpos): m/z 819, 801, 629, 611, 439. $\text{C}_{51}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (886.79) *ber.*: C, 69.07; H, 4.55; *gef.*: C, 68.89; H, 4.62.

Dichloro-(3-phenyl-indenyliden)-bis-(tricyclohexylphosphan)-ruthenium 84

Eine Lösung von 677 mg Rutheniumkomplex **83** (0.733 mmol) und 565 mg Tricyclohexylphosphan (2.015 mmol) in 50 ml Dichlormethan wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml



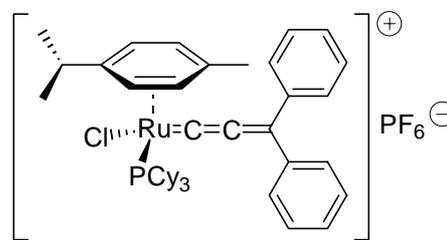
Methanol suspendiert und 10 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand mit 10 ml Methanol und 20 ml Hexan gewaschen und getrocknet: 565 mg ziegelrotes Pulver (0.612 mmol, 83 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.66$ (d, $J=7.5$ Hz, 1H), $7.76\text{-}7.74$ (m, 2H), 7.52 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), $7.42\text{-}7.40$ (m, 2H), 7.39 (s, 1H), 7.38 (td, $J=7.3$ Hz, $J=1.0$ Hz, 1H), 7.29 (td, $J=7.5$ Hz, $J=1.0$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 2.61 (tt, $J=12.5$ Hz, $J=2.3$ Hz, 6H), 1.90 (d, $J=12.7$ Hz, 6H), 1.77 (d, $J=9.3$ Hz, 6H), 1.73 (d, $J=9.6$ Hz, 6H), $1.68\text{-}1.62$ (m, 12 H), 1.52 (q, $J=12.8$ Hz, 6H), $1.24\text{-}1.16$ (m, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 293.9, 145.0, 141.4, 139.8, 139.1, 136.8, 129.4, 129.4, 129.2, 128.6, 128.4, 126.6, 117.6, 33.1, 30.2, 30.2, 28.3, 28.1, 26.9$. $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz): $\delta = 32.6$. IR (KBr) $\nu = 3055, 2927, 2850, 1937, 1589, 1486,$

1445, 1299, 1200, 1174, 1004, 848, 775, 754, 969 cm^{-1} . MS (ESIpos): m/z 887 ($\text{M}^+\text{-Cl}$). $\text{C}_{51}\text{H}_{76}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (923.07) *ber.*: C, 66.36; H, 8.30; *gef.*: C, 66.25; H, 8.34.

[(*p*-Cymol)Ru=C=C=CPh₂Cl(PCy₃)]PF₆ 45a·PF₆

Eine Suspension von 262 mg Rutheniumkomplex **21** (0.449 mmol), 75 mg Natriumhexafluorophosphat (0.447 mmol) und 187 mg 1,1-Diphenylpropinol (0.898 mmol) in 20 ml Methanol wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei

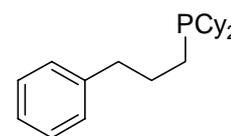


vermindertem Druck wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und getrocknet: 374 mg roter Feststoff (0.422 mmol, 93 %).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): 7.93-7.90 (m, 4H), 7.80 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.56-7.51 (m, 4H), 6.59 (d, $J=6.3$ Hz, 1H), 6.48 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 5.97-5.92 (m, 2H), 2.72 (m, 1H), 2.54-2.23 (m, 3H), 2.22 (s, 3H), 1.96-1.13 (m, 36H). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 193 K): 282.0 (C_α), 187.6(C_β), 166.2(C_γ), 144.6, 141.8, 133.5, 132.4, 128.9, 127.8, 127.2, 124.8, 30.8, 26.8, 25.5, 24.3, 23.0, 19.5, 17.8. ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): 58.51, -143.92. IR (KBr): ν = 3057, 2930, 2852, 1953, 1595, 1490, 1446, 1177, 919, 838, 765, 698, 557 cm^{-1} . MS (ESIpos): m/z 741 ($\text{M}^+\text{-PF}_6$). $\text{C}_{43}\text{H}_{57}\text{ClF}_6\text{P}_2\text{Ru}$ (886.39) *ber.*: C, 58.26; H, 6.48; *gef.*: C, 58.39; H, 6.44.

Dicyclohexyl-(3-phenyl-propyl)-phosphan 68

Eine Lösung von 2.39 g 1-Brom-3-phenylpropan (12.0 mmol) in 25 ml Diethylether wird unter Rühren zu einer Suspension von 0.58 g Magnesiumspänen (24.0 mmol) in 10 ml Diethylether so getropft, daß die



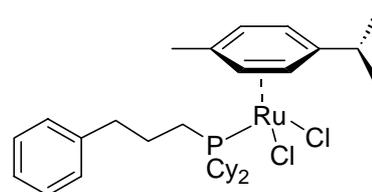
Reaktionsmischung gerade siedet. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und bei 0°C zu dem Filtrat eine Lösung von 2.53 g Chlordicyclohexylphosphan (10.8 mmol) in 20 ml Diethylether getropft. Nach 40 min Rühren bei 0°C wird die Reaktionsmischung mit 50 ml entgaster, gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt: 2.99 g farblose Kristalle (9.5 mmol, 87 %).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.31-7.14 (m, 5H), 2.69 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 1.83-1.70 (m, 12H), 1.60-1.36 (m, 4H), 1.24-1.14 (m, 10H). ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 142.6 (s), 128.5 (s),

128.3 (s), 125.7 (s), 37.7 (d, $J=12.4$ Hz), 33.5 (d, $J=13.4$ Hz), 30.6 (s), 30.4 (d, $J=8.4$ Hz), 29.2 (d, $J=8.6$ Hz), 27.6-27.4 (m), 26.7 (s), 21.1 (d, $J=17.2$ Hz). ^{31}P -NMR (121.5 MHz): $\delta = -4.65$. IR (Film): $\nu = 3026, 2924, 2850, 1604, 1496, 1447, 744, 698\text{ cm}^{-1}$. MS (EI): m/z (rel. Intensität) 316 (M^+ , 44), 251 (9), 234 (28), 225 (41), 212 (23), 192 (17), 151 (29), 130 (100), 117 (18), 91 (20), 83 (41), 55 (74), 41 (47). $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{P}$ (316.46) *ber.*: C, 79.70; H, 10.5; *gef.*: C, 79.62; H, 10.43.

[(*p*-Cymol)RuCl₂(PhCH₂CH₂CH₂PCy₂)] 69

Eine Lösung von 484 mg [(*p*-Cymol)RuCl₂]₂ **19** (0.79 mmol) und 500 mg Dicyclohexyl-3-phenylpropylphosphan **68** (1.58 mmol) in 10 ml Dichlormethan wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem

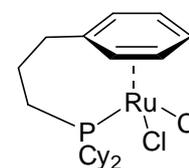


Druck entfernt und der Rückstand aus Tetrahydrofuran kristallisiert: 785 mg ziegelrotes Pulver (1.26 mmol, 79%).

^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.29\text{-}7.10$ (m, 5H), 5.53-5.49 (m, 4H), 2.77 (q, $J=6.9$ Hz, 1H), 2.58 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 2.26-2.21 (m, 2H), 2.18-2.05 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 1.89-1.72 (m, 12H), 1.48-1.42 (m, 2H), 1.38-1.20 (m, 6H), 1.26 (d, $J=7.0$ Hz, 6H). ^{13}C -NMR (75 MHz): $\delta = 142.2, 128.6$ (2 C), 128.3 (2 C), 125.9, 107.7, 94.5, 88.5, 88.5, 83.5, 83.4, 30.8, 22.2, 17.9, 37.6-19.2 (19 C). ^{31}P -NMR (121.5 MHz): $\delta = 24.69$. IR (KBr): $\nu = 3058, 3024, 2921, 2848, 1602, 1583, 1539, 1495, 1445, 1385, 1270, 747, 699\text{ cm}^{-1}$. $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{PRu}$ (622.66) *ber.*: C, 59.80; H, 7.61; *gef.*: C, 59.88; H, 7.54.

[RuCl₂(PhCH₂CH₂CH₂PCy₂)] 70

Eine Lösung von 259 mg Rutheniumkomplex **69** (0.415 mmol) in 20 ml Chlorbenzol wird 18 h bei 140 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 1 ml Dichlormethan aufgenommen. Durch langsame Zugabe von Ethanol wird das gewünschte Produkt ausgefällt: 186 mg orangefarbene Kristalle (0.381 mmol, 91%).

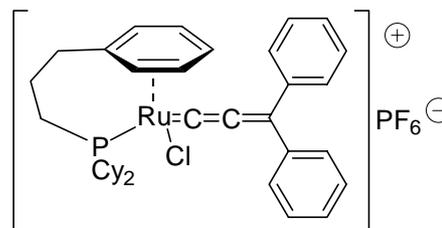


^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.21$ (t, $J=5.9$ Hz, 1H), 5.61 (t, $J=5.8$ Hz, 2H), 5.08 (d, 5.2 Hz, 2H), 2.49-2.34 (m, 4H), 2.03-1.65 (m, 14 H), 1.38-1.19 (m, 10 H). ^{13}C -NMR (75 MHz): $\delta = 97.2, 97.1, 96.3, 93.3, 93.2, 80.3, 33.3$ (d, $J=23.7$ Hz), 29.9, 29.0 (d, $J=1.8$ Hz), 27.7, 27.6 (d, $J=8.5$ Hz), 27.0 (d, $J=10.3$ Hz), 26.2 (d, $J=1.6$ Hz), 25.1 (d, $J=2.8$ Hz), 15.5 (d, $J=24.4$ Hz). ^{31}P -NMR (121.5 MHz): $\delta = 29.3$. IR (KBr): $\nu = 3053, 2928, 2915, 2850, 1504, 1445, 1263,$

1115, 806 cm^{-1} . MS (EI): m/z (rel. Intensität) 488 (M^+ , 18), 453 (32), 415 (100), 368 (24), 287 (7), 249 (51), 211 (11), 146 (7), 115 (3), 91 (17), 41 (46). $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{PRu}$ (488.44) *ber.*: C, 51.64; H, 6.80; *gef.*: C, 51.42; H, 6.74.

[Ru=C=C=CPh₂Cl(PhCH₂CH₂CH₂PCy₂)]PF₆ 72·PF₆

Eine Suspension von 104 mg Rutheniumkomplex **70** (0.213 mmol), 36 mg Natriumhexafluorophosphat (0.214 mmol) und 88 mg 1,1-Diphenylpropinol (0.429 mmol) in 15 ml Methanol wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei

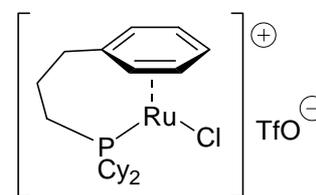


vermindertem Druck wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und getrocknet: 140 mg roter Feststoff (0.177 mmol, 83 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.01-7.96 (m, 4H), 7.85-7.78 (m, 2H), 7.62-7.53 (m, 4H), 6.64-6.56 (m, 1H), 6.47-6.44 (m, 2H), 6.33-6.30 (m, 1H), 5.52-5.45 (m, 1H), 2.65-2.58 (m, 3H), 2.02-1.65 (m, 12H), 1.55-1.09 (m, 13H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): δ = 283.0, 186.8, 170.5, 142.6, 134.8, 133.5, 129.6, 110.6, 105.1, 100.9, 87.5, 38.8 (d, $J=30.2$ Hz), 33.4 (d, $J=25.5$ Hz), 30.7, 29.3, 27.7 (d, $J=10.4$ Hz), 26.8 (d, $J=19.0$ Hz), 25.9 (d, $J=10.1$ Hz), 25.2, 16.1 (d, $J=25.2$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz): δ = 49.6, -139.0. IR (KBr): ν = 3058, 3025, 2926, 2850, 1966, 1583, 1490, 1445, 840, 747, 698, 557 cm^{-1} . MS (ESIpos): m/z 675, 625, 571, 453, 417. $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{ClF}_6\text{P}_2\text{Ru}$ (788.15) *ber.*: C, 54.86; H, 5.50; *gef.*: C, 55.03; H, 5.59.

[RuCl(PhCH₂CH₂CH₂PCy₂)]OTf 75·OTf

Eine Suspension von 197 mg Rutheniumkomplex **70** (0.403 mmol) und 103 mg Silbertrifluormethansulfonat (0.401 mmol) in 10 ml Dichlormethan wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel bei



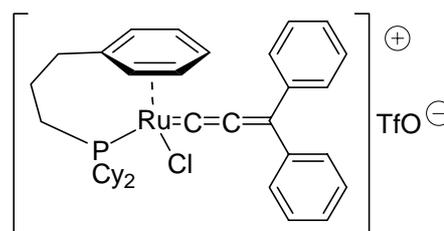
vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und getrocknet: 214 mg orangeroter Feststoff (0.375 mmol, 88%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 6.87-6.83 (m, 1H), 6.17 (t, $J=6.2$ Hz, 2H), 5.23-5.20 (m, 2H), 2.38-2.34 (m, 2H), 2.16-1.96 (m, 6H), 1.72-1.60 (m, 10H), 1.43-1.12 (m, 10H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 98.1, 97.9, 94.1, 89.7, 89.6, 75.0, 33.2 (d, $J=21.8$ Hz), 29.1,

29.0 (d, $J=3.0$ Hz), 27.5, 27.4 (d, $J=3.0$ Hz), 27.2, 26.7 (d, $J=11.5$ Hz), 25.8, 15.1. ^{31}P -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 38.8$. IR (KBr): $\nu = 3076, 2928, 2852, 1512, 1450, 1277, 1232, 1201, 1158, 2029, 926, 849, 637$ cm^{-1} . MS (ESIpos): m/z 453 (M^+). $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{PRuS}$ (571.09) ber.: C, 43.89; H, 5.52; gef.: C, 44.02; H, 5.59.

[Ru=C=C=CPh₂Cl(PhCH₂CH₂CH₂PCy₂)]OTf **72**·OTf

Eine Lösung von 136 mg Rutheniumkomplex **75**·OTf (0.226 mmol) und 47 mg 1,1-Diphenylpropinol (0.226 mmol) in 2 ml Dichlormethan werden 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit je 20 ml Diethylether:Pentan = 1:1 gewaschen und getrocknet: 164 mg violetteres Pulver (0.206 mmol, 91%).

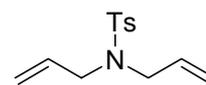


^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 8.00-7.97 (m, 4H), 7.84-7.79 (m, 2H), 7.59-7.54 (m, 4H), 6.66 (d, $J=6.3$ Hz, 1H), 6.49-6.44 (m, 1H), 6.35-6.33 (m, 1H), 5.67-5.65 (m, 1H), 2.64 (m, 3H), 1.89-1.72 (m, 12 H), 1.48-1.12 (m, 10H), 0.88-0.86 (m, 2H), 0.63-0.59 (m, 1H). ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): 281.6 (d, $J=20.5$ Hz), 181.6, 169.0, 141.3, 134.0, 132.9, 128.8, 109.1, 105.3, 100.1, 87.0, 36.8 (d, $J=28.6$ Hz), 30.9 (d, $J=25.2$ Hz), 29.3, 28.0, 26.5 (d, $J=13.3$ Hz), 25.9 (d, $J=18.6$ Hz), 25.2 (d, $J=15.7$ Hz), 23.9, 14.6. ^{31}P -NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): 49.9. IR (KBr): $\nu = 3058, 2921, 2849, 1965, 1585, 1443, 1260, 1149, 1029, 695$ cm^{-1} . MS (ESIpos): m/z 643 (M^+). $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{PRuS}$ (792.31) ber.: C, 56.09; H, 5.47; gef.: C, 55.82; H, 5.34.

4.5 Metathesesubstrate

N,N-Diallyltoluol-4-sulfonamid **44**

Zu einer Suspension von 3.8 g Natriumhydrid (156 mmol) in 50 ml Dimethylformamid werden bei 0 °C unter Rühren 12.2 g Toluol-4-sulfonamid (71 mmol) in kleinen Portionen gegeben. Nach 15 min Rühren bei 0°C werden 13 ml Allylbromid (18.9 g, 156 mmol) zugetropft und die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 100 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und dreimal mit je 100 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittel bei

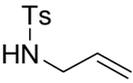


vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:4 als Eluens das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 15.8 g (63 mmol, 88 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.72-7.68 (m, 2H), 7.31-7.28 (m, 2H), 5.61 (ddt, $J=17.3$ Hz, $J=6.4$ Hz, $J=4.8$ Hz, 2H), 5.18-5.10 (m, 4H), 3.80 (d, $J=6.3$ Hz, 4H), 2.42 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 143.1, 137.3, 132.5, 129.6, 127.0, 118.8, 49.2, 21.4. IR (Film) ν = 3082, 3015, 2983, 2922, 1643, 1598, 1495, 1345, 1159, 1092, 993, 929, 816, 662, 549 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 251 (M^+ , 20), 236 (4), 224 (15), 210 (1), 186 (6), 172 (2), 155 (51), 139 (5), 118 (2), 96 (66), 91 (100), 80 (4), 65 (25), 56 (18), 41 (60).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[89]

N-Allyltoluol-4-sulfonamid 161

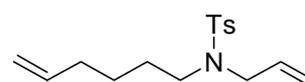
Zu einer Lösung von 1.1 ml Allylamin (0.84 g, 14.7 mmol) und 10 ml Pyridin in  50 ml Dichlormethan werden bei 0°C unter Rühren 5.72 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (30.0 mmol) in kleinen Portionen gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 50 ml Wasser versetzt und zweimal mit je 100 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 100 ml Wasser, verdünnter Salzsäure und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:4 als Eluens das gewünschte Produkt als farblose Kristalle: 2.79 g (13.2 mmol, 87 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.78-7.74 (m, 2H), 7.33-7.26 (m, 2H), 5.72 (ddt, $J=17.0$ Hz, $J=10.2$ Hz, $J=5.8$ Hz, 1H), 5.20-5.13 (m, 1H), 5.12-5.08 (m, 1H), 3.59 (tt, $J=6.0$ Hz, $J=1.5$ Hz, 2H), 2.43 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 143.5, 137.0, 133.0, 129.7, 127.1, 117.7, 45.8, 21.5. IR (KBr) ν = 3253, 3092, 3047, 2926, 2855, 1648, 1596, 1491, 1331, 1323, 1163, 1093, 998, 937, 812, 668, 551 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 211 (M^+ , 6), 184 (1), 155 (25), 147 (14), 120 (7), 105 (4), 91 (100), 77 (3), 65 (25), 56 (61), 51 (3), 39 (10), 30 (4). Schmp. 67 °C

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[90]

N-Allyl-N-hex-5-enyl-toluol-4-sulfonamid 51

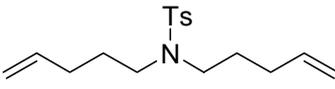
Zu einer Suspension von 0.49 g Natriumhydrid (20.2 mmol) in 20 ml Dimethylformamid wird bei 0 °C unter Rühren eine Lösung



von 2.75 g *N*-Allyltoluol-4-sulfonamid **161** (12.9 mmol) in 20 ml Dimethylformamid getropft. Nach 15 min Rühren bei 0 °C wird eine Lösung von 2.1 ml Bromhex-5-en (2.53 g, 15.5 mmol) zugetropft, und die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 100 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und dreimal mit je 100 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:10 als Eluens das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 3.10 g (10.5 mmol, 81 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.69 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 5.82–5.56 (m, 2H), 5.30–5.10 (m, 2H), 5.01–4.91 (m, 2H), 3.79 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.11 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 2.17–1.99 (m, 2H), 1.57–1.47 (m, 2H), 1.40–1.30 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 143.0, 138.3, 137.1, 133.2, 129.6, 127.1, 118.6, 114.7, 50.5, 47.0, 33.1, 27.5, 25.7, 21.4. IR (Film) ν = 3077, 2928, 2862, 1641, 1598, 1494, 1343, 1160, 1092, 992, 913, 815, 662, 549 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 293 (M^+ , 3), 278 (1), 264 (1), 237 (11), 224 (78), 198 (1), 184 (4), 155 (92), 138 (48), 124 (2), 110 (2), 96 (5), 91 (100), 81 (7), 68 (28), 55 (7), 41 (38). $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ (293.43) *ber.*: C, 65.49; H, 7.90; *gef.*: C, 65.55; H, 8.11.

***N,N*-Dipent-4-enyl-toluol-4-sulfonamid 110**

Zu einer Suspension von 0.422 g Natriumhydrid (17.58 mmol) in 30 ml Dimethylformamid werden bei 0 °C unter Rühren 1.369 g  Toluol-4-sulfonamid (8.00 mmol) in kleinen Portionen gegeben. Nach 15 min Rühren bei 0 °C wird eine Lösung von 2.1 ml 1-Brom-4-penten (2.623 g, 17.60 mmol) in 15 ml Dimethylformamid zugetropft und die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 60 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und dreimal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 60 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:10 als Eluens das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 1.464 g (4.76 mmol, 59 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.70–7.66 (m, 2H), 7.30–7.27 (m, 2H), 5.76 (ddt, $J=16.9$ Hz, $J=10.2$ Hz, $J=6.6$ Hz, 2H), 5.05–4.95 (m, 4H), 3.12–3.07 (m, 4H), 2.42 (s, 3H), 2.08–2.00

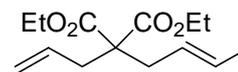
(m, 4H), 1.68-1.58 (m, 2H). ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 143.0, 137.5, 136.9, 129.6, 127.1, 115.2, 47.9, 30.8, 27.9, 21.5$. IR (Film) $\nu = 3077, 2933, 1714, 1641, 1599, 1494, 1341, 1159, 993, 914, 815, 655, 550\text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 307 (M^+ , 2), 252 (40), 239 (6), 224 (6), 198 (51), 184 (5), 155 (65), 138 (5), 111 (2), 98 (23), 91 (100), 65 (14), 55 (6), 41 (30). $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$ (307.45) *ber.*: C, 66.41; H, 8.20; *gef.*: C, 66.31; H, 8.16.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Malonesterderivate 76, 95, 96 und 100

Zu einer Suspension von Natriumhydrid in Dimethylformamid wird unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von Allyldiethylmalonat in Dimethylformamid gegeben. Anschließend wird bei dieser Temperatur unter Rühren eine Lösung des angegebenen Bromids oder Chlorids in Dimethylformamid zugetropft und die Reaktionsmischung danach auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und mit *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verdünnter Salzsäure und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:20 als Eluens das gewünschte Produkt.

2-Allyl-2-but-2-enyl-malonsäure-diethylester 95

Nach der allgemeinen Vorschrift aus 0.38 g Natriumhydrid (15.9 mmol), 2.9 ml Allyldiethylmalonat (2.90 g, 14.5 mmol) und 1.9 ml 1-Brom-2-buten (2.53 g, 18.7 mmol): 3.25 g farbloses Öl (12.8 mmol, 87 %).

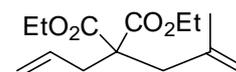


^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.70\text{-}5.49$ (m, 2H), 5.29-5.23 (m, 1H), 5.13-5.07 (m, 2H), 4.18 (q, $J=7.1$, 4H), 2.62 (dt, $J=7.4, J=1.1$, 2H), 2.57 (dt, $J=7.3, J=1.1$, 2H), 1.66-1.60 (m, 3H), 1.24 (t, $J=7.1$, 6H). ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.9, 132.5, 129.7, 124.5, 118.9, 61.0, 57.4, 36.6, 35.5, 17.9, 14.1$. IR (Film) $\nu = 3080, 3027, 2982, 2937, 1735, 1672, 1642, 1444, 1367, 1211, 1190, 997, 969, 922\text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 254 (M^+ , 8), 213 (56), 180 (18), 167 (100), 135 (13), 121 (36), 107 (38), 95 (29), 79 (24), 67 (10), 55 (24), 41 (18), 29 (54).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[91]

2-Allyl-2-(2-methyl-allyl)-malonsäure-diethylester 96

Nach der allgemeinen Vorschrift aus 0.31 g Natriumhydrid (12.7 mmol), 2.3 ml Allyldiethylmalonat (2.31 g, 11.5 mmol) und 1.3 ml Metallylbromid (1.72 g, 12.7 mmol): 2.81 g farbloses Öl (11.1 mmol, 96 %).

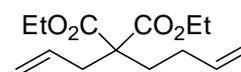


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.74\text{-}5.62$ (m, 1H), $5.30\text{-}5.06$ (m, 2H), $4.88\text{-}4.86$ (m, 1H), $4.77\text{-}4.76$ (m, 1H), $4.23\text{-}4.12$ (m, 4H), 2.70 (s, 2H), 2.67 (dt, $J=7.3$ Hz, $J=1.1$ Hz, 4H), 1.67 (s, 3H), 1.25 (t, $J=7.1$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.1, 140.6, 132.7, 118.9, 115.7, 61.2, 57.0, 40.1, 36.8, 23.2, 14.0$. IR (Film) $\nu = 3079, 2982, 2937, 1735, 1643, 1210, 1187, 995, 919, 899$ cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 254 (M^+ , 5), 226 (1), 208 (46), 199 (6), 181 (39), 167 (44), 153 (39), 135 (54), 125 (21), 107 (100), 93 (43), 88 (68), 79 (35), 67 (19), 55 (19), 41 (29), 29 (64).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[17c]

2-Allyl-2-but-3-enyl-malonsäure-diethylester 76

Nach der allgemeinen Vorschrift aus 0.33 g Natriumhydrid (13.8 mmol), 2.5 ml Allyldiethylmalonat (2.51 g, 12.5 mmol) und 1.4 ml 1-Brom-3-buten (1.86 g, 13.8 mmol): 2.37 g farbloses Öl (9.3 mmol, 74 %).

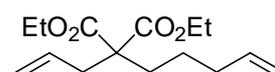


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.85\text{-}5.66$ (m, 1H), $5.66\text{-}5.91$ (m, 1H), $5.78\text{-}5.32$ (m, 2H), $5.32\text{-}4.68$ (m, 2H), 4.19 (q, $J=7.1$ Hz, 4H), 2.67 (dt, $J=7.4$ Hz, $J=1.1$ Hz, 2H), 1.97 (d, $J=2.8$ Hz, 4H), 1.25 (t, $J=7.1$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.1, 137.6, 132.4, 118.9, 115.0, 61.2, 57.1, 36.9, 31.4, 28.21, 14.1$. IR (Film) $\nu = 3080, 2981, 1733, 1642, 1447, 1211, 1193, 995, 918$ cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 254 (M^+ , 2), 226 (1), 209 (20), 200 (68), 180 (14), 163 (10), 154 (31), 139 (16), 135 (17), 108 (100), 95 (14), 79 (23), 67 (33), 55 (14), 41 (41), 29 (71).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[91]

2-Allyl-2-pent-4-enyl-malonsäure-diethylester 100

Nach der allgemeinen Vorschrift aus 0.30 mg Natriumhydrid (12.6 mmol), 2.3 ml Allyldiethylmalonat (2.29 g, 11.4 mmol) und 1.5 ml 1-Brom-4-penten (1.88 g, 12.6 mmol): 2.30 g farbloses Öl (8.6 mmol, 75 %).

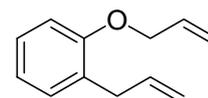


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.81\text{-}5.60$ (m, 2H); $5.13\text{-}4.94$ (m, 4H), 4.18 (q, $J=7.1$ Hz, 4H), 2.65 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), $2.09\text{-}2.02$ (m, 2H), $1.90\text{-}1.85$ (m, 2H), $1.35\text{-}1.28$ (m, 2H), 1.24 (t, $J=7.1$, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.2, 138.1, 132.5, 118.8, 114.9, 61.1, 57.3$.

36.8, 33.7, 31.6, 23.2, 14.1. IR (Film) $\nu = 3079, 2981, 2938, 2871, 1731, 1641, 1298, 1273, 1232, 1204, 995, 917 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 268 (M^+ , 27), 240 (1), 223 (35), 213 (2), 200 (68), 195 (29), 181 (16), 153 (35), 121 (61), 108 (47), 93 (28), 79 (46), 67 (59), 55 (28), 41 (64), 29 (100). $C_{15}H_{24}O_4$ (268.35) *ber.*: C, 67.14; H, 9.01; *gef.*: C, 67.08; H, 8.88.

Allyl-(2-allylphenyl)-ether 55

Zu einer Suspension von 1.24 g Kaliumhydrid (31.0 mmol) in 40 ml Dimethylformamid werden bei 0 °C unter Rühren 3.7 ml *o*-Allylphenol (3.78 g, 28.1 mmol) getropft. Nach 15 min Rühren bei 0 °C werden 2.7 ml Allylbromid (3.75 g, 31.0 mmol) zugetropft und die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und dreimal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:30 als Eluens das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 4.77 g (27.3 mmol, 97 %).

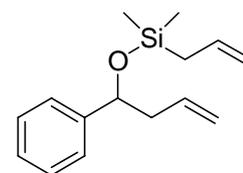


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.15$ (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 6.9 (td, $J=7.4$ Hz, $J=1.1$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 6.05-5.99 (m, 2H), 5.42 (dq, $J=17.3$ Hz, $J=1.7$ Hz, 1H), 5.26 (dq, $J=10.6$ Hz, $J=1.5$ Hz, 1H), 5.10-5.02 (m, 2H), 4.54 (dt, $J=5.0$ Hz, $J=1.6$ Hz, 2H), 3.42 (d, $J=6.67$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 56.2, 137.0, 133.6, 129.8, 129.0, 127.2, 120.7, 116.8, 115.3, 111.7, 68.6, 34.4$. IR (Film) $\nu = 3078, 3022, 2979, 2909, 1639, 1601, 1492, 1453, 1242, 1224, 751 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 174 (M^+ , 77), 159 (9), 145 (10), 133 (100), 119 (10), 115 (21), 105 (80), 91 (26), 77 (48), 65 (12), 51 (20), 41 (56), 27 (14).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[92]

Allyl-dimethyl-(1-phenyl-but-3-enyloxy)-silan 49

Zu einer Suspension von 3.6 g Magnesiumspänen (150 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren eine Lösung von 6.5 ml Allylbromid (9.1 g, 75 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran so getropft, daß die Reaktionsmischung gerade siedet. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat bei 0 °C zu einer Lösung von frisch destilliertem Benzaldehyd in 100 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 150 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und dreimal mit je 100 ml

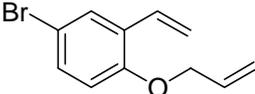


tert-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in 60 ml Dichlormethan gelöst. Unter Rühren wurden bei Raumtemperatur 13.3 ml Triethylamin (9.7 g, 96 mmol), 4-Dimethylaminopyridin und bei 0 °C 4.0 ml Allylchloridimethylsilan (3.7 g, 27 mmol) zugegeben. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und zweimal mit 60 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan =1:250 als Eluens das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 2.3 g (9 mmol, 34 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31\text{-}7.19$ (m, 2H), 5.81-5.62 (m, 2H), 5.06-5.01 (m, 1H), 4.99 (t, $J=1.1\text{Hz}$, 1H), 4.85-4.81 (m, 1H), 4.78 (t, $J=1.1\text{ Hz}$, 1H), 4.68 (dd, $J=7.4\text{ Hz}$, $J=5.4\text{ Hz}$, 2H), 2.50-2.38 (m, 2H), 1.55-1.52 (m, 2H), 0.04-(-0.02) (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.7$, 135.1, 134.1, 128.1, 127.1, 125.9, 116.9, 113.5, 75.1, 45.1, 24.9, -2.0. IR (Film) $\nu = 3077$, 3029, 2959, 2906, 1631, 1493, 1454, 1255, 1088, 1068, 993, 917, 837, 735, 700 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 246 (M^+ , 0.4), 231 (1), 2905 (78), 177 (3), 163 (7), 149 (6), 131 (7), 115 (4), 99 (20), 91 (12), 75 (100), 59 (20), 45 (7).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[93]

Allyl-(2-vinyl-4-bromphenyl)-ether 53

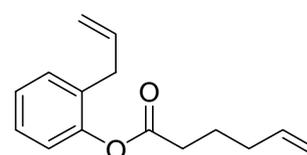
Zu einer Lösung von 4.52 g 5-Bromsalicylaldehyd (22.5 mmol) in  50 ml Aceton werden unter Rühren 3.8 ml Allylbromid (5.44 g, 44.9 mmol) und 6.18 g Kaliumcarbonat (44.4 mmol) in kleinen Portionen gegeben und 1 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt (5.64 g gelbes Öl). Zu einer Suspension von 1.35 g Kaliumhydrid (33.6 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C unter Rühren 10.22 g Methylphosphoniumbromid (28.6 mmol) gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 5.35 g Allylbromsalicylaldehydether (Rohprodukt) in 50 ml Tetrahydrofuran zugetropft und weitere 2 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 200 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und dreimal mit je 100 ml Ethylacetat extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan =1:4 als Eluens das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 3.96 g (13.7 mmol, 61 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.56$ (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 7.54 (dd, $J=8.7$ Hz, $J=2.5$ Hz, 1H), 6.99 (dd, $J=17.7$, $J=11.2$, 1H), 6.70 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 6.03 (dq, $J=17.3$ Hz, $J=5.2$ Hz, 1H), 5.72 (dd, $J=17.7$ Hz, $J=1.3$ Hz, 1H), 5.39 (dq, $J=17.3$ Hz, $J=1.6$ Hz, 1H), 5.31-5.26 (m, 2H), 4.51 (dt, $J=5.1$ Hz, $J=1.6$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.7$, 132.9, 131.1, 130.4, 129.1, 117.6, 115.6, 114.1, 113.3, 69.3. IR (Film) $\nu = 3086$, 3021, 2985, 2921, 2866, 1648, 1624, 1588, 1482, 1422, 1245, 995, 917 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 238 (M^+ , 16), 223 (2), 209 (4), 197 (11), 186 (1), 169 (6), 159 (15), 144 (10), 131 (7), 118 (100), 102 (5), 89 (29), 75 (5), 63 (21), 51 (7), 41 (28).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[88]

2-Allylphenylhex-5-enoat 112

Zu einer Lösung von 0.711 g 5-Hexensäure (6.23 mmol), 288 μl Diisopropylcarbodiimid (0.891 g, 6.95 mmol) und 0.018 g 4-Dimethylaminopyridin (0.15 mmol) in 25 ml Dichlormethan wird unter Rühren eine Lösung von 1.6 ml 1-Allylphenol (1.638 g,

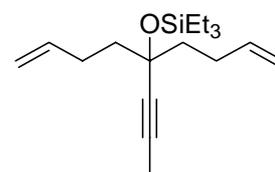


12.21 mmol) in 25 ml Dichlormethan getropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:30 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 1.261 g (1.25 mmol, 87 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.31$ -7.22 (m, 3H), 7.07-7.03 (m, 1H), 6.00-5.82 (m, 2H), 5.16-5.04 (m, 4H), 3.33 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 2.61 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 2.26-2.18 (m, 2H), 1.93-1.83 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 171.9$, 149.2, 137.8, 136.1, 132.3, 130.4, 127.4, 126.1, 122.5, 116.0, 115.4, 34.6, 33.5, 33.1, 24.1. IR (Film) $\nu = 3078$, 3038, 3005, 2934, 1760, 1640, 1488, 1454, 1214, 1139, 994, 915, 751 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 230 (M^+ , 17), 148 (1), 134 (100), 119 (15), 105 (4), 97 (15), 77 (7), 69 (43), 55 (22), 51 (3), 41 (46). $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.30) *ber.*: C, 78.23; H, 7.88; *gef.*: C, 78.15; H, 7.81.

(1-But-3-enyl-1-prop-1-ynyl-pent-4-enyloxy)-triethyl-silan 106

Zu einer Suspension von 1.09 g Magnesiumspänen (45.0 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren eine Lösung von 3.4 ml 4-Brombuten (4.46 g, 33.0 mmol) in 25 ml Tetrahydrofuran so getropft, daß die Reaktionsmischung gerade siedet. Nach 3 h Rühren



bei Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat bei 0 °C zu einer Lösung von 1.8 ml Ethyl-

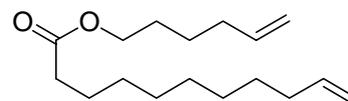
but-2-inoat (1.68 g, 15.0 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 100 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und dreimal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt (2.32 g gelbes Öl) in 50 ml Dichlormethan gelöst. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 1.9 ml Triethylamin (1.37 g, 13.5 mmol) und bei 0 °C 1.7 ml Triethylsilyltrifluormethansulfonat (1.96 g, 7.4 mmol) zugegeben. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und zweimal mit 60 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:100 als Eluens das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 1.97 g (6.7 mmol, 44 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.90-5.73 (m, 2H), 5.06-4.88 (m, 4H), 2.22-2.11 (m, 4H), 1.81 (s, 3H), 1.70-1.62 (m, 4H), 1.00-0.91 (m, 9 H), 0.71-0.58 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 138.9, 114.1, 82.7, 80.7, 71.6, 41.9, 28.8, 7.1, 6.2, 3.5. IR (Film) ν = 3078, 2952, 2918, 2876, 2242, 1642, 1451, 1415, 1978, 1238, 1072, 1003, 910, 742 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 292 (M^+ , 0.5), 263 (52), 237 (100), 223 (7), 209 (6), 195 (3), 179 (3), 159 (4), 145 (2), 125 (26), 103 (54), 97 (25), 87 (39), 83 (12), 75 (45), 69 (11), 59 (25), 47 (18).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[94]

Hex-5-enyl-undec-10-enoat 5

Zu einer Lösung von 2 ml 10-Undecensäure (1.84 g, 10.0 mmol), 2.27 g Dicyclohexylcarbodiimid (11.0 mmol) und 0.07 g 4-Dimethylaminopyridin (0.3 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 2.4 ml 5-Hexenol (2.00 g, 20.0 mmol) in 15 ml Dichlormethan getropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Ethylacetat aufgenommen und mit je 50 ml 2N Salzsäure und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:50 als Eluens das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 1.62 g (6.0 mmol, 59 %).

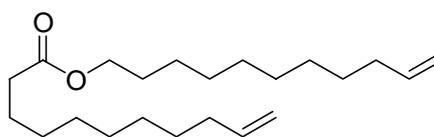


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.88\text{-}5.73$ (m, 2H), 5.05-4.90 (m, 4H), 4.07 (t, $J=6.6$ Hz, 2H), 2.29 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 2.12-2.00 (m, 4H), 1.69-1.57 (m, 4H), 1.50-1.23 (m, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.0, 139.2, 138.3, 114.8, 114.1, 64.1, 34.4, 33.8, 33.3, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 28.1, 25.2, 25.0$. IR (Film) $\nu = 3077, 2927, 2855, 1738, 1641, 1240, 1173, 993, 910\text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 225 (1), 185 (1), 166 (3), 149 (10), 123 (8), 109 (5), 96 (12), 82 (62), 73 (5), 67 (60), 55 (100), 41 (60), 29 (13).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[34]

Undec-10-enyl-undec-10-enoat 114

Zu einer Lösung von 2.4 ml 10-Undecensäure (2.20 g, 11.9 mmol), 2.71 g Dicyclohexylcarbodiimid (13.1 mmol) und 0.07 g 4-Dimethylaminopyridin



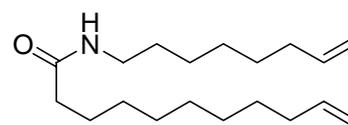
(0.3 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird unter Rühren eine Lösung von 4.9 ml 10-Undecenol (4.06 g, 23.8 mmol) in 20 ml Dichlormethan getropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Ethylacetat aufgenommen und mit je 50 ml 2N Salzsäure und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:60 als Eluens das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 3.58 g (10.6 mmol, 89 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.87\text{-}5.74$ (m, 2H), 5.02-4.91 (m, 4H), 4.05 (t, $J=6.7$ Hz, 2H), 2.29 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 2.07-2.00 (m, 4H), 1.64-1.57 (m, 4H), 1.40-1.25 (m, 22H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.9, 139.1, 114.1, 64.3, 34.3, 33.8, 29.4, 29.7, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 29.1, 29.0, 28.9, 28.9, 28.6, 25.9, 25.0$. IR (Film) $\nu = 3076, 2926, 2855, 1738, 1641, 1172, 993, 909, 723\text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 336 (M^+ , 3), 318 (1), 185 (4), 167 (7), 96 (41), 82 (56), 69 (59), 55 (100), 41 (62).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[34]

Undec-10-ensäure-oct-7-enylamid 61

Zu einer Lösung von 1.65 g 10-Undecensäure (9.0 mmol), 1.5 ml Diisopropylcarbodiimid (1.25 g, 9.9 mmol) und 0.07 g 4-Dimethylaminopyridin (0.3 mmol) in 25 ml Dichlormethan



wird unter Rühren eine Lösung von 1.15 g 1-Aminooct-7-en (9.0 mmol) in 15 ml Dichlor-

methan getropft. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Ethylacetat aufgenommen und mit je 50 ml 2N Salzsäure und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck liefert säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:60 als Eluens das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 3.58 g (10.6 mmol, 89 %).

Schmp. 37 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.88-5.73 (m, 2H), 5.43 (br s, 1H), 5.02-4.90 (m, 4H), 3.27-3.20 (m, 2H), 2.17-2.12 (m, 2H), 2.07-2.00 (m, 4H), 1.64-1.59 (m, 2H), 1.51-1.47 (m, 2H), 1.44-1.29 (m, 14H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 173.0, 139.2, 139.0, 114.3, 114.1, 39.4, 36.9, 33.8, 33.7, 29.6, 29.3, 29.3, 29.3, 2.90, 28.9, 28.7, 28.7, 26.7, 25.8. IR (KBr) ν = 3306, 3080, 2925, 2892, 1641, 1556, 993, 912, 723 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 293 (M^+ , 32), 279 (1), 164 (4), 252 (17), 238 (8), 224 (10), 210 (9), 196 (18), 182 (37), 169 (24), 154 (55), 149 (10), 126 (34), 112 (29), 86 (26), 73 (38), 69 (58), 60 (39), 55 (100), 41 (89).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[34]

4.6 Metathesereaktionen

Allgemeine Vorschriften für die Olefinmetathese

Vorschrift A

Zu einer Lösung des Katalysators in Toluol wird das Substrat gegeben, und das Reaktionsgemisch wird bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

Vorschrift B

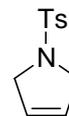
Zu einer Lösung des Katalysators in Dichlormethan wird das Substrat gegeben, und das Reaktionsgemisch wird bei 40 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

Vorschrift C

Zu einer Lösung des Katalysators in Dichlormethan wird das Substrat gegeben, und das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.

1-(Toluol-4-sulfonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrrol 46

Aus *N,N*-Diallyltoluol-4-sulfonamid **44** unter Verwendung von **45a**·PF₆, **45a**·OTf, **72**·PF₆, **72**·OTf, **84** und **85**. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen s. Kap. 2.

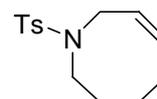


Schmp. 126 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.74-7.70 (m, 2H), 7.34-7.31 (m, 2H), 5.65 (s, 2H), 4.11 (s, 2H), 2.42 (s, 3H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 143.3, 133.9, 129.6, 127.2, 125.2, 54.6, 21.3. IR (KBr) ν = 3082, 3049, 2953, 2910, 2854, 1595, 1492, 1337, 1161, 1113, 820, 666, 546 cm⁻¹. MS: *m/z* (rel. Intensität) 223 (M⁺, 26), 155 (25), 139 (2), 107 (1), 92 (14), 91 (71), 77 (1), 68 (100), 65 (16), 51 (2), 41 (19), 39 (11).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[95]

1-(Toluol-4-sulfonyl)-1,2,3,4,5,8-hexahydro-azocin 52

Nach Vorschrift **A** aus 126 mg *N*-Allyl-*N*-hex-5-enyltoluol-4-sulfonamid **51** (0.428 mmol) mit 17 mg **72**·OTf (0.021 mmol) in 85 ml Toluol: 90 mg farblose Kristalle (0.340 mmol, 79 %).



Nach Vorschrift **C** aus 134 mg *N*-Allyl-*N*-hex-5-enyltoluol-4-sulfonamid **51** (0.458 mmol) mit 9 mg **84** (0.010 mmol) in 125 ml Dichlormethan: 85 mg farblose Kristalle (0.321 mmol, 70 %).

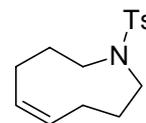
Nach Vorschrift **C** aus 96 mg *N*-Allyl-*N*-hex-5-enyltoluol-4-sulfonamid **51** (0.327 mmol) mit 7 mg **85** (0.007 mmol) in 100 ml Dichlormethan: 63 mg farblose Kristalle (0.237 mmol, 72 %).

Schmp. 70 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.69-7.65 (m, 2H), 7.31-7.27 (m, 2H), 5.83-5.74 (m, 1H), 5.40 (dt, *J*=11.0 Hz, *J*=5.6 Hz, 1H), 3.81 (dd, *J*=5.6 Hz, *J*=1.1 Hz, 2H), 3.30-3.26 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.40-2.36 (m, 2H), 1.71-1.69 (m, 2H), 1.61-1.52 (m, 2H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 143.0, 135.9, 132.0, 129.6, 127.0, 124.8, 47.8, 15.8, 26.6, 25.4, 24.5, 21.4. IR (KBr) ν = 3022, 2966, 2939, 2847, 1655, 1596, 1492, 1330, 1159, 1109, 1088, 816, 675, 549 cm⁻¹. MS: *m/z* (rel. Intensität) 265 (M⁺, 11), 250 (1), 224 (2), 210 (2), 198 (2), 184 (51), 173 (1), 155 (36), 133 (2), 110 (34), 91 (50), 79 (23), 65 (16), 55 (15), 41 (24), 30 (100).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[96]

1-(Toluol-4-sulfonyl)-2,3,4,7,8,9-hexahydro-1H-azonin 111

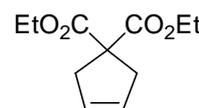
Nach Vorschrift **C** aus 135 mg *N,N*-Dipent-5-enyltoluol-4-sulfonamid **110** (0.439 mmol) mit 20 mg **84** (0.002 mmol) in 200 ml Dichlormethan: 76 mg farbloser Feststoff (0.271 mmol, 61 %).



Schmp. 104 °C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.74-7.70 (m, 2H), 7.34-7.30 (m, 2H), 5.57-5.46 (m, 2H), 2.97 (t, *J*=6.3 Hz, 4H), 2.47-2.41 (m, 4H), 2.47-2.41 (m, 4H), 2.43 s, 3H), 1.90-1.81 (m, 4H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 143.1, 134.2, 130.0, 129.4, 127.5, 53.3, 28.2, 22.2, 21.4. IR (KBr) ν = 3005, 2966, 2922, 2857, 1661, 1595, 1490, 1462, 1330, 1156, 1095, 973, 808, 688, 549 cm⁻¹. MS: *m/z* (rel. Intensität) 279 (M⁺, 1), 250 (1), 215 (1), 155 (3), 124 (100), 96 (18), 84 (6), 65 (7), 55 (8), 41(12). C₁₅H₂₁NO₂S (279.40) *ber.*: C, 64.48; H, 7.58; *gef.*: C, 64.48; H, 7.58.

Cyclopent-3-en-1,1-diethyldicarboxylat 94

Nach Vorschrift **C** aus 114 mg 2-Allyl-2-but-2-enyl-malonsäure-diethylester **95** (0.451 mmol) mit 8 mg **84** (0.008 mmol) in 25 ml Dichlormethan: 94 mg farbloses Öl (0.415 mmol, 92 %).



Nach Vorschrift **C** aus 115 mg 2-Allyl-2-but-2-enyl-malonsäure-diethylester **95** (0.451 mmol) mit 8 mg **85** (0.008 mmol) in 20 ml Dichlormethan: 92 mg farbloses Öl (0.406 mmol, 89 %).

Nach Vorschrift **C** aus 110 mg 2,2-Diallylmalonsäure-diethylester **93** (0.459 mmol) mit 9 mg **84** (0.010 mmol) in 20 ml Dichlormethan: 91 mg farbloses Öl (0.428 mmol, 93 %).

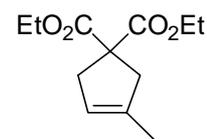
Nach Vorschrift **C** aus 113 mg 2,2-Diallylmalonsäure-diethylester **93** (0.468 mmol) mit 9 mg **85** (0.009 mmol) in 20 ml Dichlormethan: 91 mg farbloses Öl (0.428 mmol, 91 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.62-5.60 (m, 1H), 4.20 (q, *J*=7.1 Hz, 4H), 3.01 (s, 4H), 1.25 (t, *J*=7.1 Hz, 6H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 172.2, 127.7, 61.4, 58.8, 40.8, 14.0. IR (Film) ν = 3063, 2983, 1733, 1625, 1256, 1182, 1072, 697 cm⁻¹. MS: *m/z* (rel. Intensität) 212 (M⁺, 23), 166 (52), 138 (89), 123 (2), 111 (52), 93 (44), 79 (63), 66 (84), 55 (8), 39 (20), 29 (100).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[97]

Diethyl-1-methylcyclopent-3-en-1,1-diethyldicarboxylat 97

Nach Vorschrift C aus 115 mg 2-Allyl-2-(2-methyl-allyl)-malonsäure-diethylester **96** (0.454 mmol) mit 8 mg **84** (0.009 mmol) in 40 ml Dichlormethan: 86 mg farbloses Öl (0.379 mmol, 83 %).



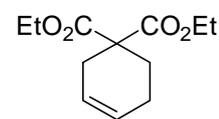
Nach Vorschrift C aus 177 mg 2-Allyl-2-(2-methyl-allyl)-malonsäure-diethylester **96** (0.697 mmol) mit 12 mg **85** (0.012 mmol) in 60 ml Dichlormethan: 119 mg farbloses Öl (0.525 mmol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.20-5.18 (m, 1H), 4.19 (q, $J=7.1$, 4H), 2.98-2.95 (m, 2H), 2.91-2.90 (m, 2H), 1.72-1.70 (m, 3H), 1.25 (t, $J=7.1$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 172.3, 137.4, 121.2, 61.4, 59.3, 44.5, 40.7, 16.0, 14.0. IR (Film) ν = 3050, 2982, 2937, 2860, 1733, 1668, 1446, 1252, 1184, 1072, 861, 781 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 226 (M^+ , 39), 181 (20), 152 (100), 134 (2), 124 (19), 107 (25), 97 (5), 93 (22), 79 (40), 67 (4), 53 (5), 39 (6), 29 (55).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[98]

Cyclohex-3-en-1,1-diethyldicarboxylat 77

Nach Vorschrift A aus 114 mg 2-Allyl-2-but-3-enyl-malonsäure-diethylester **76** (0.448 mmol) mit 7 mg **72-OTf** (0.009 mmol) in 5 ml Toluol: 98 mg farbloses Öl (0.432 mmol, 96 %).



Nach Vorschrift C aus 106 mg 2-Allyl-2-but-3-enyl-malonsäure-diethylester **76** (0.416 mmol) mit 8 mg **84** (0.008 mmol) in 20 ml Dichlormethan: 88 mg farbloses Öl (0.387 mmol, 92 %).

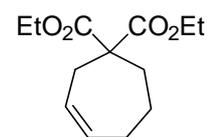
Nach Vorschrift C aus 130 mg 2-Allyl-2-but-3-enyl-malonsäure-diethylester **76** (0.513 mmol) mit 9 mg **85** (0.009 mmol) in 25 ml Dichlormethan: 109 mg farbloses Öl (0.483 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.64 (s, 2H), 4.14 (q, $J=7.2$ Hz, 4H), 2.51-2.50 (m, 2H), 2.11-2.03 (m, 4H), 1.22 (t, $J=7.1$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 171.4, 125.7, 124.4, 54.2, 30.4, 27.4, 22.4, 13.9. IR (Film) ν = 3031, 2981, 2938, 1734, 1657, 1251, 1238, 691, 650 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 226 (M^+ , 44), 181 (22), 152 (100), 134 (6), 123 (38), 107 (9), 97 (3), 79 (89), 67 (5), 47 (13), 29 (31).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[99]

Cyclohept-4-en-1,1-diethyldicarboxylat 101

Nach Vorschrift **C** aus 117 mg 2-Allyl-2-pent-4-enyl-malonsäure-diethylester **100** (0.436 mmol) mit 8 mg **84** (0.008 mmol) in 20 ml Dichlormethan:



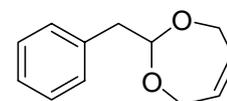
99 mg farbloses Öl (0.410 mmol, 94 %).

Nach Vorschrift **C** aus 129 mg 2-Allyl-2-pent-4-enyl-malonsäure-diethylester **100** (0.479 mmol) mit 9 mg **85** (0.009 mmol) in 25 ml Dichlormethan: 109 mg farbloses Öl (0.451 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.85 (dt, $J=10.6$ Hz, $J=6.1$ Hz, 1H), 5.68 (dt, $J=10.7$ Hz, $J=6.4$ Hz, 1H), 4.17 (q, $J=7.0$ Hz, 4H), 2.67 (d, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.26-2.22 (m, 2H), 2.19-2.13 (m, 2H), 1.68-1.61 (m, 2H), 1.24 (t, $J=7.1$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 171.7, 134.0, 127.1, 61.0, 56.1, 36.6, 32.3, 28.2, 22.7, 14.0. IR (Film) ν = 3029, 2981, 2937, 1732, 1656, 1312, 1238, 1213, 1183, 853, 703 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 240 (M, 8), 195 (16), 173 (100), 166 (57), 138 (12), 127 (28), 121 (14), 99 (7), 93 (60), 79 (14), 67 (6), 55 (6), 41 (9), 29 (31). $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (240.30) *ber.*: C, 64.98; H, 8.39; *gef.*: C, 64.86; H, 8.31.

2-Benzyl-4,7-dihydro-[1,3]-dioxepin 48

Nach Vorschrift **A** aus 273 mg Phenylacetaldehyddiallylacetat **47** (1.25 mmol) mit 52 mg **45**· PF_6 (0.06 mmol) in 13 ml Toluol: 210 mg farbloses Öl (1.10 mmol, 88 %)

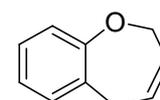


$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.33-7.16 (m, 5H), 5.70 (t, $J=1.8$ Hz, 2H), 4.95 (t, $J=5.6$ Hz, 1H), 4.49-4.36 (m, 2H), 4.19-4.07 (m, 2H), 2.96 (d, $J=5.6$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 136.9, 129.6, 129.5, 128.2, 126.3, 104.6, 65.1, 40.3.

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[100]

2,5-Dihydro-benzo[*b*]oxepin 56

Nach Vorschrift **A** aus 182 mg Allyl-(2-allylphenyl)-ether **55** (1.045 mmol) mit 40 mg **45a**· PF_6 (0.045 mmol) in 5 ml Toluol: 132 mg farbloses Öl (0.903 mmol, 86 %).



Nach Vorschrift **A** aus 136 mg Allyl-(2-allylphenyl)-ether **55** (0.779 mmol) mit 12 mg **72**·OTf (0.016 mmol) in 8 ml Toluol: 100 mg farbloses Öl (0.686 mmol, 88 %).

Nach Vorschrift **C** aus 167 mg Allyl-(2-allylphenyl)-ether **55** (0.960 mmol) mit 10 mg **84** (0.010 mmol) in 50 ml Dichlormethan: 121 mg farbloses Öl (0.830 mmol, 86 %).

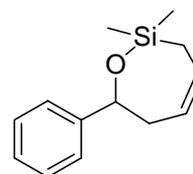
Nach Vorschrift **C** aus 110 mg Allyl-(2-allylphenyl)-ether **55** (0.631 mmol) mit 12 mg **85** (0.012 mmol) in 30 ml Dichlormethan: 92 % (GC).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.19-7.01 (m, 5H), 5.86-5.83 (m, 1H), 5.49-5.43 (m, 1H), 4.58 (dt, $J=5.2$ Hz, $J=2.3$ Hz, 2H), 3.50-3.46 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 158.7, 136.1, 128.8, 127.8, 127.3, 125.7, 124.0, 121.4, 71.2, 31.8. IR (Film) ν = 2931, 2882, 1724, 1602, 1583, 1489, 1455, 1230, 1062, 761 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 146 (M^+ , 100), 131 (59), 127 (32), 115 (34), 103 (10), 91 (25), 89 (13), 77 (17), 72 (4), 63 (17), 51 (22), 39 (23), 27 (7).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[101]

2,2-Dimethyl-7-phenyl-2,3,6,7-tetrahydro-[1,2]-oxasilepin **50**

Nach Vorschrift **A** aus 167 mg Allyl-dimethyl-(1-phenyl-but-3-enyloxy)-silan **49** (0.677 mmol) mit 30 mg **45a**· PF_6 (0.033 mmol) in 50 ml Toluol: 114 mg farbloses Öl (0.522 mmol, 77 %).



Nach Vorschrift **C** aus 106 mg Allyl-dimethyl-(1-phenyl-but-3-enyloxy)-silan **49** (0.430 mmol) mit 8 mg **84** (0.009 mmol) in 25 ml Dichlormethan: 97 % (GC).

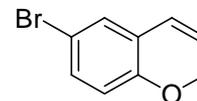
Nach Vorschrift **C** aus 135 mg Allyl-dimethyl-(1-phenyl-but-3-enyloxy)-silan **49** (0.548 mmol) mit 10 mg **85** (0.011 mmol) in 25 ml Dichlormethan: 105 mg farbloses Öl (0.479 mmol, 87 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.38-7.19 (m, 5H), 5.92-5.88 (m, 1H), 5.68-5.65 (m, 1H), 5.0 (dd, $J=9.7$ Hz, $J=1.7$ Hz, 1H), 2.65 (m, 1H), 2.35 (ddd, $J=7.8$ Hz, $J=4.6$ Hz, $J=1.8$ Hz, 1H), 1.83 (ddd, $J=8.3$ Hz, $J=6.6$ Hz, $J=1.6$ Hz, 1H), 1.51 (dd, $J=14.9$ Hz, $J=7.6$ Hz, 1H), 0.20 (d, $J=4.0$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 145.5, 128.8, 128.1, 126.8, 126.5, 125.3, 74.8, 39.8, 18.4, -0.1, -0.21. IR (Film) ν = 3063, 3024, 2959, 1635, 1604, 1493, 1452, 1251, 1092, 1070, 838, 799, 753, 726, 699 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 218 (M^+ , 38), 203 (1), 185 (2), 163 (65), 149 (100), 129 (9), 115 (7), 97 (14), 91 (6), 75 (24), 58 (7), 43 (14), 19 (5).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[86]

6-Bromo-2H-chromen **54**

Nach Vorschrift **A** aus 416 mg Allyl-(2-vinyl-4-bromphenyl)-ether **53** (1.73 mmol) mit 54 mg **45a**· PF_6 (0.06 mmol) in 25 ml Toluol: 341 mg gelbes Öl (1.61 mmol, 93 %).



Nach Vorschrift C aus 188 mg Allyl-(2-vinyl-4-bromphenyl)-ether **53** (0.783 mmol) mit 12 mg **84** (0.013 mmol) in 40 ml Dichlormethan: 94 % (GC).

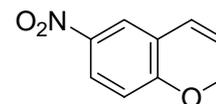
Nach Vorschrift C aus 112 mg Allyl-(2-vinyl-4-bromphenyl)-ether **53** (0.468 mmol) mit 10 mg **85** (0.011 mmol) in 25 ml Dichlormethan: 60 % (GC).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.17 (dd, J = 8.5 Hz, J = 2.4 Hz, 1H), 7.06 (d, J =2.4 Hz, 1H), 6.64 (d, J =8.6 Hz, 1H), 6.34 (dt, J =9.9 Hz, J =1.7 Hz, 1H), 5.80 (dt, J =9.9 Hz, J =3.5 Hz, 1 H), 4.82 (q, J =1.9 Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 153.1, 131.6, 129.0, 124.1, 123.6, 123.2, 117.5, 113.2, 65.6. IR (Film) ν = 3051, 2929, 2847, 1637, 1598, 1480, 1421, 1233, 1195, 873, 817, 682 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 211 ($\text{M}^+\text{+H}$, 100), 210 (62), 131 (18), 103 (16), 87 (1), 77 (18), 65 (5), 51 (22), 39 (3).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[88]

6-Nitro-2H-chromen 105

Nach Vorschrift C aus 95 mg **104** (0.462 mmol) mit 7 mg **84** (0.007 mmol) in 20 ml Dichlormethan: 80 mg gelbes Öl (0.451 mmol, 97 %).



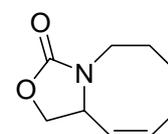
Nach Vorschrift C aus 109 mg **104** (0.531 mmol) mit 9 mg **85** (0.009 mmol) in 20 ml Dichlormethan: 67 mg gelbes Öl (0.378 mmol, 71 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.86 (dd, J =8.9 Hz, J =2.8 Hz, 1H), 7.71 (d, J =2.9 Hz, 1H), 6.68 (d, J =8.9 Hz, 1H), 6.34 (dt, J =10.1 Hz, J =1.9 Hz, 1H), 5.79 (dt, J =10.1, J =3.4 Hz, 1H), 4.89 (dd, J =2.2 Hz, J =2.1 Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 159.6, 125.9, 125.2, 124.0, 123.2, 122.6, 122.0, 115.9, 66.9. IR (KBr) ν = 3093, 3073, 2922, 2859, 1651, 1612, 1577, 1509, 1488, 1457, 1434, 1341, 1242, 1095, 1028, 744 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 177 (M, 89), 176 (100), 160 (6), 147 (3), 130 (57), 118 (4), 103 (18), 91 (5), 7 (34), 63 (6), 51 (20), 39 (6), 27 (3).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[88]

Cycloocteno[3,4-c]oxazolidin-2-on 79

Nach Vorschrift A aus 107 mg **78** (0.547 mmol) mit 42 mg **45a**· PF_6 (0.047 mmol) in 100 ml Toluol: 61 mg gelbes Öl (0.365 mmol, 66 %).



Nach Vorschrift A aus 98 mg **78** (0.500 mmol) mit 44 mg **45a**·OTf (0.050 mmol) in 100 ml Toluol: 47 mg gelbes Öl (0.279 mmol, 55 %).

Nach Vorschrift **A** aus 98 mg **78** (0.500 mmol) mit 39 mg **72**·PF₆ (0.050 mmol) in 100 ml Toluol: 25 mg gelbes Öl (0.152 mmol, 30 %).

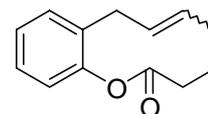
Nach Vorschrift **A** aus 100 mg **78** (0.511 mmol) mit 39 mg **6872OTf** (0.049 mmol) in 100 ml Toluol: 40 mg gelbes Öl (0.241 mmol, 47 %).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.95-5.86 (m, 1H), 5.46-5.27 (m, 1H), 4.51-4.41 (m, 2H), 4.01-3.92 (m, 1H), 3.46-3.32 (m, 2H), 2.44-2.33 (m, 1H), 2.21-2.09 (m, 1H), 2.01-1.78 (m, 1H), 1.74-1.46 (m, 3H). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.6, 134.4, 127.1, 68.1, 53.7, 43.1, 27.1, 25.7, 25.4. IR (Film) ν = 3018, 2931, 1747, 1652, 1422, 1247, 1054, 762 cm⁻¹. MS: *m/z* (rel. Intensität) 167 (M⁺, 100), 152 (68), 138 (32), 122 (20), 108 (24), 94 (35), 86 (8), 80 (55), 67 (48), 58 (3), 55 (41), 41(59), 39 (37), 27 (26).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[102]

Benzo[2,1-*i*]3,4,5,8-tetrahydrooxecin-2-on **113**

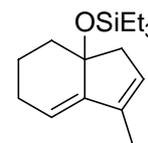
Nach Vorschrift **B** aus 112 mg 2-Allylphenylhex-5-enoat **112** (0.486 mmol) mit 51 mg **84** (0.055 mmol) in 100 ml Dichlormethan. Ausbeute: 56 mg farbloses Öl (0.276 mmol, 56 %), *E:Z*=1:6.4 (GC).



¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.21-7.05 (m, 2H), 6.93-6.90 (m, 1H), 5.25-5.11 (m, 2H), 2.45-2.21 (m, 4H), 2.05-1.18 (m, 4H). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): *E*-Isomer (aufgelöste Signale) δ = 174.1, 149.5, 131.8, 131.5, 131.1, 129.4, 126.9, 125.9, 124.0, 36.2, 34.3, 32.7, 26.6. *Z*-Isomer (aufgelöste Signale) δ = 171.7, 149.8, 132.3, 130.2, 130.0, 127.3, 126.9, 126.1, 123.4, 34.7, 30.2, 25.7, 25.1. IR (KBr) ν = 3062, 3037, 2941, 2923, 1752, 1656, 1491, 1448, 1208, 1171, 1131, 753, 707, 545 cm⁻¹. MS: *m/z* (rel. Intensität) 202 (9, M⁺), 185 (1), 173 (19), 157 (1), 145 (11), 131 (11), 118 (47), 107 (11), 91 (10), 84 (100), 77 (9), 765 (4), 55 (23), 51 (6), 39 (9), 27 (6). C₁₃H₁₄O₂ (202.25) *ber.*: C, 77.20; H, 6.98; *gef.*: C, 77.06; H, 6.87.

Triethyl-(1-methyl-3,4,5,6-tetrahydro-inden-3a-yloxy)-silan **107**

Nach Vorschrift **C** aus 96 mg (1-But-3-enyl-1-prop-1-ynyl-pent-4-enyloxy)-triethylsilan **106** (0.327 mmol) mit 8 mg **84** (0.008 mmol) in 20 ml Dichlormethan: 69 mg farbloses Öl (0.262 mmol, 79 %).

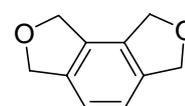


Nach Vorschrift **C** aus 163 mg (1-But-3-enyl-1-prop-1-ynyl-pent-4-enyloxy)-triethylsilan **106** (0.557 mmol) mit 11 mg **85** (0.011 mmol) in 30 ml Dichlormethan: 81 % (GC).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Benzol- d_6): δ = 5.53 (d, $J=5.2$ Hz, 1H), 5.47 (s, 1H), 2.67-2.56 (m, 2H), 2.18-2.07 (m, 4H), 1.84-1.74 (m, 4H), 1.47-1.45 (m, 1H), 1.07 (t, $J=7.9$ Hz, 9H), 0.76 (q, $J=7.9$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Benzol- d_6): δ = 145.7, 128.7, 126.4, 124.3, 83.3, 39.6, 37.5, 30.1, 24.2, 19.3, 7.5, 6.5. IR (Film) ν = 3044, 2953, 2935, 2876, 1611, 1457, 1237, 1078, 1012, 812, 741, 724 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 264 (M^+ , 6), 249 (5), 235 (4), 217 (16), 207 (1), 189 (2), 175 (1), 132 (100), 117 (70), 103 (75), 97 (20), 75 (64), 59 (9), 47 (19). Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[94]

1,3,6,8-Tetrahydro-2,7-dioxa-*as*-indacen 60

Nach Vorschrift A aus 162 mg 1,4-Bisprop-2-inyloxybut-2-in **59** (1.01 mmol) mit 38 mg **45a**· PF_6 (0.04 mmol) in 19 ml Toluol: 78 mg farbloses Öl 0.48 mmol, 47%).

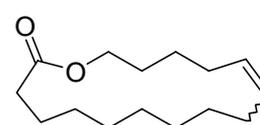


$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.13 (s, 2H), 5.11 (s, 4H), 5.01 (s, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 138.7, 132.3, 119.9, 73.4, 72.2.

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[87]

Oxacyclohexandec-11-en-2-on 6

Nach Vorschrift A aus 36 mg Hex-5-enylundec-10-enoat **5** (0.135 mmol) mit 6 mg **45a**· PF_6 (0.007 mmol) in 120 ml Toluol: 28 mg farbloses Öl (0.118 mmol, 87 %), $E:Z$ = 2.7:1 (GC).



Nach Vorschrift A aus 28 mg Hex-5-enylundec-10-enoat **5** (0.104 mmol) mit 5 mg **72**·OTf (0.006 mmol) in 100 ml Toluol: 21 mg farbloses Öl (0.086 mmol, 83 %), $E:Z$ = 2.6:1 (GC).

Nach Vorschrift B aus 13 mg Hex-5-enylundec-10-enoat **5** (0.050 mmol) mit 2 mg **84** (0.003 mmol) in 50 ml Dichlormethan: 89 % (GC), $E:Z$ = 3.2:1 (GC).

Nach Vorschrift C aus 52 mg Hex-5-enylundec-10-enoat **5** (0.198 mmol) mit 5 mg **84** (0.004 mmol) in 100 ml Dichlormethan: 35 mg farbloses Öl (0.149 mmol, 75 %), $E:Z$ = 3.5:1 (GC).

Nach Vorschrift C aus 163 mg Hex-5-enylundec-10-enoat **5** (0.620 mmol) mit 11 mg **85** (0.011 mmol) in 200 ml Dichlormethan: 101 mg farbloses Öl (0.432 mmol, 69 %), $E:Z$ = 3.3:1 (GC).

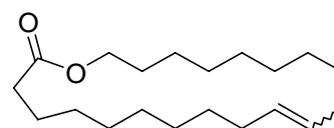
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.43-5.28 (m, 2H), 4.17-4.10 (m, 2H), 2.36-2.30 (m, 2H), 2.08-2.00 (m, 4H), 1.69-1.56 (m, 4H), 1.47-1.21 (m, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):

E-Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 173.9, 131.8, 130.3, 63.9, 34.7, 32.0, 32.0, 28.3, 28.3, 28.2, 28.0, 27.2, 26.5, 25.4, 25.2$. *Z*-Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 173.9, 130.1, 129.6, 64.1, 33.9, 29.1, 28.4, 28.3, 28.1, 27.9, 27.6, 27.1, 26.6, 26.4, 25.2$. IR (Film) $\nu = 2928, 2855, 1736, 1461, 1441, 1252, 1234, 1168, 969 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 238 (M, 22), 220 (5), 210 (13), 182 (4), 168 (4), 150 (8), 136 (6), 123 (10), 109 (17), 96 (50), 82 (100), 67 (61), 55 (40), 41 (50), 29 (15).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[34]

Oxacycloheneicos-11-en-2-on **115**

Nach Vorschrift **B** aus 72 mg Undec-10-enylundec-10-enoat **114** (0.215 mmol) mit 4 mg **84** (0.005 mmol) in 150 ml Dichlormethan: 63 mg farbloses Öl (0.203 mmol, 94 %), *E:Z* = 2.4:1 (GC).



Nach Vorschrift **C** aus 68 mg Undec-10-enylundec-10-enoat **114** (0.201 mmol) mit 11 mg **84** (0.012 mmol) in 200 ml Dichlormethan: 52 mg farbloses Öl (0.170 mmol, 83 %), *E:Z* = 2.4:1 (GC).

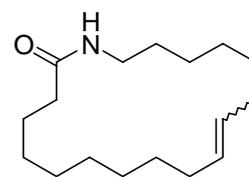
Nach Vorschrift **C** aus 94 mg Undec-10-enylundec-10-enoat **114** (0.2808 mmol) mit 6 mg **85** (0.006 mmol) in 150 ml Dichlormethan: 76 mg farbloses Öl (0.246 mmol, 87 %), *E:Z* = 2.3:1 (GC).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.37\text{-}5.30$ (m, 2H), 4.13-4.03 (m, 2H), 2.33-2.26 (m, 2H), 2.07-1.96 (m, 4H), 1.69-1.57 (m, 4H), 1.69-1.57 (m, 4H), 1.43-1.27 (22H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): *E*-Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 173.9, 130.9, 130.6, 63.9, 34.5, 31.9, 31.7, 29.4, 29.2, 29.1, 29.1, 29.0, 28.7, 28.5, 28.4, 28.3, 27.9, 27.6, 25.8, 25.1$. *Z*-Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 174.0, 130.1, 130.0, 64.2, 35.8, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.1, 28.9, 28.8, 28.7, 28.6, 28.6, 26.6, 26.5, 26.1, 25.9, 25.0$. IR (Film) $\nu = 3452, 3001, 2927, 2854, 1737, 1462, 1252, 1236, 969 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 308 (28, M^+), 290 (10), 266 (1), 252 (2), 224 (2), 210 (2), 196 (2), 182 (2), 168 (2), 152 (4), 138 (11), 124 (19), 109 (25), 96 (75), 82 (100), 67 (59), 55 (67), 41 (48).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[34]

Azacyclooctadec-11-en-2-on 62

Nach Vorschrift C aus 36 mg **61** (0.122 mmol) mit 4 mg **84** (0.004 mmol) in 60 ml Dichlormethan: 27 mg farbloser Feststoff (0.101 mmol, 82 %), *E:Z* = 2.2:1 (GC).



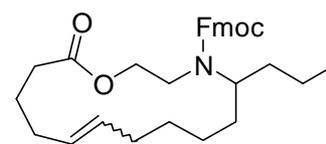
Nach Vorschrift C aus 79 mg **61** (0.269 mmol) mit 6 mg **85** (0.005 mmol) in 150 ml Dichlormethan: 61 mg farbloser Feststoff (0.229 mmol, 85 %), *E:Z* = 2.1:1 (GC).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.76 (br s, 1H), 5.40-5.36 (m, 1H), 3.30-3.22 (m, 2H), 2.21-2.15 (m, 2H), 2.08-1.95 (m, 4H), 1.65-1.56 (m, 2H), 1.55-1.42 (m, 2H), 1.39-1.14 (m, 16H). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): *E*-Isomer (aufgelöste Signale) δ = 173.1, 130.8, 130.6, 38.9, 36.7, 31.7, 31.5, 29.5, 29.3, 29.0, 28.5, 28.4, 28.0, 27.4, 27.2, 26.3, 26.0. *Z*-Isomer (aufgelöste Signale) δ = 173.0, 129.9, 129.8, 38.7, 36.9, 29.7, 29.3, 29.1, 29.1, 29.1, 29.0, 28.3, 27.5, 26.7, 26.2, 26.1, 25.8. IR (KBr) ν = 3296, 3680, 2923, 2852, 1640, 1551, 1460, 1429, 1366, 1268, 965, 723 cm⁻¹. MS: *m/z* (rel. Intensität) 265 (100, M⁺), 250 (3), 236 (8), 222 (13), 208 (8), 194 (6), 182 (8), 168 (9), 154 (9), 140 (11), 126 (11), 114 (13), 100 (26), 81 (26), 67 (33), 55 (50), 41 (56), 30 (49).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[34]

***N*-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-5-propyl-1-oxa-4-aza-cyclopentadec-10-en-15-on 64**

Nach Vorschrift A aus 140 mg *N*-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-2-(1-propyl-hept-6-enylamino)-ethylhex-5-enoat **63** (0.28 mmol) mit 12 mg **45a**·PF₆ (0.014 mmol) in 100 ml Toluol. Ausbeute: 103 mg farbloses Öl (0.223 mmol, 79 %), *E:Z* = 2.2:1 (HPLC).



Nach Vorschrift C aus 129 mg *N*-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-2-(1-propyl-hept-6-enylamino)-ethylhex-5-enoat **63** (0.248 mmol) mit 13 mg **84** (0.014 mmol) in 150 ml Dichlormethan. Ausbeute: 100 mg farbloses Öl (0.203 mmol, 82 %), *E:Z* = 2.4:1 (HPLC).

Nach Vorschrift C aus 149 mg *N*-(9-Fluorenylmethoxycarbonyl)-2-(1-propyl-hept-6-enylamino)-ethylhex-5-enoat **63** (0.289 mmol) mit 15 mg **85** (0.015 mmol) in 150 ml Dichlormethan. Ausbeute: 116 mg farbloses Öl (0.236 mmol, 81 %), *E:Z* = 2.5:1 (HPLC).

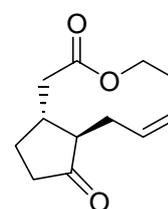
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.75 (t, *J*=6.4, 2H), 7.60-7.57 (m, 2H), 7.41-7.26 (m, 4H), 5.36-5.18 (m, 2H), 4.72-4.47 (m, 2H), 4.24-2.90 (m, 6H), 2.29-2.19 (m, 2H), 2.08-0.67 (m, 19H). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 173.5, 144.2, 144.1, 144.0, 141.5, 141.3, 133.0,

132.7, 131.7, 129.4, 129.3, 129.1, 129.0, 127.5, 127.5, 126.9, 129.1, 129.0, 127.5, 127.5, 126.9, 124.7, 124.3, 119.9, 119.8, 66.2, 66.0, 64.5, 64.0, 63.8, 63.6, 63.5, 47.6, 47.2, 35.5, 35.4, 35.2, 35.2, 33.7, 33.0, 31.8, 31.6, 31.1, 29.9, 29.4, 28.9, 26.7, 25.6, 25.1, 23.2, 21.9, 19.7, 19.7, 14.0, 13.8. IR (Film) $\nu = 3066, 3041, 2954, 2929, 2857, 1736, 1695, 1608, 1582, 1540, 1451, 1268, 1158, 758, 740, 571 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 489 (M, 0.3), 446 (0.2), 402 (0.4). 294 (0.1), 250 (0.5), 224 (2.2), 207 (0.1), 178 (100), 116 (0.5), 41 (1.8).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[34]

(±)-(8aR*,11aR*)-1,4,5,8,8a,10,11,11a-Octahydrocyclopent[d]oxecin-2,9-dion **117**

Nach Vorschrift **C** aus 40 mg *trans*-But-3-enyl-3-oxo-2-(2-propenyl)-cyclopentenylethanoat **116** (0.170 mmol) mit 16 mg **84** (0.017 mmol) in 170 ml Dichlormethan. Ausbeute: 46 % (GC), *E:Z* = 1:1.9 (GC).



Nach Vorschrift **B** aus 20 mg *trans*-But-3-enyl-3-oxo-2-(2-propenyl)-cyclopentenylethanoat **116** (0.085 mmol) mit 7 mg **84** (0.008 mmol) in 90 ml Dichlormethan. Ausbeute: 15 mg farbloses Öl (0.073 mmol, 86 %), *E:Z* = 1:1.3 (GC).

Nach Vorschrift **A** aus 23 mg *trans*-But-3-enyl-3-oxo-2-(2-propenyl)-cyclopentenylethanoat **116** (0.097 mmol) mit 9 mg **84** (0.010 mmol) in 100 ml Toluol. Ausbeute: 10 mg farbloses Öl (0.050 mmol, 51 %), *E:Z* = 1:1.2 (GC).

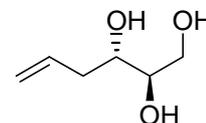
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 5.55\text{-}5.23$ (m, 4 H, *E, Z*), 4.81 (dt, $J=10.7 \text{ Hz}$, $J=5.4 \text{ Hz}$, 1H, *E*), 4.65 (dt, $J=10.6 \text{ Hz}$, $J=4.7 \text{ Hz}$, 1 H, *Z*), 3.90-3.75 (m, 2H, *E, Z*), 2.85 (d, $J=10.2 \text{ Hz}$, 1 H, *E*) 2.76 (dd, $J=14.1$, $J=2.8 \text{ Hz}$, 1H, *Z*), 2.75-2.64 (m, 1H, *Z*), 2.59 (d, $J=13.6$, 1H, *E*), 2.55-2.04 (m, 14H, *E, Z*), 1.95-1.42 (m, 6H, *E, Z*). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) *E*-Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 217.8, 173.9, 133.8, 127.9, 62.8, 57.4, 41.9, 41.1, 37.2, 34.0, 32.8, 29.0$. *Z*-Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 218.3, 172.0, 131.1, 126.0, 62.2, 55.9, 41.3, 39.0, 37.3, 27.8, 25.6, 24.8$. IR (Film) $\nu = 3446, 3419, 3006, 2963, 2919, 2874, 1736, 1720, 1663, 1454, 1287, 1227, 982, 736 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 208 (M⁺, 100), 190 (28), 178 (13), 163 (13), 149 (50), 134 (51), 122 (37), 107 (29), 92 (48), 79 (71), 67 (75), 55 (73), 41 (77).

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[56]

4.7 Formale Totalsynthese von Asicidiatrienolide A

(2R),(3S)-Hex-5-en-1,2,3-triol 141

Eine Suspension von 2.07 g Natriumamid (53 mmol) und 9.46 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (27 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Heizbad wird entfernt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert und unter Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Suspension von 1.77 g 2-Desoxyribose (13 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 9 h auf Raumtemperatur erwärmt, danach wird weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 5 ml Ethanol versetzt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands an Kieselgel mit Ethanol:Dichlormethan = 1:4 als Eluens liefert das gewünschte Produkt als farblose Kristalle: 1.54 g (12 mmol, 88 %).

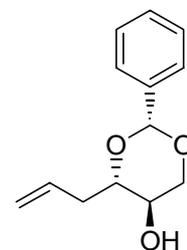


Schmp.: $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = 9.1^{\circ}$ ($c = 1.1$, H_2O). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD): $\delta = 5.82$ (tdd, $J=17.2\text{ Hz}$, $J=10.2\text{ Hz}$, $J=7.0\text{ Hz}$, 1H), 5.12-4.91 (m, 2H), 3.64 (dd, $J=11.3\text{ Hz}$, $J=3.7\text{ Hz}$, 1H), 3.50-3.42 (m, 2H), 3.40-3.33 (m, 1H), 2.40-2.31 (m, 1H), 2.16-2.04 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD): $\delta = 136.9$, 117.6, 76.1, 73.4, 64.9, 39.1. IR (Film) $\nu = 3313$, 3231, 2901, 1643, 1464, 1066, 1030, 982, 915, 870 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 101 (3), 91 (55), 83 (13), 71 (67), 70 (43), 61 (100), 60 (13), 55 (25), 45 (41), 44 (89), 43 (83), 42 (19), 41 (42), 39 (26), 31 (35), 29 (26), 27 (24). HRMS ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3+\text{H}$) *ber.*: 133.086469 *gef.*: 133.086172.

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[103]

(2R,4S,5R)-4-Allyl-2-phenyl-[1,3]dioxan-5-ol 144a

Eine Lösung von 97 mg (2R)-, (3S)-Hex-5-en-1,2,3-triol **141** (0.733 mmol), 150 μl Benzaldehyddimethylacetal **143** (152 mg, 0.999 mmol) und 34 mg Camphersulfonsäure (0.146 mmol) in 10 ml Dichlormethan wird 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Triethylamin neutralisiert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:4 als Eluens liefert das gewünschte Produkt als farblosen Feststoff: 125 mg (0.567 mmol, 77 %).

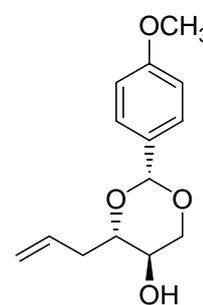


Schmp.: 93°C . $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -20.6^{\circ}$ ($c = 1.3$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.48$ -7.44 (m, 2H), 7.38-7.35 (m, 3H), 5.99 (tdd, $J=17.1\text{ Hz}$, $J=10.2\text{ Hz}$, $J=7.0\text{ Hz}$, 1H), 5.47 (s, 1H),

5.19 (ddd, $J=17.1$ Hz, $J=3.5$ Hz, $J=1.6$ Hz, 1H), 5.14-5.09 (dm, $J=10.2$ Hz, 1H), 4.26-4.21 (m, 1H), 3.67-3.52 (m, 4H), 2.70-2.60 (m, 1H), 2.48-2.38 (m, 1H). ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 138.2, 134.5, 128.8, 128.2, 126.2, 117.1, 100.9, 81.2, 71.1, 65.6, 36.5. IR (KBr) $\nu = 3448$, 3074, 2975, 2928, 2902, 2864, 1644, 1456, 1408, 1230, 1111, 1069, 1026, 953, 918, 872, 756, 701 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 220 (M^+ , 11), 179 (23), 150 (4), 107 (100), 105 (23), 91 (6), 79 (29), 77 (17), 51 (5), 43 (6). $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (220.26) *ber.*: C, 70.89; H, 7.32; *gef.*: C, 70.68; H, 7.40.

(2R,4S,5R)-4-Allyl-2-(4-methoxyphenyl)-[1,3]dioxan-5-ol **144b**

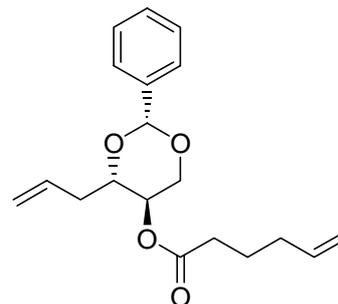
Eine Lösung von 1.13 g (2R,3S)-Hex-5-en-1,2,3-triol **141** (8.55 mmol), 2.91 ml Anisaldehyddimethylacetal **147** (3.12 g, 17.1 mmol) und 0.20 g Camphersulfonsäure (0.86 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Triethylamin neutralisiert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:4 als Eluens liefert das gewünschte Produkt als farblosen Feststoff: 2.07 g (8.29 mmol, 96 %).



Schmp.: 97 °C. $[\alpha]_{20}^{\text{D}} = -24.8^\circ$ ($c = 1.1$, CHCl_3). ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.37$ (dd, $J=6.7$ Hz, $J=1.7$ Hz, 2H), 6.87 (dd, $J=6.7$ Hz, $J=2.1$ Hz, 2H), 5.98 (tdd, $J=17.1$ Hz, $J=10.2$ Hz, $J=6.9$ Hz, 1H), 5.42 (s, 1H), 5.18 (dd, $J=3.5$ Hz, $J=1.6$ Hz, 1H), 5.14-5.09 (m, 1H), 4.23-4.18 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.63-3.50 (m, 3H), 2.69-2.59 (m, 1H), 2.47-2.35 (m, 1H). ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 160.1$, 134.6, 130.6, 127.5, 117.1, 113.5, 100.9, 81.2, 71.1, 65.5, 55.3, 36.4. IR (Film) $\nu = 3415$, 3078, 3002, 2935, 2909, 1642, 1614, 1518, 1251, 1173, 1081, 1034, 832, 563 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 250 (M, 25), 249 (18), 209 (17), 179 (15), 137 (88), 136 (42), 135 (100), 121 (23), 109 (17), 108 (16), 77 (21), 43 (11), 41 (13). $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (250.29) *ber.*: C, 67.18; H, 7.25; *gef.*: C, 67.24; H, 7.34.

(2R,4S,5R)-4-Allyl-2-phenyl[1,3]dioxan-5-ylhex-5-enoat 146a

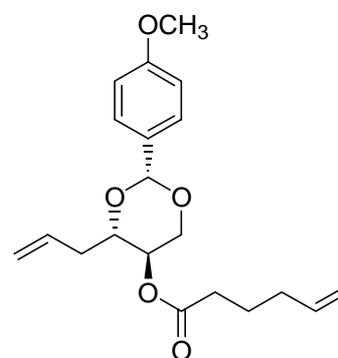
Zu einer Lösung von 210 mg 5-Hexensäure (1.84 mmol), 288 μ l Diisopropylcarbodiimid (232 mg, 1.84 mmol) und 18 mg 4-Dimethylaminopyridin (0.15 mmol) in 15 ml Dichlormethan wird unter Rühren eine Lösung von 338 mg Alkohol **144a** (1.53 mmol) in 25 ml Dichlormethan getropft. Nach 19 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:10 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 397 mg (1.25 mmol, 81 %).



$[\alpha]_{20}^D = -25.1^\circ$ ($c = 1.3$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.52\text{-}7.47$ (m, 2H), 7.41-7.37 (m, 3H), 6.03-5.77 (m, 2H), 5.53 (s, 1H), 5.19-5.02 (m, 4H), 4.81 (tdd, $J=9.8$ Hz, $J=5.3$ Hz, $J=1.5$ Hz), 4.37 (ddd, $J=10.6$ Hz, $J=5.3$ Hz, $J=1.3$ Hz, 1H), 3.91-3.84 (m, 1H), 3.63 (dt, $J=10.6$ Hz, $J=10.1$ Hz, $J=0.9$ Hz, 1H), 2.56-2.47 (m, 1H), 2.43-2.34 (m, 3H), 2.14 (dq, $J=7.2$ Hz, $J=0.9$ Hz, 2H), 1.75 (dquin, $J=7.2$, $J=0.9$, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 172.3$, 137.9, 137.8, 133.8, 129.0, 128.2, 126.3, 117.3, 115.3, 101.2, 78.7, 68.1, 66.2, 36.4, 33.4, 33.1, 24.0. IR (Film) $\nu = 3075$, 2978, 2935, 2860, 1743, 1642, 1455, 1375, 1163, 1114, 1028, 916, 751, 698 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 316 (M, 6), 275 (11), 169 (69), 127 (12), 107 (10), 105 (29), 97 (100), 91 (12), 80 (11), 79 (15), 77 (12), 69 (54), 55 (28), 41 (62). $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (316.39) *ber.*: C, 72.13; H, 7.65; *gef.*: C, 72.04; H, 7.73.

(2R,4S,5R)-4-Allyl-2-(4-methoxyphenyl)[1,3]dioxan-5-ylhex-5-enoat 146b

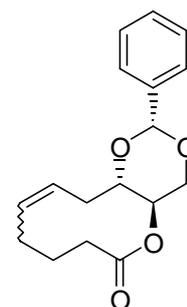
Zu einer Lösung von 1.42 g 5-Hexensäure (12.4 mmol), 1.07 ml Diisopropylcarbodiimid (0.86 g, 6.8 mmol) und 0.02 g 4-Dimethylaminopyridin (0.2 mmol) in 50 ml Dichlormethan wird unter Rühren eine Lösung von 1.55 g (4S,5R)-4-Allyl-2-(4-methoxyphenyl)-[1,3]dioxan-5-ol **144b** (6.2 mmol) in 100 ml Dichlormethan getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:10 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 1.62 g (4.7 mmol, 75 %).



$[\alpha]_{20}^D = -27.9^\circ$ ($c = 1.2$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.41$ (dd, $J=6.7$ Hz, $J=2.0$ Hz, 2H), 6.90 (dd, $J=6.7$ Hz, $J=2.0$ Hz, 2H), 5.94 (tdd, $J=17.2$ Hz, $J=10.2$ Hz, $J=6.9$ Hz, 1H), 5.83 (tdd, $J=16.9$ Hz, $J=10.3$ Hz, $J=6.6$ Hz, 1H), 5.47 (s, 1H), 5.17-5.00 (m, 4H), 4.79 (dt, $J=10.0$ Hz, $J=5.3$ Hz, 1H), 4.33 (dd, $J=10.6$ Hz, $J=5.3$ Hz, 1H), 3.85 (ddd, $J=9.6$ Hz, $J=7.4$ Hz, $J=3.7$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.60 (t, $J=10.3$ Hz, 1H), 2.54-2.45 (m, 1H), 2.41-2.30 (m, 3H), 2.16-2.08 (m, 2H), 1.79-1.69 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 172.3, 160.2, 137.8, 133.8, 130.3, 127.5, 117.1, 115.2, 113.5, 101.1, 78.6, 68.0, 66.2, 55.3, 36.3, 33.3, 33.0, 24.0. IR (Film) $\nu = 3077$, 2936, 2858, 1742, 1641, 1616, 1518, 1250, 1170, 1035, 995, 917, 828 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 346 (M, 17), 303 (10), 169 (28), 137 (30), 136 (24), 135 (100), 127 (13), 121 (12), 97 (26), 80 (29), 79 (10), 69 (36), 55 (29), 41 (47). $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (346.42) *ber.*: C, 69.34; H, 7.56; *gef.*: C, 69.48; H, 7.63.

(2R,4aR,12aS)-2-Phenyl-4a,7,8,9,12,12a-hexahydrooxecino[10,9-e]1,3-dioxin-6-on 148a

Eine Lösung von (4*S*,5*R*)-4-Allyl-2-phenyl[1,3]dioxan-5-ylhex-5-enoat **146a** und dem angegebenen Katalysator in Dichlormethan wird bei 40 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:10 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird in Form farbloser Kristalle erhalten.



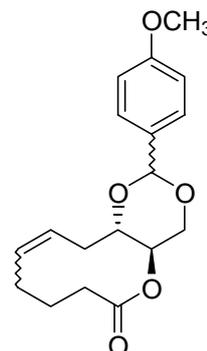
Unter Verwendung von 36 mg **84** (0.039 mmol) aus 63 mg **146a** (0.199 mmol): 39 mg (0.135 mmol, 67 %) *E:Z* = 8:1 (GC).

Unter Verwendung von 76 mg **12** (0.082 mmol) aus 128 mg **146a** (0.404 mmol): 84 mg (0.291 mmol, 72 %), *E:Z* = 8:1 (GC).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) *E*-Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 7.49$ -7.46 (m, 2H), 7.39-7.36 (m, 3H), 5.56 ($J=14.8$, $J=11.2$, $J=3.3$, $J=1.2$, 1H), 5.51 (s, 1H), 5.36 ($J=14.8$, $J=10.5$, $J=3.9$, $J=1.9$, 1H), 5.04 (ddd, $J=10.5$, $J=9.4$, $J=5.5$, 1H), 4.15 (dd, $J=10.5$, $J=5.5$), 3.82 (ddd, $J=11.1$, $J=9.4$, $J=3.7$, 1H), 3.67 (t, $J=10.5$, 1H), 2.60 (dquin, $J=12.9$, $J=3.7$), 2.36-2.28 (m, 3H), 2.04 (mz, 1H), 1.98-1.86 (m, 2H), 1.78-1.73 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): *E*-Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 175.2$, 138.2, 130.8, 129.3, 128.6, 128.5, 126.6, 101.7, 77.8, 68.6, 67.5, 39.0, 34.6, 34.1, 25.5. IR (KBr) $\nu = 3030$, 2967, 2927, 1730, 1640, 1449, 1365, 1202, 1117, 752, 697 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität): 288 (M, 8), 182 (33), 139 (46), 127 (100), 114 (10), 105 (17), 95 (16), 93 (11), 91 (16), 83 (12), 79 (14), 77 (17), 67 (21), 55 (44), 41 (20). $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (288.34) *ber.*: C, 70.81; H, 6.99; *gef.*: C, 71.06; H, 7.04.

(2R,4aR,12aS)-2-(4-Methoxyphenyl)-4a,7,8,9,12,12a-hexahydrooxecino[10,9-e]1,3-dioxin-6-on 148b

Eine Lösung von (4*S*,5*R*)-4-Allyl-2-(4-methoxyphenyl)[1,3]dioxan-5-ylhex-5-enoat **146b** und dem angegebenen Katalysator wird in Dichlormethan bzw. Toluol bei 40 °C bzw. 80 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:10 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird in Form farbloser Kristalle erhalten.



Unter Verwendung von 48 mg **84** (0.052 mmol) aus 91 mg **146b** (0.262 mmol) in 130 ml Dichlormethan: 56 mg (0.176 mmol, 67 %), *E:Z* = 8:1 (GC).

Unter Verwendung von 51 mg **84** (0.058 mmol) aus 101 mg **146b** (0.292 mmol) in 150 ml Toluol: 27 mg (0.084 mmol, 29 %), *E:Z* = 6:1 (GC).

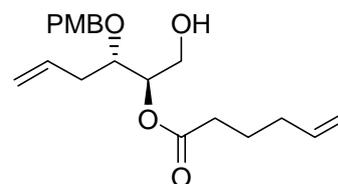
Unter Verwendung von 58 mg **12** (0.062 mmol) aus 115 mg **146b** (0.332 mmol) in 170 ml Toluol: 41 mg (0.128 mmol, 38 %) *E:Z* = 7:1 (GC).

Unter Verwendung von 54 mg **12** (0.058 mmol) aus 110 mg **146b** (0.317 mmol) in 160 ml Dichlormethan: 53 mg (0.166 mmol, 52%), *E:Z* = 6:1 (GC).

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): *E*-Isomer (aufgelöste Signale) δ = 7.32-7.27 (m, 2H), 6.80-6.77 (m, 2H), 5.45-5.39 (m 1H), 5.35 (s, 1H), 5.29-5.24 (m, 1H), 4.92 (ddt, *J*=14.3 Hz, *J*=5.6 Hz, *J*=1.0 Hz, 1H), 4.02 (dd, *J*=10.7 Hz, *J*=5.5 Hz, 1H), 3.73-3.65 (m, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.54 (t, *J*=10.6 Hz, 1H), 2.50-2.46 (m, 1H), 2.26-2.12 (m, 3H), 1.97-1.65 (m, 4H). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): *E*-Isomer (aufgelöste Signale) δ = 174.9, 160.2, 130.4, 128.3, 127.5, 113.5, 101.3, 77.3, 68.2, 67.2, 55.3, 38.7, 34.3, 33.7, 25.2. IR (Film) ν = 3061, 2929, 2863, 1729, 1614, 1516, 1241, 1113, 1085, 1022, 973, 842, 816 cm⁻¹. MS: *m/z* (rel. Intensität) 318 (M, 43), 182 (14), 139 (15), 137 (27), 136 (22), 135 (37), 127 (100), 121 (12), 114 (12), 84 (13), 77 (10), 67 (13), 55 (30), 41 (12). C₁₈H₂₂O₅ (318.36) *ber.*: C, 67.91; H, 6.97; *gef.*: C, 67.82; H, 7.02.

(1R,2S)-1-Hydroxymethyl-2-(4-methoxybenzyloxy)-pent-4-enylhex-5-enoat 149a

Zu einer Suspension von 351 mg **146b** (1.01 mmol), 409 mg Natriumcyanoborhydrid (6.51 mmol) und 359 mg Molekularsieb 3 Å in 15 ml Acetonitril wird bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von 824 µl Chlortrimethylsilan (706 mg, 6.50 mmol) in 10 ml Acetonitril getropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und sechs

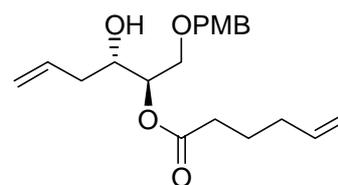


Tage gerührt. Anschließend wird filtriert, und das Filtrat wird mit eiskalter gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung 10 min gerührt. Die Reaktionsmischung wird dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:4 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 213 mg (0.61 mmol, 60 %).

$[\alpha]_{20}^D = -37.9^\circ \text{C}$ ($c = 1.0$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.28\text{--}7.24$ (m, 2H), 6.90–6.86 (m, 2H), 5.86 (ddt, $J=17.2$ Hz, $J=10.0$ Hz, $J=7.0$ Hz, 1H), 5.81 (ddt, $J=17.2$ Hz, $J=10.4$ Hz, $J=6.6$ Hz, 1H), 5.12 (ddt, $J=17.2$ Hz, $J=2.0$ Hz, $J=1.4$ Hz, 1H), 5.10 (ddt, $J=10.2$ Hz, $J=2.0$ Hz, $J=1.6$ Hz, 1H), 5.04 (ddt, $J=17.2$ Hz, $J=2.0$ Hz, $J=1.6$ Hz, 1H), 4.91 (dt, $J=5.0$ Hz, $J=4.0$ Hz, 1H), 4.54 (d, $J=11.0$ Hz, 1H), 4.52 (d, $J=11.0$ Hz, 1H), 3.72 (dt, $J=11.1$ Hz, $J=5.9$ Hz, 1H), 2.40–2.30 (m, 4H), 2.14–2.08 (m, 2H), 1.77–1.68 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.5$, 159.8, 138.0, 134.6, 130.6, 129.9, 117.7, 115.4, 114.0, 78.9, 75.4, 72.9, 62.1, 55.6, 35.8, 34.0, 33.4, 24.5. IR (Film) $\nu = 3462$, 2935, 1736, 1641, 1613, 1514, 1461, 1441, 1302, 1249, 1174, 1094, 1036, 915, 822 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 348 (M, 1), 191 (4), 157 (2), 122 (12), 121 (100), 97 (4), 69 (5), 41 (7). $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ (348.43) *ber.*: C, 68.94; H, 8.10; *gef.*: C, 69.13; H, 8.06.

(1R,2S)-1-(4-methoxybenzyloxymethyl)-2-hydroxy-pent-4-enylhex-5-enoat **149b**

Zu einer Suspension von 166 mg **146b** (0.479 mmol), 301 mg Natriumcyanoborhydrid (4.792 mmol) und 172 mg Molekularsieb 3 Å in 8 ml THF wird bei 0 °C unter Rühren eine 0.8 M Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether getropft, bis keine



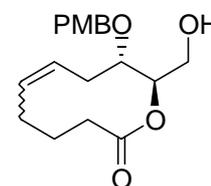
Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und dreimal mit je 20 ml MTBE extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:4 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 109 mg (0.312 mmol, 65 %).

$[\alpha]_{20}^D = -20.6^\circ$ ($c = 0.9$, CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.25\text{--}7.21$ (m, 2H), 6.93–6.85 (m, 2H), 5.90–5.70 (m, 2H), 5.14–4.92 (m, 5H), 4.50 (d, $J=11.7$ Hz, 1H), 4.44 (d, $J=11.7$

Hz, 1H), 3.93-3.85 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.73 (dd, $J=5.0$ Hz, $J=10.8$ Hz, 1H), 3.64 (dd, $J=3.9$ Hz, $J=10.8$ Hz, 1H), 2.54 (br s, 1H), 2.38-2.22 (m, 1H), 2.32-2.15 (m, 3H), 2.13-2.04 (m, 2H), 1.78-1.66 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.1, 159.4, 137.9, 134.2, 130.3, 129.6, 117.4, 115.1, 113.7, 78.1, 75.0, 72.1, 61.7, 55.2, 35.5, 33.6, 33.0, 24.1$. IR (Film) $\nu = 3469, 3076, 3000, 2935, 2865, 1734, 1641, 1612, 1514, 1457, 1441, 1249, 1173, 1101, 1036, 995, 916, 821$ cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 348 (M, 1), 251 (1), 234 (1), 216 (1), 191 (3), 164 (2), 137 (33), 121 (100), 97 (5), 80 (5), 69 (7), 55 (85), 41 (8). $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ (348.43) *ber.*: C, 68.94; H, 8.10; *gef.*: C, 69.10; H, 8.18.

(9S,10R)-10-Hydroxy-9-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on 150a

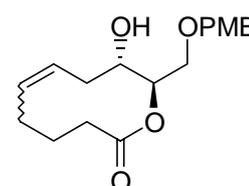
Eine Lösung von 50 mg **149a** (0.143 mmol) und 26 mg **84** (0.028 mmol) in 100 ml Dichlormethan wird 26 h bei 40 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:2 als Eluens: 20 mg farbloses Öl (0.062 mmol, 43%), $E:Z = 5:1$ (GC).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): E -Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 7.28-7.23$ (m, 2H), 6.91-6.86 (m, 2H), 5.44 (dddd, $J=15.2$ Hz, $J=11.2$ Hz, $J=3.1$ Hz, $J=1.0$ Hz, 1H), 5.23 (dddd, $J=15.3$ Hz, $J=10.3$ Hz, $J=3.8$ Hz, $J=1.9$ Hz, 1H), 4.92 (dt, $J=9.5$ Hz, $J=4.1$ Hz, 1H), 4.60 (d, $J=11.1$ Hz, 1H), 4.41 (d, $J=11.0$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.71 (br s, 2H), 3.60 (ddd, $J=11.0$ Hz, $J=9.6$ Hz, $J=3.7$ Hz, 1H), 2.80-2.74 (m, 1H), 2.35-2.25 (m, 2H), 2.13-1.97 (m, 2H), 1.93-1.68 (m, 5H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): E -Isomer (aufgelöste Signale) $\delta 175.0, 159.5, 130.1, 129.6, 129.2, 113.8, 75.7, 75.0, 71.2, 63.0, 55.3, 37.3, 34.5, 33.7, 24.7$. IR (Film) $\nu = 3525, 2960, 2931, 1718, 1611, 1511, 1246, 1218, 1072, 1034, 831, 815$ cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 320 (M^+ , 2), 184 (1), 166 (4), 137 (4), 121 (100), 106 (1), 91 (2), 77 (4), 67 (2), 55 (3), 41 (3). $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (320.38) *ber.*: C, 67.48; H, 7.55; *gef.*: C, 67.57; H, 7.49.

(9S,10R)-9-Hydroxy-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on 150b

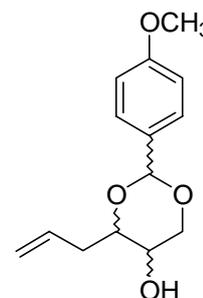
Eine Lösung von 37 mg **149b** (0.106 mmol) und 19 mg **84** (0.021 mmol) in 100 ml Dichlormethan wird 48 h bei 40 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:2 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 21 mg (0.066 mmol, 61 %), $E:Z = 4:1$ (GC).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): *E*-Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 7.24\text{-}7.21$ (m, 2H), 6.92-6.84 (m, 2H), 5.51-5.41 (m, 1H), 5.39-5.18 (m, 1H), 4.97 (dt, $J=9.4$ Hz, $J=4.3$ Hz, 1H), 4.54 (d, $J=11.7$ Hz, 1H), 4.41 (d, $J=11.7$ Hz, 1H), 3.92-3.79 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.72 (dd, $J=10.6$ Hz, $J=4.0$ Hz, 1H), 3.54 (dd, $J=10.5$ Hz, $J=4.4$ Hz, 1H), 2.58-2.46 (m, 1H), 2.37-2.23 (m, 2H), 2.19-2.05 (m, 1H), 1.89-1.66 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): *E*-Isomer (aufgelöste Signale) $\delta = 175.1, 159.4, 129.5, 129.3, 129.0, 113.9, 113.9, 74.9, 73.1, 70.1, 69.1, 55.3, 40.8, 34.5, 33.6, 24.9$. IR (Film) $\nu = 3455, 3059, 2929, 2857, 1734, 1612, 1514, 1250, 1179, 1038, 820\text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 310 (M^+ , 9), 205 (3), 183 (1), 166 (1), 137 (21), 121 (100), 109 (2), 91 (2), 77 (3), 67 (2), 55 (5), 41 (3). HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$) ber.: 320.162372, gef.: 320.162646.

(±)-4-Allyl-2-(4-methoxyphenyl)-[1,3]dioxan-5-ol **154**

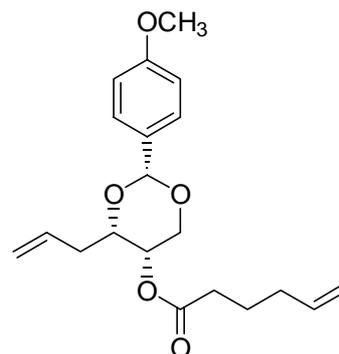
Eine Lösung von 204 mg Hex-5-en-1,2,3-triol **153** (1.54 mmol), 0.52 ml Anisaldehyddimethylacetal **147** (562 mg, 3.08 mmol) und 35 mg Camphersulfonsäure (0.15 mmol) in 30 ml Dichlormethan wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Triethylamin neutralisiert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands an Kieselgel mit Ethylacetat:Hexan = 1:2 als Eluens liefert das gewünschte Produkt als farbloses Öl: 215 mg (1.03 mmol, 67 %).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): (charakteristische Signale) $\delta = 5.51$ s (1H), 5.42 (1 H), 3.80 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), Diastereomerenverhältnis = 1.8:1. $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 134.6, 133.9, 130.7, 127.4, 127.3, 117.4, 117.1, 113.5, 113.4, 101.4, 100.8, 81.2, 79.6, 72.8, 71.1, 65.6, 64.8, 55.3, 55.3, 36.5, 35.7$. IR (Film) $\nu = 3445, 3076, 2961, 2935, 2911, 2855, 2839, 1642, 1615, 1518, 1250, 1084, 1033, 955, 922, 828\text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 250 (M, 28), 232 (1), 219 (3), 209 (17), 179 (6), 166 (2), 152 (4), 135 (100), 121 (13), 109 (20), 94 (7), 77 (18), 65 (5), 55 (6), 41 (10), 29 (6). $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (250.29), ber.: C, 67.18; H, 7.25; gef.: C, 67.25; H, 7.21.

(±)-(2R,4S,5S)-4-Allyl-2-(4-methoxyphenyl)[1,3]dioxan-5-ylhex-5-enoat 155

Zu einer Lösung von 1.57 g 5-Hexensäure (13.7 mmol), 2.2 ml Diisopropylcarbodiimid (1.73 g, 13.7 mmol) und 0.04 mg DMAP (0.3 mmol) in 50 ml Dichlormethan wird unter Rühren eine Lösung von 3.13 g (±)-4-Allyl-2-(4-methoxyphenyl)-[1,3]dioxan-5-ol **154** (12.5 mmol) in 100 ml Dichlormethan getropft. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und der

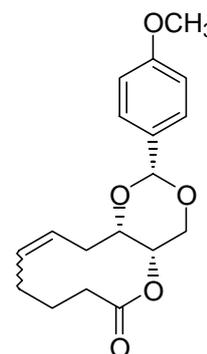


Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:4 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 1.74 g (5.0 mmol, 40 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.43-7.39 (m, 2H), 6.93-6.87 (m, 2H), 5.90-5.76 (m, 2H), 5.33 (s, 1H), 5.17-4.98 (m, 4H), 4.72 (q, $J=1.6$ Hz, 1H), 4.25 (dd, $J=12.9$ Hz, $J=1.6$ Hz, 1H), 4.10-4.01 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.51-2.41 (m, 3H), 2.38-2.28 (m, 1H), 2.18-2.11 (m, 2H), 1.83-1.73 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 173.2, 160.1, 137.9, 133.4, 130.8, 127.4, 117.6, 115.2, 113.4, 100.9, 77.4, 69.6, 66.4, 55.3, 35.7, 33.5, 33.1, 24.2. IR (Film) ν = 3077, 2977, 2936, 2854, 1732, 1642, 1616, 1518, 1249, 1171, 1097, 1035, 917, 829 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 346 (42), 305 (3), 233 (7), 210 (7), 169 (57), 156 (6), 137 (62), 135 (100), 127 (29), 121 (11), 108 (13), 97 (48), 80 (19), 69 (57), 55 (37), 41 (65). $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ (346.42), *ber.*: C, 69.34; H, 7.56; *gef.*: C, 69.49; H, 7.55.

(±)-(2R,4aS,12aS)-2-(4-Methoxyphenyl)-4a,7,8,9,12,12a-hexahydrooxecino[10,9-*e*]1,3-dioxin-6-on 156

Eine Lösung von 341 mg (±)-(2R,4S,5S)-4-Allyl-2-(4-methoxyphenyl)[1,3]-dioxan-5-ylhex-5-enoat **155** (0.984 mmol) und 18 mg **84** (0.019 mmol) in 400 ml Dichlormethan wird 42 h bei 40 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:10 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird in Form farbloser Kristalle erhalten: 263 mg



(0.826 mmol, 83 %), *E:Z* = 3.5:1 (GC). Durch HPLC können die beiden Isomeren rein erhalten werden: 113 mg *E*-Isomer (0.353 mmol, 42 %); 35 mg *Z*-Isomer (0.110 mmol, 13 %).

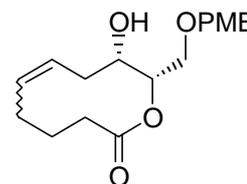
Z-Isomer: Schmp. 112 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.43-7.39 (m, 2H), 6.93-6.87 (m, 2H), 5.51 (s, 1H), 5.46 (ddt, $J=11.2$, $J=4.6$, $J=1.5$, 1H), 5.33-5.24 (m, 1H), 4.23-4.13 (m,

3H), 3.80 (s, 3H), 2.82 (dt, $J=12.6$, $J=10.3$, 1H), 2.60-2.47 (m, 1H), 2.60-2.47 (m, 1H), 2.45-2.36 (m, 1H), 2.33-2.24 (m, 1H), 2.19-2.10 (m, 1H), 2.04-1.94 (m, 1H), 1.76-1.62 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 174.4, 160.1, 133.9, 130.8, 127.3, 122.8, 113.6, 113.5, 100.5, 75.4, 69.9, 66.5, 55.3, 35.6, 29.6, 26.8, 25.8$. IR (KBr) $\nu = 3012, 2975, 2939, 2852, 1732, 1616, 1518, 1448, 1251, 1154, 1094, 1032, 826, 708 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 318 (34), 287 (1), 207 (1), 182 (17), 166 (4), 135 (43), 127 (100), 121 (11), 95 (4), 84 (10), 67 (11), 55 (25), 41 (13). $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (318.36) *ber.*: C, 67.91; H, 6.97; *gef.*: C, 68.06; H, 6.91.

E-Isomer: Schmp. 106 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.50-7.45$ (m, 2H), 6.95-6.90 (m, 2H), 5.88-5.79 (m, 2H), 5.57 (s, 1H), 5.31-5.22 (m, 1H), 5.12-5.10 (m, 1H), 4.09 (dd, $J=12.5$, $J=1.6$ H, 1H), 4.02 (m, 1H), 4.01 (dd, $J=1.8$, $J=12.5$, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.64 (m, 1H), 2.39-2.19 (m, 4H), 2.07-1.86 (m, 2H), 1.82-1.75 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 175.1, 160.1, 130.9, 130.7, 127.8, 127.4, 113.4, 101.4, 75.9, 70.7, 66.0, 55.3, 36.9, 34.6, 33.7, 26.2$. IR (KBr) $\nu = 2964, 2929, 2903, 2856, 1729, 1614, 1517, 1246, 1199, 1123, 1057, 828 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z (rel. Intensität) 318 (37), 182 (11), 153 (2), 135 (30), 127 (100), 114 (10), 95 (3), 84 (7), 67 (8), 55 (18), 41 (8). $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (318.36) *ber.*: C, 67.91; H, 6.97; *gef.*: C, 67.78; H, 6.91.

(±)-(9*S*,10*S*)-9-Hydroxy-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on **157**

Zu einer Suspension von 170 mg (±)-(Z)-(2*R*,4*aS*,12*aS*)-2-(4-Methoxyphenyl)-4*a*,7,8,9,12,12*a*-hexahydrooxecino[10,9-*e*]1,3-dioxin-6-on **156** (0.532 mmol), 335 mg Natriumcyanoborhydrid (5.327 mmol) und 158 mg Molekularsieb 3Å in 25 ml Tetrahydrofuran wird bei 0 °C unter



Rühren eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether getropft, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (< 5ml). Nach 50 min Rühren bei 0°C wird die Reaktionsmischung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, filtriert und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:4 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 121 mg (0.378 mmol, 71 %).

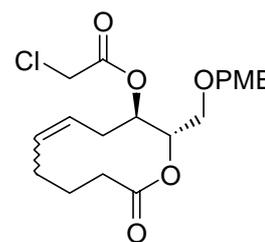
Das *E*-Isomer wird analog aus 198 mg (±)-(E)-(2*R*,4*aS*,12*aS*)-2-(4-Methoxyphenyl)-4*a*,7,8,9,12,12*a*-hexahydrooxecino[10,9-*e*]1,3-dioxin-6-on **156** (0.621 mmol) unter Verwendung von 391 mg Natriumcyanoborhydrid (6.219 mmol) und 185 mg Molekularsieb 3Å in 30 ml Tetrahydrofuran dargestellt: 126 mg farbloses Öl (0.393 mmol, 63%).

Z-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.26 - 7.22$ (m, 2H), 6.90-6.85 (m, 2H), 5.39 (ddt, $J=10.8$, $J=4.9$, $J=1.3$, 1H), 5.33-5.24 (m, 1H), 4.72 (dt, $J=5.5$, $J=2.8$, 1H), 4.52 (d, $J=11.5$, 1H), 4.47 (d, $J=11.5$, 1H), 4.17-4.11 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.75 (d, $J=5.5$, 2H), 2.71-2.59 (m, 1H), 2.51-2.25 (m, 3H), 2.18-2.08 (m, 1H), 1.98-1.85 (m 1H), 1.79-1.66 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.4$, 159.4, 132.4, 129.5, 129.4, 124.2, 113.9, 73.3, 72.9, 70.1, 68.7, 55.3, 35.2, 31.7, 26.5, 25.8. IR (Film) $\nu = 3452$, 3064, 3003, 2934, 1737, 1612, 1514, 1449, 1249, 1220, 1148, 1091, 1035, 820, 716 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 320 (M, 7), 205 (2), 166 (3), 137 (40), 121 (100), 109 (3), 91 (3), 77 (5), 67 (4), 55 (7), 41 (5). HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$) *ber.*: 320.162373; *gef.*: 320.162759.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.23-7.19$ (m, 2H), 6.87-6.82 (m, 2H), 5.87-5.78 (m, 1H), 5.31-5.20 (m, 1H), 5.13 (dt, $J=4.5$ Hz, $J=0.5$ Hz, 1H), 4.55 (d, $J=11.6$, 1H), 4.41 (d, $J=11.6$, 1H), 4.01 (dd, $J=4.5$ Hz, $J=1.9$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.63 (dd, $J=10.3$ Hz, $J=4.4$ Hz, 1H), 3.59 (dd, $J=10.3$ Hz, $J=4.8$ Hz, 1H), 3.07 (br s, 1H), 2.56-2.48 (m, 1H), 2.35-2.28 (m, 2H), 2.25-2.00 (m, 2H), 1.97-1.88 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 175.8$, 159.4, 130.1, 129.4, 129.4, 128.2, 113.8, 73.2, 72.7, 71.0, 70.0, 55.2, 38.5, 34.5, 33.9, 26.1. IR (Film) $\nu = 3444$, 3035, 2927, 2858, 1730, 1612, 1514, 1440, 1249, 1192, 1106, 1036, 820 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 320 (M, 12), 183 (1), 166 (1), 137 (19), 121 (100), 109 (2), 91 (2), 77 (3), 67 (3), 55 (5), 41 (3). HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$) *ber.*: 320.162373; *gef.*: 320.162733.

(±)-(9*S*,10*S*)-9-Chloracetyl-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on 158

Zu einer Lösung von 33 mg (±)-(Z)-(9*S*,10*S*)-9-Hydroxy-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on **157** (0.101 mmol), 39 mg Chloressigsäure (0.407 mmol), und 107 mg Triphenylphosphan (0.407 mmol) in 5 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C 67 μl Diethylazadicarboxylat (71 mg, 0.407 mmol) langsam zugetropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:4 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 39 mg (0.099 mmol, 98%).



Das *E*-Isomer wird analog aus 30 mg (±)-(E)-(9*S*,10*S*)-9-Hydroxy-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on **157** (0.093 mmol) unter Verwendung von 35 mg Chloressigsäure (0.375 mmol), 98 mg Triphenylphosphan (0.375 mmol) und 62 μl Diethylaza-

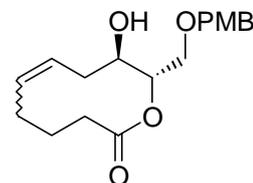
dicarboxylat (65 mg, 0.375 mmol) in 5 ml Tetrahydrofuran dargestellt: 33 mg farbloses Öl (0.082 mmol, 88 %).

Z-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.24-7.19 (m, 2H), 6.89-6.84 (m, 2H), 5.49-5.45 (m, 2H), 5.38 (dt, $J=10.7$ Hz, $J=3.5$ Hz, 1H), 4.48 (d, $J=11.4$ Hz, 1H), 4.32 (d, $J=11.5$, 1H), 4.36-4.28 (m, 1H), 4.04 (d, $J=15.0$ Hz, 1H), 3.93 (d, $J=14.8$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.52 (dd, $J=3.4$ Hz, $J=2.3$ Hz, 2H), 2.78 (br s, 1H), 2.39-1.48 (m, 7H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 173.4, 165.3, 159.5, 133.2, 130.0, 129.6, 123.4, 113.7, 72.9, 71.8, 71.2, 68.2, 55.3, 41.2, 34.9, 29.2, 26.3, 25.5. IR (KBr) ν = 3006, 2936, 2866, 1740, 1612, 1514, 1447, 1303, 1248, 1140, 1033, 816, 790 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 396 (8), 303 (1), 259 (4), 224 (5), 188 (1), 175 (3), 166 (6), 151 (3), 137 (66), 121 (100), 106 (5), 91 (4), 77 (13), 55 (10), 41 (5). HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{ClO}_6$) *ber.*: 396.133966; *gef.*: 396.134246.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.23-7.18 (m, 2H), 6.90-6.85 (m, 2H), 5.57-5.47 (m, 1H), 5.27 (ddd, $J=15.3$ Hz, $J=4.4$ Hz, $J=1.7$ Hz, 1H), 5.21 (ddd, $J=10.1$ Hz, $J=3.7$ Hz, $J=2.4$ Hz, 1H), 5.10 (dt, $J=10.5$ Hz, $J=3.7$ Hz, 1H), 4.28 (d, $J=11.7$ Hz, 1H), 3.91 (d, $J=14.8$ Hz, 1H), 3.86 (d, $J=14.9$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.60 (dd, $J=10.8$ Hz, $J=3.5$ Hz, 1H), 3.42 (dd, $J=10.8$ Hz, $J=2.4$ Hz, 1H), 2.65-2.57 (m, 1H), 2.38-2.26 (m, 2H), 2.22-2.00 (m, 2H), 1.99-1.70 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 174.9, 165.8, 159.5, 130.1, 129.9, 129.6, 127.8, 113.7, 72.9, 72.7, 70.1, 68.8, 55.3, 41.1, 37.6, 34.4, 33.6, 24.7. IR (Film) ν = 2933, 1859, 1738, 1612, 1514, 1441, 1249, 1182, 1108, 1034, 820, 795 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 396 (2), 259 (4), 224 (4), 175 (3), 166 (6), 151 (4), 137 (42), 121 (100) 106 (6), 91 (5), 77 (10), 55 (8), 41 (4). HRMS ($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{ClO}_6$) *ber.*: 397.1418; *gef.*: 397.1414.

(±)-(9*R*,10*S*)-9-Hydroxy-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on 159

Zu einer Lösung von 47 mg (±)-(*Z*)-(9*S*,10*S*)-9-Chloracetyl-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on **158** (0.117 mmol) in 4 ml Methanol werden bei 0°C 49 mg Kaliumcarbonat (0.351 mmol)



gegeben und 5 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird mit 2N Salzsäure neutralisiert und die Reaktionsmischung mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit

Ethylacetat:Hexan = 1:2 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 22 mg (0.070 mmol, 59 %).

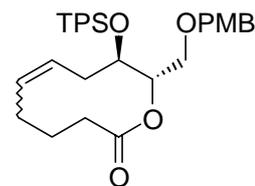
Das *E*-Isomer wird analog aus 62 mg (\pm)-(*E*)-(9*S*,10*S*)-9-Chloracetyl-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on **158** (0.156 mmol) unter Verwendung von 65 mg Kaliumcarbonat (0.468 mmol) in 5 ml Methanol erhalten: 36 mg farbloses Öl (0.112 mmol, 71 %).

Z-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.26-7.22 (m, 2H), 6.90-6.85 (m, 2H), 5.61 (dt, $J=4.9$, $J=10.9$, 1H), 5.42 (dt, $J=5.9$, $J=10.4$, 1H), 4.72-4.65 (m, 1H), 4.52 (d, $J=11.6$, 1H), 4.48 (d, $J=11.6$, 1H), 4.13-4.07 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.74 (dd, $J=4.3$, $J=9.7$, 1H), 3.54 (dd, $J=6.7$, $J=9.7$, 1H), 2.74-2.66 (m, 2H), 2.37-2.04 (m, 5H), 1.92-1.72 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 173.6, 159.4, 131.7, 129.5, 129.4, 124.8, 113.9, 73.3, 72.7, 70.7, 70.1, 55.3, 34.8, 26.2, 25.5. IR (Film) ν = 3450, 3007, 2936, 2864, 1737, 1612, 1514, 1448, 1249, 1145, 1038, 821, 731 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 320 (M^+ , 7), 205 (3), 184 (2), 166 (2), 137 (38), 121 (100), 109 (2), 91 (2), 77 (4), 67 (3), 55 (7), 41 (4). HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$) *ber.*: 320.162373; *gef.*: 320.162599.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.27-7.23 (m, 2H), 6.91-6.86 (m, 2H), 5.49 (m, 1H), 5.27-5.19 (m, 1H), 4.99 (dt, $J=4.3$, $J=9.4$, 1H), 4.57 (d, $J=11.7$, 1H), 4.44 (d, $J=11.7$, 1H), 3.95-3.88 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.75 (dd, $J=4.0$, $J=10.6$, 1H), 3.55 (dd, $J=4.5$, $J=10.6$, 1H), 2.58 (m, 1H), 2.51 (m, 1H), 2.36-2.27 (m, 2H), 2.13 (dt, $J=11.1$, $J=13.0$, 1H), 2.09-2.00 (m, 1H), 1.91-1.81 (m, 2H), 1.79-1.68 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 154.1, 159.5, 129.5, 129.5, 129.3, 129.0, 114.0, 74.1, 73.1, 70.1, 69.1, 55.3, 40.8, 34.5, 33.6, 24.9. IR (Film) ν = 3462, 6246, 3038, 3014, 2990, 2960, 2926, 1705, 1614, 1515, 1252, 1214, 1021, 806 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 320 (M, 9), 183 (1), 137 (13), 121 (100), 109 (2), 91 (2), 77 (3), 67 (2), 55 (5), 41 (3). HRMS ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$) *ber.*: 320.16237; *gef.*: 320.16215.

(\pm)-(9*R*,10*S*)-9-*tert*-Butyldiphenylsilyloxy-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on **160**

Zu einer Lösung von 12 mg (\pm)-(*Z*)-(9*R*,10*S*)-9-Hydroxy-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on **159** (0.037 mmol) und 50 μl 2,6-Lutidin (46 mg, 0.429 mmol) in 1.5 ml Dichlormethan



werden bei 0°C 1.5 ml einer 0.05M Lösung von *tert*-Butyldiphenylsilyltrifluormethansulfonat in Dichlormethan gegeben. Die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der

Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:10 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 17 mg (0.030 mmol, 81 %).

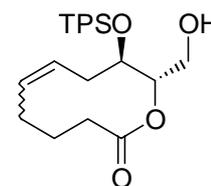
Das *E*-Isomer wird analog aus 18 mg (\pm)-(*E*)-(9*R*,10*S*)-9-Hydroxy-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on **159** (0.056 mmol) unter Verwendung von 100 μ l 2,6-Lutidin (92 mg, 0.858 mmol) und 3ml einer 0.05M Lösung von *tert*-Butyldiphenylsilyl-trifluormethansulfonat in Dichlormethan in 5 ml Dichlormethan erhalten: 29 mg farbloses Öl (0.052 mmol, 93 %).

Z-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.69-7.67 (m, 4H), 7.45-7.33 (m, 6H), 7.09 (d, $J=8.5$, 2H), 6.83 (d, $J=8.5$, 2H), 5.59 (m, 1H), 5.39-5.33 (m, 1H), 4.81 (m, 1H), 4.29-4.19 (m, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.67 (dd, $J=4.0$, $J=11.0$, 1H), 3.58 (dd, $J=1.8$, $J=11.0$, 1H), 2.48 (m, 1H), 2.32-2.10 (m, 2H), 2.09-1.92 (m, 2H), 1.82-1.74 (m, 2H), 1.56 (m, 1H), 1.06 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 173.6, 159.3, 136.1, 13.60, 134.0, 133.5, 132.1, 130.4, 129.9, 129.8, 129.4, 127.7, 127.6, 124.9, 113.6, 74.7, 72.7, 69.7, 69.1, 55.3, 35.1, 32.9, 26.8, 26.4, 25.6, 19.3. IR (Film) ν = 3070, 3047, 3010, 2955, 2858, 1738, 1658, 1613, 1514, 1428, 1249, 1143, 1111, 1067, 823, 741, 704, 611 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 558 (M, 0.26), 501 (2), 367 (1), 333 (1), 295 (1), 253 (2), 241 (1), 199 (4), 183 (1), 139 (1), 121 (100), 77 (2), 55 (1). HRMS ($\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}$) *ber.*: 559.2880; *gef.*: 559.2881.

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.71-7.66 (m, 4H), 7.45-7.34 (m, 6H), 7.18 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 6.87 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 5.17-5.12 (m, 3H), 4.36 (s, 2H), 3.94 (ddd, $J=10.8$ Hz, $J=9.6$ Hz, $J=3.8$ Hz, 1H), 3.83-3.78 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.66 (dd, $J=10.6$ Hz, $J=2.2$ Hz, 1H), 2.31-2.24 (m, 2H), 2.17-2.07 (m, 2H), 2.03-1.91 (m, 1H), 1.82-1.72 (m, 2H), 1.68-1.60 (m, 1H), 1.01 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 175.0, 159.3, 136.0, 134.8, 134.2, 133.2, 130.5, 129.9, 129.7, 129.5, 129.3, 128.2, 127.7, 127.5, 113.7, 75.5, 72.8, 69.9, 69.7, 55.3, 42.0, 34.6, 33.5, 26.8, 24.6, 19.2. IR (KAP) ν = 3070, 3047, 2958, 2930, 2856, 1735, 1613, 1514, 1428, 1249, 1182, 1111, 1062, 823, 741, 704, 613 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 558 (0.3, M^+), 501 (1), 367 (2), 295 (1), 253 (2), 241 (1), 199 (4), 163 (1), 139 (1), 121 (100), 77 (2), 55 (1). HRMS ($\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}$) *ber.*: 559.2880; *gef.*: 559.2873.

(±)-(9R,10S)-9-tert-Butyldiphenylsilyloxy-10-(hydroxymethyl)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on 136

Zu einer Lösung von 8 mg (±)-(Z)-(9R,10S)-9-tert-Butyldiphenylsilyloxy-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on **160** (0.014 mmol) und 5 mg 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (0.020 mmol)



in 0.7 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 40 µl Wasser gegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt mit Ethylacetat:Hexan = 1:4 als Eluens. Das gewünschte Produkt wird als farbloses Öl erhalten: 6 mg (0.013 mmol, 98 %).

Das *E*-Isomer wird analog aus 30 mg (±)-(E)-(9R,10S)-9-tert-Butyldiphenylsilyloxy-10-(4-methoxybenzyloxy)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on **160** (0.053 mmol) unter Verwendung von 18 mg 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (0.080 mmol) in 2.6 ml Dichlormethan und 150 µl Wasser erhalten: 20 mg farbloses Öl (0.046 mmol, 86 %).

Z-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.72\text{--}7.67$ (m, 4H), 7.50–7.02 (m, 6H), 5.64–5.58 (m, 1H), 5.42–5.37 (m, 1H), 4.70–4.67 (m, 1H), 4.13–4.09 (m, 1H), 3.75 (dd, $J=12.2$ Hz, $J=2.3$ Hz, 1H), 3.59 (dd, $J=12.1$ Hz, $J=4.6$ Hz, 1H), 2.55–2.47 (m, 1H), 2.30 (dt, $J=11.8$ Hz, $J=4.0$ Hz, 1H), 2.24–2.19 (m, 1H), 2.18 (ddd, $J=13.0$ Hz, $J=11.9$ Hz, $J=5.0$ Hz, 1H), 2.09–2.01 (2H), 1.87–1.83 (1H), 1.76–1.69 (m, 1H), 1.07 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 174.6$, 136.3, 134.2, 133.6, 132.2, 130.3, 130.2, 128.2, 128.0, 125.2, 77.2, 69.8, 62.6, 35.5, 32.3, 27.1, 26.8, 25.9, 19.6. IR (Film) $\nu = 3453$, 3071, 3048, 3011, 2957, 2932, 1737, 1658, 1589, 1567, 1428, 1266, 1111, 1079, 822, 741, 704, 612 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 438 (M, 2), 381 (51), 363 (5), 285 (12), 241 (13), 199 (100), 181 (15), 163 (20), 135 (38), 91 (19), 77 (12), 55 (18), 41 (9). HRMS ($\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Si}$) *ber.*: 439.2305; *gef.*: 439.2306.

Die analytischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.^[66]

E-Isomer: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.76$ (m, 4H), 7.50–7.37 (m, 6H), 5.14–5.10 (m, 2H), 5.02 (dd d, $J=9.4$ Hz, $J=4.5$ Hz, $J=3.3$ Hz, 1H), 3.91 (ddd, $J=10.9$ Hz, $J=9.4$ Hz, $J=3.8$ Hz, 1H), 3.84 (dd, $J=4.6$ Hz, $J=4.3$ Hz, 2H), 2.34–1.51 (m, 8H), 1.04 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 175.2$, 136.0, 134.1, 132.9, 130.0, 129.8, 129.2, 128.4, 127.9, 127.6, 77.1, 69.9, 62.8, 41.8, 34.6, 33.5, 26.7, 24.6, 19.3. IR (Film) $\nu = 3466$, 3071, 3048, 2960, 2931, 2858, 1737, 1580, 1473, 1428, 1251, 1111, 985, 823, 742, 704, 614 cm^{-1} . MS: m/z (rel. Intensität) 438 (M^+ , 3), 381 (40), 363 (7), 285 (14), 253 (18), 225 (15), 199 (100), 163 (22),

135 (48), 91 (21), 77 (13), 55 (21), 41 (10). $C_{26}H_{34}O_4Si$ (438.63) *ber.*: C, 71.19; H, 7.81; *gef.*: C, 71.26; H, 7.75.

5. Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172. b) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450. c) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 371-388. d) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124-2144. e) A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285-299. f) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981-1984. g) *Alkene Metathesis in Organic Synthesis* (Hrsg. A. Fürstner), Springer, Berlin, **1998**. h) K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**.
- [2] A. W. Anderson, M. G. Merckling (du Pont de Nemours & Co.), US-A 2721189, **1955** [*Chem. Abstr.* **1955**, *50*, 3008i].
- [3] Phillips Petroleum Company, *Hydrocarbon Process* **1967**, *46*, 232.
- [4] a) E. R. Freitas, C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.* **1979**, *75*, 73-76. b) Shell International Chemical Company, *SHOP-Linear Alpha Olefins* (Firmenschrift), **1982**.
- [5] W. A. Herrmann, *Kontakte* **1991**, *3*, 29-52.
- [6] a) A. Dräxler, *Lichtbogen* **1980**, *29*, 4-7. b) A. Dräxler, A. Konietzny, *Lichtbogen* **1986**, *35*, 24-28.
- [7] R. F. Ohm, *Chemtech* **1980**, 183-187.
- [8] J. Tsuji, S. Hashiguchi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2955-2958.
- [9] D. Villemin, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1715-1718.
- [10] a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875-3886. b) G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. O'Regan, J. K. Thomas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378-8387. c) G. C. Bazan, J. H. Oskam, H.-N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899-6907.
- [11] a) G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426-5427. b) G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7324-7325.
- [12] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- [13] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857.
- [14] a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179-2181. b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [15] J. L. Herrison, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161-176.

- [16] J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157-7158.
- [17] a) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *118*, 3887-3897. b) M. Ulman, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2484-2489. c) T. A. Kirkland, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7310-7318. d) M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202-7207.
- [18] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758-2767.
- [19] a) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129-134. b) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185-213. c) A. J. Arduengo, R. Krafczyk, *Chem. Z.* **1998**, *32*, 6-14.
- [20] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573-2576.
- [21] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.
- [22] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250.
- [23] a) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787-4790. b) A. Briot, M. Bujard, V. Gouverneur, S. P. Nolan, C. Mioskowski, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1517-1519.
- [24] A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204-2207.
- [25] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [26] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- [27] a) A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, A. F. Noels, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3127-3136. b) A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1127-1128. c) A. Demonceau, A. F. Noels, E. Saive, A. J. Hubert, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 123-132.
- [28] A. Hafner, A. Mühlebach, P. A. van der Schaaf, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2213-2216.
- [29] A. Fürstner, L. Ackermann, *Chem. Commun.* **1999**, 95-96.
- [30] S. F. Martin, Y. Liao, Y. Wong, T. Rein, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 691-694.
- [31] a) B.C. Borer, S. Deerenberg, H. Bieräugel, U. K. Pandit, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3191-3194. b) U. K. Pandit, B. C. Borer, H. Bieräugel, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 659-662.

- [32] a) Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170-171. b) D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Bohm, M. Cordes, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 543-544. c) D. Meng, D.-S. Su, A. Balog, P. Bertinato, E. J. Sorensen, S.J. Danishefsky, Y.-H. Zeng, T.-C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2733.
- [33] a) A. Fürstner, T. Gastner, H. Weintritt, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2361-2366. b) S. J. Bamford, T. Luker, W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1157-1160. c) P. E. Harrington, M. A. Tius, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 649-651.
- [34] A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 792-803.
- [35] a) O. Fujimura, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2499-2500. b) O. Fujimura, F. J. de la Mata, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 1865-1871. c) J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. R. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041-4042. d) D. S. La, J. B. Alexander, D. R. Cefalo, D. D. Graf, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9720-9721. e) S. S. Zhu, D. R. Cefalo, D. S. La, J. Y. Jamieson, W. M. Davis, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8251-8259. f) D. S. La, J. G. Ford, E. S. Sattely, P. J. Bonitatebus, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11603-11604. g) S. D. Burke, N. Müller, C. M. Beaudry, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1827-1829.
- [36] E.O. Fischer, H.-J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 683-684.
- [37] H. Berke, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 684-685.
- [38] a) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2797-2858. b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257. c) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59-128.
- [39] a) A. F. Hill in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Hrsg. W. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford **1995**, *7*, S. 353-356. b) H. LeBozec, P. H. Dixneuf, *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44*, 801-812.
- [40] a) H. Matsuzaka, Y. Takagi, M. Hidai, *Organometallics* **1994**, *13*, 13-16., b) H. P. Xia, W. F. Wu, W. S. Ng, I. D. Williams, G. Jia, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2940-2947., c) G. Jia, H. P. Xia, W. F. Wu, W. S. Ng, *Organometallics* **1996**, *15*, 3634-3636.
- [41] J. P. Selegue, *Organometallics* **1982**, *1*, 217-218.
- [42] D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 409-429.
- [43] a) B.M. Trost, J. A. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5476-5477. b) B. M. Trost, R. J. Kulawiec, A. Hammes, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 587-590. c) B. M. Trost, J. A. Flygare, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35* 4059-4062.

- [44] A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315-1316.
- [45] J.-U. Peters, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1997**, 1983-1984.
- [46] A. Fürstner, M. Liebl, C. W. Lehmann, M. Picquet, R. Kunz, C. Bruneau, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1847-1857.
- [47] A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3941-3943.
- [48] a) A. Fürstner, T. Müller, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 424-425. b) A. Fürstner, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7814-7821.
- [49] P. D. Smith, A. H. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 141-147.
- [50] M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Comm.* **1998**, 2249-2250.
- [51] M. Picquet, D. Touchard, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *New J. Chem.* **1999**, 141-143.
- [52] Dieser Wert wurde aus 111 in der Cambridge Structural Database gefundenen Röntgenstrukturen von Ruthenium-(η^6 -aren)-phosphankomplexen ermittelt.
- [53] K. H. Harlow, Anthony F. Hill, J. D. E. T. Wilton-Ely, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 285-291.
- [54] D. Touchard, N. Pirio, L. Toupet, M. Fettouhi, L. Ouahab, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1995**, *14*, 5263-5272.
- [55] A. Fürstner, A. F. Hill, M. Liebl, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Chem. Commun.* **1999**, 601-602.
- [56] A. Fürstner, T. Müller, *Synlett* **1997**, 1010-1012.
- [57] a) A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8275-8280. b) J. Grabowski, geplante Dissertation, Universität Dortmund.
- [58] a) A. Fürstner, O. R. Thiel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1738-1742. b) O. R. Thiel, geplante Dissertation, Universität Dortmund.
- [59] a) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436-2488. b) J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1946, c) S. R. Wilson, A. W. Czarnik, *Combinatorial Chemistry: Synthesis and Application*, Wiley, New York, **1997**.
- [60] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648-2689.
- [61] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788-2792.
- [62] a) M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kühling, A. Holzwarth, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2792-2795. b) M. H. Becker, Dissertation, Universität Bochum, **2000**.

- [63] Die thermodynamischen Rechnungen wurden von Dr. P. Schwab und Dr. G. Kautz (BASF, Ludwigshafen) durchgeführt. Die Standardbildungsenthalpie für 1,7-Octadien wurde mit der Inkrementmethode nach R. Benson berechnet.
- [64] M. T. Reetz, M. H. Becker, M. Liebl, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1294-1298.
- [65] N. Lindquist, W. Fenical, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2735-2738.
- [66] M. S. Congreve, A. B. Holmes, A. B. Hughes, M. G. Looney, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5815-5816.
- [67] H. Niwa, M. Watanabe, H. Inagaki, K. Yamada, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 7385-7400.
- [68] J. Inanaga, K. Hirata, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1989-1993.
- [69] a) S. Chang, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4757-4760. b) T. Oishi, Y. Nagumo, M. Hirama, *Chem. Commun.* **1998**, 1041-1042. c) K. Gerlach, M. Quitschalle, M. Kalesse, *Synlett* **1998**, 1108-1110. d) A. G. M. Barrett, S. P. D. Baugh, D. C. Braddock, K. Flack, V. C. Gibson, M. R. Giles, E. L. Marshall, P. A. Procopiou, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7893-7907. e) M. Delgado, J. D. Martin, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4798-4816.
- [70] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New York, **1999**, S.201-245.
- [71] K. C. Nicolaou, D. A. Nugiel, E. Couladouros, C.-K. Hwang, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 4517-4552
- [72] a) C. J. Railton, D. L. J. Clive, *Carbohydr. Res.* **1996**, *281*, 69-77. b) T. Henk, A. Giannis, K. Sandhoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 167-168.
- [73] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556-557.
- [74] C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2145-2147.
- [75] a) P. J. Garegg, H. Hultberg, C. Lindberg, *Carbohydr. Res.* **1981**, *93*, c10-c11. b) R. Johansson, B. Samuelsson, *J. Chem. Perkin Trans 1*, **1984**, 2371-2373.
- [76] K. Horita, T. Yoshioka, T. Tanaka, Y. Oikawa, O. Yonemitsu, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3021-3028.
- [77] Z. Györgydeák, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1291-1300.
- [78] M. Kloosterman, E. Kuyl-Yeheskiely, J. H. van Boom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1985**, *104*, 291-295.
- [79] C. Einhorn, J.-L. Luche, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 177-183.
- [80] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1-128.

- [81] B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9074-9075.
- [82] Desmodur ist ein Polynaphtyldiisocyanat der Bayer AG.
- [83] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heimann Ltd., Oxford, **1988**.
- [84] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233-241.
- [85] M. Picquet, *Dissertation*, Rennes 1999.
- [86] E. Taskinen, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 107-110.
- [87] R. Grigg, R. Scott, P. Stevenson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1988**, 1357-1364.
- [88] S. Chang, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 864-866.
- [89] S. Cerezo, J. Cortes, M. Moreno-Manas, R. Pleixats, A. Roglans, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14869-14884.
- [90] S. Ozaki, H. Matsushita, H. Ohmori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 2339-2344.
- [91] R. Grigg, J. F. Malone, T. R. B. Thomas, A. Ramasubbu, R. M. Scott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1984**, 1745-1754.
- [92] G. O. Torosyan, D. N. Oganessian, H. R. Carril'o, E. Musluoglu, V. Ahsen, *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, *35*, 1086-1091.
- [93] C. Meyer, J. Cossy, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *45*, 7861-7864.
- [94] S.-H. Kim, W. J. Zuercher, J. William, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1073-1081.
- [95] A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, C. Six, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2562-2565.
- [96] M. S. Visser, N. M. Heron, M. T. Didiuk, J. F. Sagal, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4291.
- [97] W. A. Nugent, J. Feldman, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8992-8998.
- [98] E. E. Schweizer, G. J. O'Neill, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2082-2083.
- [99] M. W. Wright, T. L. Smalley, M. E. Welker, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6777-6791.
- [100] S. Danishefsky, E. M. Berman, M. Ciufolini, S. J. Etheredge, B. E. Segmuller, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3891-3898.
- [101] T. L. MacDonald, D. E. O'Dell, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 1501-1503.
- [102] A. Fürstner, O. Guth, A. Rumbo, G. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11108-11113.
- [103] M. A. Findeis, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2838-2848.

6. Anhang

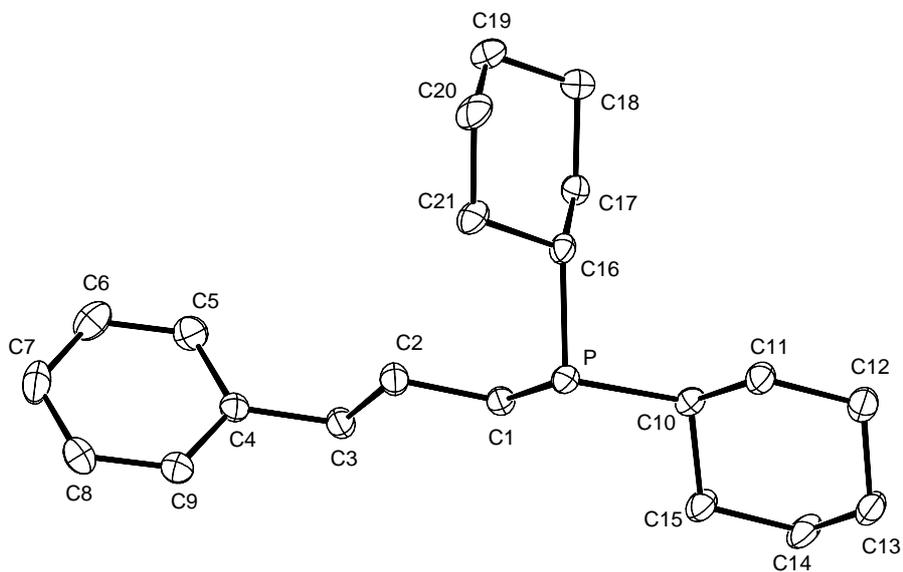
6.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
CSA	Camphersulfonsäure
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon
DEAD	Diethylazadicarboxylat
DIC	Diisopropylcarbodiimid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMPU	1,3-Dimethyl-2-oxohexahydropyrimidin
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppm	Bis(diphenylphosphano)methan
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
HMDS	Hexamethyldisilazid
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infrarotspektroskopie
m	Multipllett
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanz
OTf	Trifluormethansulfonyl
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
PMB	<i>p</i> -Methoxybenzyl
Pr	Propyl

Py	Pyridin
q	Quartett
quin	Quintett
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
Rt.	Raumtemperatur
s	Singulett
SC	Säulenchromatographie
Schmp.	Schmelzpunkt
SG	Schutzgruppe
SHOP	Shell Higher Olefin Process
t	Triplett
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
UV	Ultraviolett

6.2 Kristallstrukturdaten

6.2.1 Kristallstrukturdaten von Dicyclohexyl-3-phenylpropylphosphan 68



Kristallisation: Stehen bei Raumtemperatur.

Kristalldaten

Summenformel	$C_{21}H_{33}P$	
Molmasse	316.44 $g \cdot mol^{-1}$	
Kristallgröße	0.22 x 0.19 x 0.15 mm	
Raumgruppe	$C2/c$ (no.15)	
Z	8	
Kristallsystem	monoklin	
Gitterkonstanten	$a = 36.342(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5.5290(3) \text{ \AA}$	$\beta = 105.178(2)^\circ$
	$c = 19.6602(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3812.6(4) \text{ \AA}^3$	
Dichte (berechnet)	$1.103 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Meßbedingungen

Temperatur	100 K
Wellenlänge	0.71073 \AA

Auswertung

Gemessene Reflexe 19807

Unabhängige Reflexe 7102

R-Werte R = 0.0545

R_w = 0.1053**Bindungslängen (angegeben in Å)**

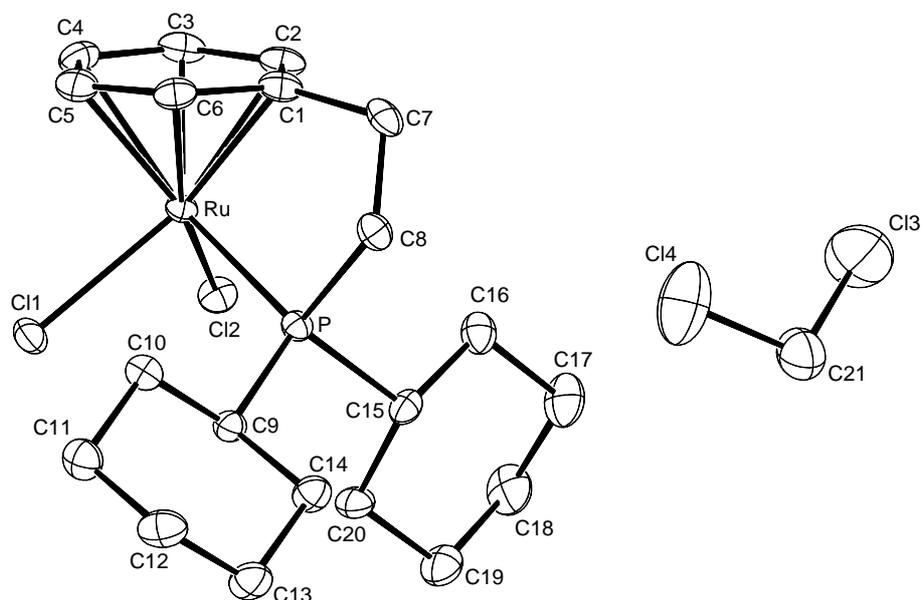
P - C(1)	1.851(1)	P - C(10)	1.865(1)
P - C(16)	1.867(1)	C(1) - C(2)	1.531(2)
C(2) - C(3)	1.530(2)	C(3) - C(4)	1.513(2)
C(4) - C(5)	1.390(2)	C(4) - C(9)	1.390(2)
C(5) - C(6)	1.392(2)	C(6) - C(7)	1.384(2)
C(7) - C(8)	1.381(2)	C(8) - C(9)	1.388(2)
C(10) - C(11)	1.534(2)	C(10) - C(15)	1.540(2)
C(11) - C(12)	1.529(2)	C(12) - C(13)	1.525(2)
C(13) - C(14)	1.522(2)	C(14) - C(15)	1.528(2)
C(16) - C(17)	1.534(2)	C(16) - C(21)	1.539(2)
C(17) - C(18)	1.532(2)	C(18) - C(19)	1.523(2)
C(19) - C(20)	1.527(2)	C(20) - C(21)	1.531(2)

Bindungswinkel (angegeben in °)

C(16) - P - C(10)	102.5(1)	C(16) - P - C(1)	104.0(1)
C(10) - P - C(1)	100.6(1)	C(2) - C(1) - P	114.7(1)
C(3) - C(2) - C(1)	111.9(1)	C(4) - C(3) - C(2)	113.5(1)
C(9) - C(4) - C(5)	117.7(1)	C(9) - C(4) - C(3)	120.0(1)
C(5) - C(4) - C(3)	122.3(1)	C(6) - C(5) - C(4)	121.1(1)
C(7) - C(6) - C(5)	120.2(1)	C(8) - C(7) - C(6)	119.4(1)
C(9) - C(8) - C(7)	120.1(2)	C(8) - C(9) - C(4)	121.5(1)
C(15) - C(10) - C(11)	109.7(1)	C(15) - C(10) - P	109.7(1)
C(11) - C(10) - P	110.8(1)	C(12) - C(11) - C(10)	112.7(1)
C(13) - C(12) - C(11)	111.2(1)	C(14) - C(13) - C(12)	110.7(1)
C(15) - C(14) - C(13)	111.0(1)	C(14) - C(15) - C(10)	112.8(1)
C(21) - C(16) - C(17)	110.6(1)	C(21) - C(16) - P	110.7(1)
C(17) - C(16) - P	117.1(1)	C(18) - C(17) - C(16)	111.1(1)
C(19) - C(18) - C(17)	111.2(1)	C(20) - C(19) - C(18)	111.3(1)

C(21) - C(20) - C(19) 111.5(1)

C(20) - C(21) - C(16) 111.8(1)

6.2.2 Kristallstrukturdaten von $[\text{RuCl}_2(\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)] \mathbf{70}$ 

Kristallisation: Aus einer gesättigten Lösung von **70** in Dichlormethan und Ethanol durch langsames Verdampfen von Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Kristalldaten

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{Cl}_4\text{PRu}$	
Molmasse	$559.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Kristallgröße	$0.62 \times 0.44 \times 0.07 \text{ mm}^3$	
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$ (no.14)	
Z	4	
Kristallsystem	monoklin	
Gitterkonstanten	$a = 10.8920(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.7892(7) \text{ \AA}$	$\beta = 108.4500(10)^\circ$
	$c = 11.5621(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2364.05(15) \text{ \AA}^3$	
Dichte (berechnet)	$1.571 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$	

Meßbedingungen

Temperatur	100 K
Wellenlänge	0.71073 Å

Auswertung

Gemessene Reflexe	26002	
Unabhängige Reflexe	8880	
R-Werte	R = 0.0645	R _w = 0.1347

Bindungslängen (angegeben in Å)

Ru - P	2.353(1)	Ru - Cl(1)	2.406(1)
Ru - Cl(2)	2.411(1)	Ru - C(1)	2.159(4)
Ru - C(2)	2.192(4)	Ru - C(3)	2.244(4)
Ru - C(4)	2.262(4)	Ru - C(5)	2.180(4)
Ru - C(6)	2.188(4)	P - C(8)	1.860(4)
P - C(9)	1.852(4)	P - C(15)	1.856(4)
Cl(3) - C(21)	1.729(6)	Cl(4) - C(21)	1.744(6)
C(1) - C(2)	1.420(6)	C(1) - C(6)	1.441(6)
C(1) - C(7)	1.501(6)	C(2) - C(3)	1.423(7)
C(3) - C(4)	1.404(6)	C(4) - C(5)	1.442(6)
C(5) - C(6)	1.400(7)	C(7) - C(8)	1.531(6)
C(9) - C(10)	1.537(6)	C(9) - C(14)	1.535(6)
C(10) - C(11)	1.527(6)	C(11) - C(12)	1.525(7)
C(12) - C(13)	1.521(7)	C(13) - C(14)	1.547(6)
C(15) - C(16)	1.536(6)	C(15) - C(20)	1.532(6)
C(16) - C(17)	1.529(7)	C(17) - C(18)	1.521(7)
C(18) - C(19)	1.523(7)	C(19) - C(20)	1.524(6)

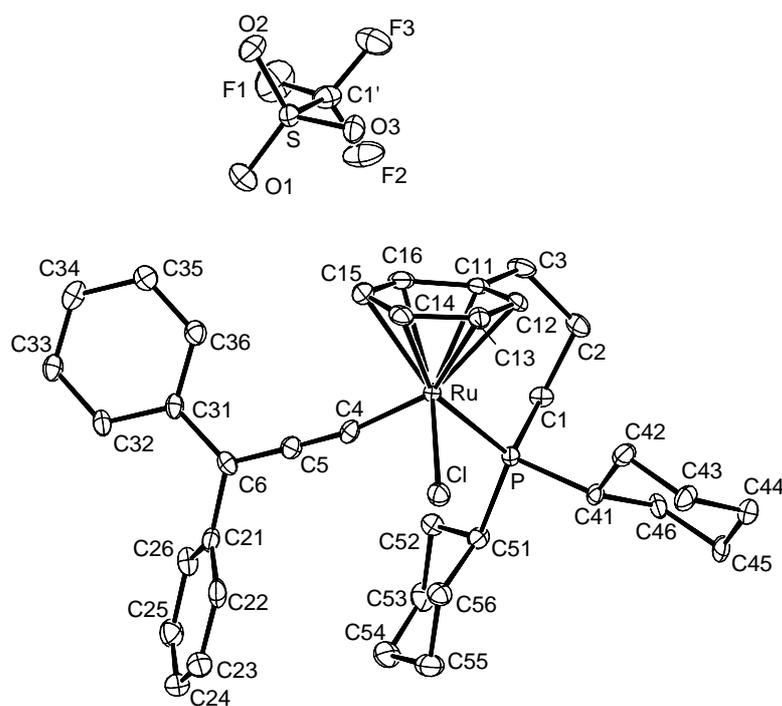
Bindungswinkel (angegeben in °)

C(6) - Ru - C(5)	37.4(2)	C(6) - Ru - C(4)	67.5(2)
C(6) - Ru - C(3)	79.6(2)	C(6) - Ru - C(2)	68.3(2)
C(6) - Ru - C(1)	38.7(2)	C(6) - Ru - Cl(2)	164.3(1)
C(6) - Ru - Cl(1)	108.9(1)	C(6) - Ru - P	90.1(1)
C(5) - Ru - C(4)	37.8(2)	C(5) - Ru - C(3)	67.2(2)

C(5) - Ru - C(2)	80.5(2)	C(5) - Ru - C(1)	69.1(2)
C(5) - Ru - Cl(2)	142.0(1)	C(5) - Ru - Cl(1)	88.2(1)
C(5) - Ru - P	122.1(1)	C(4) - Ru - C(3)	36.3(2)
C(4) - Ru - C(2)	66.9(2)	C(4) - Ru - C(1)	80.7(2)
C(4) - Ru - Cl(2)	106.0(1)	C(4) - Ru - Cl(1)	97.0(1)
C(4) - Ru - P	157.5(1)	C(3) - Ru - C(2)	37.4(2)
C(3) - Ru - C(1)	68.2(2)	C(3) - Ru - Cl(2)	87.1(1)
C(3) - Ru - Cl(1)	126.9(1)	C(3) - Ru - P	141.9(1)
C(2) - Ru - C(1)	38.1(2)	C(2) - Ru - Cl(2)	96.0(1)
C(2) - Ru - Cl(1)	163.7(1)	C(2) - Ru - P	104.8(1)
C(1) - Ru - Cl(2)	127.9(1)	C(1) - Ru - Cl(1)	145.8(1)
C(1) - Ru - P	80.8(1)	Cl(2) - Ru - Cl(1)	85.7(1)
Cl(2) - Ru - P	95.5(1)	Cl(1) - Ru - P	91.1(1)
C(15) - P - C(9)	104.2(2)	C(15) - P - C(8)	104.5(2)
C(15) - P - Ru	119.7(1)	C(9) - P - C(8)	104.9(2)
C(9) - P - Ru	117.7(1)	C(8) - P - Ru	104.2(1)
C(7) - C(1) - C(6)	120.2(4)	C(7) - C(1) - C(2)	120.8(4)
C(7) - C(1) - Ru	121.2(3)	C(6) - C(1) - C(2)	118.6(4)
C(6) - C(1) - Ru	71.7(2)	C(2) - C(1) - Ru	72.2(3)
C(3) - C(2) - C(1)	120.7(4)	C(3) - C(2) - Ru	73.3(3)
C(1) - C(2) - Ru	69.7(3)	C(4) - C(3) - C(2)	120.7(4)
C(4) - C(3) - Ru	72.5(3)	C(2) - C(3) - Ru	69.3(3)
C(5) - C(4) - C(3)	118.8(4)	C(5) - C(4) - Ru	68.0(2)
C(3) - C(4) - Ru	71.2(3)	C(6) - C(5) - C(4)	120.8(4)
C(6) - C(5) - Ru	71.6(2)	C(4) - C(5) - Ru	74.2(2)
C(5) - C(6) - C(1)	120.1(4)	C(5) - C(6) - Ru	71.0(2)
C(1) - C(6) - Ru	69.6(2)	C(8) - C(7) - C(1)	111.2(4)
C(7) - C(8) - P	110.5(3)	C(14) - C(9) - C(10)	109.6(3)
C(14) - C(9) - P	113.8(3)	C(10) - C(9) - P	112.7(3)
C(11) - C(10) - C(9)	111.0(4)	C(12) - C(11) - C(10)	111.2(4)
C(13) - C(12) - C(11)	111.1(4)	C(14) - C(13) - C(12)	111.6(4)
C(13) - C(14) - C(9)	110.9(4)	C(20) - C(15) - C(16)	112.2(4)
C(20) - C(15) - P	110.9(3)	C(16) - C(15) - P	111.4(3)
C(17) - C(16) - C(15)	111.6(4)	C(18) - C(17) - C(16)	111.1(4)

C(19) - C(18) - C(17)	110.3(4)	C(20) - C(19) - C(18)	111.9(4)
C(19) - C(20) - C(15)	112.0(4)	Cl(4) - C(21) - Cl(3)	111.7(3)

6.2.3 Kristallstrukturdaten von [RuCCCPh₂Cl(PhCH₂CH₂CH₂PCy₂)]OTf · 72·OTf



Kristallisation: Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **72**·OTf in Dichlormethan auf -60 °C.

Kristalldaten

Strukturformel	C ₃₇ H ₄₃ ClF ₃ O ₃ PRuS	
Molmasse	792.26 g·mol ⁻¹	
Kristallgröße	0.18 x 0.14 x 0.08 mm ³	
Raumgruppe	P1(no.2)	
Z	2	
Kristallsystem	triklin	
Gitterkonstanten	a = 9.5300(6) Å	α = 99.572(2) °
	b = 0.7797(7) Å	β = 99.855(2) °
	c = 18.8926(12) Å	γ = 111.010(2) °
Volumen	1729.53(19) Å ³	

Dichte (berechnet) 1.521 mg·m⁻³

Meßbedingungen

Temperatur 100 K

Wellenlänge 0.71073 Å

Auswertung

Gemessene Reflexe 15062

Unabhängige Reflexe 9813

R-Werte R = 0.0602 R_w = 0.1009

Bindungslängen (angegeben in Å)

Ru - Cl	2.391(1)	Ru - P	2.337(1)
Ru - C(4)	1.903(4)	Ru - C(11)	2.247(4)
Ru - C(12)	2.355(4)	Ru - C(13)	2.342(5)
Ru - C(14)	2.294(5)	Ru - C(15)	2.295(5)
Ru - C(16)	2.235(4)	P - C(1)	1.821(4)
P - C(41)	1.870(4)	P - C(51)	1.859(4)
S - O(1)	1.438(4)	S - O(2)	1.442(4)
S - O(3)	1.442(3)	S - C(1')	1.823(5)
F(1) - C(1')	1.337(6)	F(2) - C(1')	1.342(6)
F(3) - C(1')	1.336(6)	C(1) - C(2)	1.540(6)
C(2) - C(3)	1.534(6)	C(3) - C(11)	1.511(7)
C(4) - C(5)	1.245(6)	C(5) - C(6)	1.365(6)
C(6) - C(21)	1.479(6)	C(6) - C(31)	1.471(6)
C(11) - C(12)	1.433(7)	C(11) - C(16)	1.415(7)
C(12) - C(13)	1.383(7)	C(13) - C(14)	1.429(7)
C(14) - C(15)	1.392(7)	C(15) - C(16)	1.402(7)
C(21) - C(22)	1.410(7)	C(21) - C(26)	1.400(7)
C(22) - C(23)	1.386(7)	C(23) - C(24)	1.392(8)
C(24) - C(25)	1.387(7)	C(25) - C(26)	1.384(7)
C(31) - C(32)	1.411(6)	C(31) - C(36)	1.408(6)
C(32) - C(33)	1.381(6)	C(33) - C(34)	1.391(6)
C(34) - C(35)	1.396(7)	C(35) - C(36)	1.392(6)

C(41) - C(42)	1.529(6)	C(41) - C(46)	1.544(6)
C(42) - C(43)	1.521(7)	C(43) - C(44)	1.527(7)
C(44) - C(45)	1.515(7)	C(45) - C(46)	1.534(7)
C(51) - C(52)	1.528(6)	C(51) - C(56)	1.555(6)
C(52) - C(53)	1.545(6)	C(53) - C(54)	1.519(7)
C(54) - C(55)	1.516(7)	C(55) - C(56)	1.535(7)

Intermolekulare Abstände zwischen nicht-H-Atomen (angegeben in Å)

F(2) ... F(2)	2.953(4)	[-x,-y,1.00-z]
---------------	----------	----------------

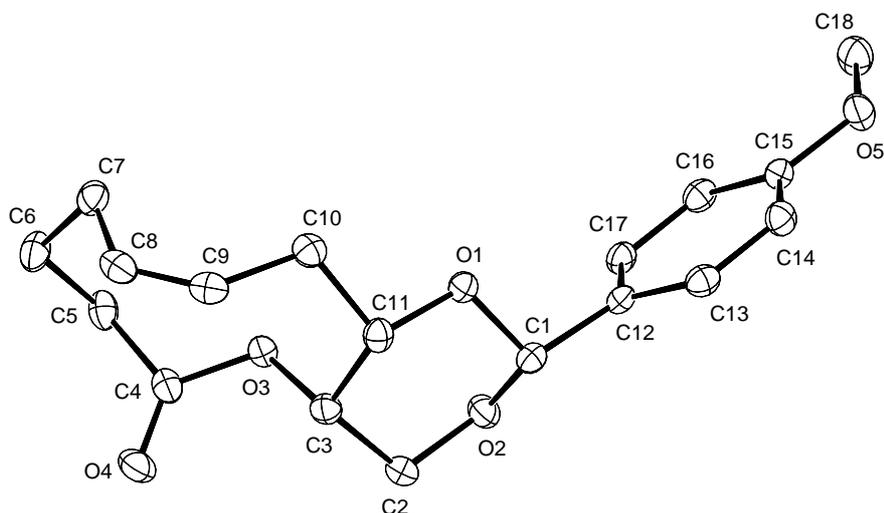
Bindungswinkel (angegeben in °)

C(16) - Ru - C(15)	36.0(2)	C(16) - Ru - C(14)	64.5(2)
C(16) - Ru - C(13)	75.4(2)	C(16) - Ru - C(12)	64.5(2)
C(16) - Ru - C(11)	36.8(2)	C(16) - Ru - C(4)	91.0(2)
C(16) - Ru - P	116.8(1)	C(16) - Ru - Cl	155.8(1)
C(15) - Ru - C(14)	35.3(2)	C(15) - Ru - C(13)	63.5(2)
C(15) - Ru - C(12)	75.0(2)	C(15) - Ru - C(11)	65.3(2)
C(15) - Ru - C(4)	89.2(2)	C(15) - Ru - P	152.8(1)
C(15) - Ru - Cl	120.0(1)	C(14) - Ru - C(13)	35.9(2)
C(14) - Ru - C(12)	63.5(2)	C(14) - Ru - C(11)	76.8(2)
C(14) - Ru - C(4)	113.4(2)	C(14) - Ru - P	156.3(1)
C(14) - Ru - Cl	92.3(1)	C(13) - Ru - C(12)	34.3(2)
C(13) - Ru - C(11)	63.9(2)	C(13) - Ru - C(4)	149.3(2)
C(13) - Ru - P	120.4(1)	C(13) - Ru - Cl	89.9(1)
C(12) - Ru - C(11)	36.2(2)	C(12) - Ru - C(4)	154.6(2)
C(12) - Ru - P	94.9(1)	C(12) - Ru - Cl	112.6(1)
C(11) - Ru - C(4)	119.0(2)	C(11) - Ru - P	91.5(1)
C(11) - Ru - Cl	148.5(1)	C(4) - Ru - P	90.3(1)
C(4) - Ru - Cl	92.4(1)	P - Ru - Cl	87.2(1)
C(51) - P - C(41)	99.4(2)	C(51) - P - C(1)	103.0(2)
C(51) - P - Ru	120.7(2)	C(41) - P - C(1)	106.4(2)
C(41) - P - Ru	116.1(1)	C(1) - P - Ru	109.7(1)
C(1') - S - O(3)	102.8(2)	C(1') - S - O(2)	102.1(2)
C(1') - S - O(1)	102.9(2)	O(3) - S - O(2)	115.0(2)

O(3) - S - O(1)	115.2(2)	O(2) - S - O(1)	116.0(2)
F(3) - C(1') - F(2)	106.6(4)	F(3) - C(1') - F(1)	107.0(4)
F(3) - C(1') - S	112.1(3)	F(2) - C(1') - F(1)	106.4(4)
F(2) - C(1') - S	112.0(3)	F(1) - C(1') - S	112.5(4)
C(2) - C(1) - P	116.5(3)	C(3) - C(2) - C(1)	112.2(4)
C(11) - C(3) - C(2)	115.2(4)	C(5) - C(4) - Ru	170.9(4)
C(6) - C(5) - C(4)	178.4(5)	C(31) - C(6) - C(21)	119.6(4)
C(31) - C(6) - C(5)	121.6(4)	C(21) - C(6) - C(5)	118.7(4)
C(16) - C(11) - C(12)	119.0(4)	C(16) - C(11) - C(3)	122.3(4)
C(16) - C(11) - Ru	71.2(2)	C(12) - C(11) - C(3)	118.4(4)
C(12) - C(11) - Ru	76.0(2)	C(3) - C(11) - Ru	129.5(3)
C(13) - C(12) - C(11)	119.3(4)	C(13) - C(12) - Ru	72.3(3)
C(11) - C(12) - Ru	67.8(2)	C(14) - C(13) - C(12)	120.9(4)
C(14) - C(13) - Ru	70.3(3)	C(12) - C(13) - Ru	73.4(3)
C(15) - C(14) - C(13)	119.7(4)	C(15) - C(14) - Ru	72.3(3)
C(13) - C(14) - Ru	73.9(3)	C(16) - C(15) - C(14)	119.8(5)
C(16) - C(15) - Ru	69.7(3)	C(14) - C(15) - Ru	72.3(3)
C(15) - C(16) - C(11)	120.9(4)	C(15) - C(16) - Ru	74.3(3)
C(11) - C(16) - Ru	72.1(2)	C(26) - C(21) - C(22)	118.1(4)
C(26) - C(21) - C(6)	122.4(4)	C(22) - C(21) - C(6)	119.5(4)
C(23) - C(22) - C(21)	120.7(5)	C(24) - C(23) - C(22)	120.0(5)
C(25) - C(24) - C(23)	120.0(5)	C(26) - C(25) - C(24)	120.1(5)
C(25) - C(26) - C(21)	121.0(5)	C(36) - C(31) - C(32)	118.7(4)
C(36) - C(31) - C(6)	119.8(4)	C(32) - C(31) - C(6)	121.5(4)
C(33) - C(32) - C(31)	119.9(4)	C(34) - C(33) - C(32)	121.3(4)
C(35) - C(34) - C(33)	119.4(4)	C(36) - C(35) - C(34)	120.0(4)
C(35) - C(36) - C(31)	120.7(4)	C(46) - C(41) - C(42)	109.8(4)
C(46) - C(41) - P	113.0(3)	C(42) - C(41) - P	116.5(3)
C(43) - C(42) - C(41)	110.2(4)	C(44) - C(43) - C(42)	111.3(4)
C(45) - C(44) - C(43)	111.9(4)	C(46) - C(45) - C(44)	110.9(4)
C(45) - C(46) - C(41)	111.0(4)	C(56) - C(51) - C(52)	109.6(4)
C(56) - C(51) - P	113.5(3)	C(52) - C(51) - P	116.6(3)
C(53) - C(52) - C(51)	109.2(4)	C(54) - C(53) - C(52)	111.8(4)
C(55) - C(54) - C(53)	110.6(4)	C(56) - C(55) - C(54)	112.3(4)

C(55) - C(56) - C(51) 109.1(4)

6.2.4 Kristallstrukturdaten von (Z)-(±)-(9R,10S)-9-tert-Butyldiphenylsilyloxy-10-(hydroxymethyl)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on 156



Kristallisation: Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von (**Z**)-**156** in Diethylether bei Raumtemperatur.

Kristalldaten

Summenformel	C ₁₈ H ₂₂ O ₅	
Molmasse	318.36 g·mol ⁻¹	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , (no. 19)	
Kristallgröße	0.60 x 0.23 x 0.14 mm ³	
Z	4	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Gitterkonstanten	a = 6.5970(2) Å	α = 90°
	b = 13.1429(4) Å	β = 90°
	c = 18.1690(6) Å	γ = 90°
Volumen	1575.32(9) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.342 mg·m ⁻³	

Meßbedingungen

Temperatur 100 K

Wellenlänge 0.71073 Å

Auswertung

Gemessene Reflexe 16996

Unabhängige Reflexe 5651

R-Werte R = 0.0443 $R_w = 0.0778$

Bindungslängen (angegeben in Å)

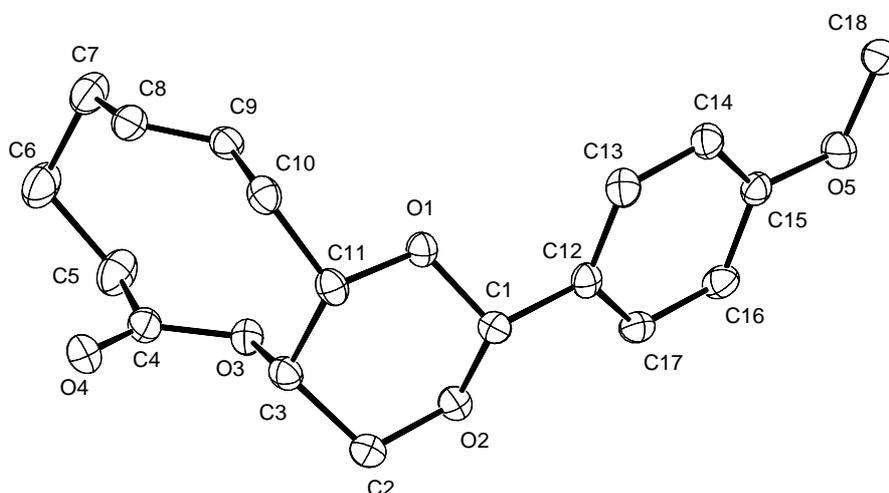
C(1)-O(2)	1.4099(16)	C(1)-O(1)	1.4224(16)
C(1)-C(12)	1.5042(18)	C(2)-O(2)	1.4345(16)
C(2)-C(3)	1.5159(19)	C(3)-O(3)	1.4569(16)
C(3)-C(11)	1.5270(19)	C(4)-O(4)	1.2051(16)
C(4)-O(3)	1.3541(15)	C(4)-C(5)	1.4963(19)
C(5)-C(6)	1.530(2)	C(6)-C(7)	1.538(2)
C(7)-C(8)	1.496(2)	C(8)-C(9)	1.331(2)
C(9)-C(10)	1.4960(19)	C(10)-C(11)	1.5312(19)
C(11)-O(1)	1.4348(16)	C(12)-C(17)	1.3882(19)
C(12)-C(13)	1.3915(19)	C(13)-C(14)	1.3825(19)
C(14)-C(15)	1.390(2)	C(15)-O(5)	1.3707(16)
C(15)-C(16)	1.3944(18)	C(16)-C(17)	1.3905(19)
C(18)-O(5)	1.4266(17)		

Bindungswinkel (angegeben in °)

O(2)-C(1)-O(1)	110.27(10)	O(2)-C(1)-C(12)	110.65(11)
O(1)-C(1)-C(12)	106.92(10)	O(2)-C(2)-C(3)	112.43(10)
O(3)-C(3)-C(2)	109.78(11)	O(3)-C(3)-C(11)	108.12(10)
C(2)-C(3)-C(11)	111.79(11)	O(4)-C(4)-O(3)	123.91(13)
O(4)-C(4)-C(5)	124.85(12)	O(3)-C(4)-C(5)	111.20(12)
C(4)-C(5)-C(6)	111.59(11)	C(5)-C(6)-C(7)	114.24(12)
C(8)-C(7)-C(6)	112.82(12)	C(9)-C(8)-C(7)	129.13(13)
C(8)-C(9)-C(10)	126.28(13)	C(9)-C(10)-C(11)	112.59(11)
O(1)-C(11)-C(3)	111.34(11)	O(1)-C(11)-C(10)	106.06(10)
C(3)-C(11)-C(10)	113.90(10)	C(17)-C(12)-C(13)	118.78(12)
C(17)-C(12)-C(1)	121.79(12)	C(13)-C(12)-C(1)	119.29(12)

C(14)-C(13)-C(12)	120.56(13)	C(13)-C(14)-C(15)	120.39(13)
O(5)-C(15)-C(14)	115.58(12)	O(5)-C(15)-C(16)	124.78(12)
C(14)-C(15)-C(16)	119.63(12)	C(17)-C(16)-C(15)	119.35(12)
C(12)-C(17)-C(16)	121.19(12)	C(1)-O(1)-C(11)	111.95(10)
C(1)-O(2)-C(2)	110.30(10)	C(4)-O(3)-C(3)	116.21(10)
C(15)-O(5)-C(18)	117.66(11)		

6.2.5 Kristallstrukturdaten von (*E*)-(\pm)-(9*R*,10*S*)-9-*tert*-Butyldiphenylsilyloxy-10-(hydroxymethyl)-3,4,5,8,9,10-hexahydrooxecin-2-on 156



Kristallisation: Durch langsames Verdampfen einer gesättigten Lösung von (*E*)-**156** in Diethylether bei Raumtemperatur.

Kristalldaten

Summenformel	C ₁₈ H ₂₂ O ₅	
Molmasse	318.36 g·mol ⁻¹	
Kristallgröße	0.53 x 0.33 x 0.11 mm ³	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , (no. 19)	
Z	4	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Gitterkonstanten	a = 10.1674(3) Å	α = 90°
	b = 11.8663(3) Å	β = 90°
	c = 13.3721(4) Å	γ = 90°

Volumen 1613.34(8) Å³

Dichte (berechnet) 1.311 mg·m⁻³

Meßbedingungen

Temperatur 100 K

Wellenlänge 0.71073 Å

Auswertung

Gemessene Reflexe 17444

Unabhängige Reflexe 6104

R-Werte R = 0.0409 R_w = 0.0727

Bindungslängen (angegeben in Å)

C(1)-O(2)	1.4108(14)	C(1)-O(1)	1.4204(13)
C(1)-C(12)	1.5043(16)	C(1)-H(1)	0.986(13)
C(2)-O(2)	1.4359(14)	C(2)-C(3)	1.5180(17)
C(2)-H(2A)	0.978(13)	C(2)-H(2B)	1.002(13)
C(3)-O(3)	1.4478(14)	C(3)-C(11)	1.5268(16)
C(3)-H(3)	0.920(12)	C(4)-O(4)	1.2066(15)
C(4)-O(3)	1.3591(14)	C(4)-C(5)	1.5084(19)
C(5)-C(6)	1.5391(19)	C(5)-H(5A)	0.937(16)
C(5)-H(5B)	0.985(15)	C(6)-C(7)	1.533(2)
C(6)-H(6A)	1.011(16)	C(6)-H(6B)	0.953(15)
C(7)-C(8)	1.4976(19)	C(7)-H(7A)	0.950(15)
C(7)-H(7B)	0.980(15)	C(8)-C(9)	1.3214(17)
C(8)-H(8)	0.965(13)	C(9)-C(10)	1.5047(17)
C(9)-H(9)	0.944(12)	C(10)-C(11)	1.5301(17)
C(10)-H(10A)	1.017(15)	C(10)-H(10B)	0.986(14)
C(11)-O(1)	1.4398(13)	C(11)-H(11)	0.991(12)
C(12)-C(13)	1.3898(17)	C(12)-C(17)	1.3960(16)
C(13)-C(14)	1.3884(17)	C(13)-H(13)	0.970(14)
C(14)-C(15)	1.3937(16)	C(14)-H(14)	0.967(15)
C(15)-O(5)	1.3683(13)	C(15)-C(16)	1.3926(16)
C(16)-C(17)	1.3822(16)	C(16)-H(16)	0.990(13)
C(17)-H(17)	0.925(13)	C(18)-O(5)	1.4255(15)

C(18)-H(18A)	0.963(15)	C(18)-H(18B)	0.961(15)
C(18)-H(18C)	0.981(17)		

Bindungswinkel (angegeben in °)

O(2)-C(1)-O(1)	111.11(8)	O(2)-C(1)-C(12)	109.26(9)
O(1)-C(1)-C(12)	107.83(9)	O(2)-C(1)-H(1)	106.3(7)
O(1)-C(1)-H(1)	109.1(7)	C(12)-C(1)-H(1)	113.3(7)
O(2)-C(2)-C(3)	110.76(10)	O(2)-C(2)-H(2A)	106.0(7)
C(3)-C(2)-H(2A)	111.2(7)	O(2)-C(2)-H(2B)	110.9(7)
C(3)-C(2)-H(2B)	106.9(7)	H(2A)-C(2)-H(2B)	111.1(10)
O(3)-C(3)-C(2)	107.15(9)	O(3)-C(3)-C(11)	111.10(9)
C(2)-C(3)-C(11)	109.38(9)	O(3)-C(3)-H(3)	109.3(7)
C(2)-C(3)-H(3)	110.0(8)	C(11)-C(3)-H(3)	109.8(8)
O(4)-C(4)-O(3)	123.65(11)	O(4)-C(4)-C(5)	125.06(11)
O(3)-C(4)-C(5)	111.29(11)	C(4)-C(5)-C(6)	112.15(12)
C(4)-C(5)-H(5A)	105.3(10)	C(6)-C(5)-H(5A)	109.5(10)
C(4)-C(5)-H(5B)	109.1(9)	C(6)-C(5)-H(5B)	112.6(9)
H(5A)-C(5)-H(5B)	107.8(13)	C(7)-C(6)-C(5)	113.32(11)
C(7)-C(6)-H(6A)	107.7(9)	C(5)-C(6)-H(6A)	108.5(9)
C(7)-C(6)-H(6B)	108.0(9)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.7(9)
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5(12)	C(8)-C(7)-C(6)	110.44(11)
C(8)-C(7)-H(7A)	112.0(9)	C(6)-C(7)-H(7A)	106.2(9)
C(8)-C(7)-H(7B)	108.4(9)	C(6)-C(7)-H(7B)	110.8(9)
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.0(12)	C(9)-C(8)-C(7)	124.46(12)
C(9)-C(8)-H(8)	119.5(8)	C(7)-C(8)-H(8)	115.2(7)
(8)-C(9)-C(10)	124.74(11)	C(8)-C(9)-H(9)	118.3(7)
(10)-C(9)-H(9)	116.7(7)	C(9)-C(10)-C(11)	113.96(10)
C(9)-C(10)-H(10A)	109.7(8)	C(11)-C(10)-H(10A)	108.6(8)
C(9)-C(10)-H(10B)	112.1(8)	C(11)-C(10)-H(10B)	104.5(8)
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.7(11)	O(1)-C(11)-C(3)	109.73(9)
O(1)-C(11)-C(10)	106.54(9)	C(3)-C(11)-C(10)	117.43(9)
O(1)-C(11)-H(11)	109.3(7)	C(3)-C(11)-H(11)	106.1(7)
C(10)-C(11)-H(11)	107.5(7)	C(13)-C(12)-C(17)	118.22(11)
C(13)-C(12)-C(1)	120.10(10)	C(17)-C(12)-C(1)	121.68(10)

C(14)-C(13)-C(12)	121.99(11)	C(14)-C(13)-H(13)	120.4(8)
C(12)-C(13)-H(13)	117.6(8)	C(13)-C(14)-C(15)	119.01(11)
C(13)-C(14)-H(14)	122.3(8)	C(15)-C(14)-H(14)	118.7(8)
O(5)-C(15)-C(16)	115.88(10)	O(5)-C(15)-C(14)	124.50(10)
C(16)-C(15)-C(14)	119.62(10)	C(17)-C(16)-C(15)	120.63(11)
C(17)-C(16)-H(16)	122.0(7)	C(15)-C(16)-H(16)	117.4(7)
C(16)-C(17)-C(12)	120.52(11)	C(16)-C(17)-H(17)	119.6(8)
C(12)-C(17)-H(17)	119.8(8)	O(5)-C(18)-H(18A)	110.7(9)
O(5)-C(18)-H(18B)	105.1(8)	H(18A)-C(18)-H(18B)	110.1(12)
O(5)-C(18)-H(18C)	111.3(10)	H(18A)-C(18)-H(18C)	108.4(13)
H(18B)-C(18)-H(18C)	111.2(12)	C(1)-O(1)-C(11)	111.78(8)
C(1)-O(2)-C(2)	110.76(9)	C(4)-O(3)-C(3)	117.43(9)
C(15)-O(5)-C(18)	117.88(9)		

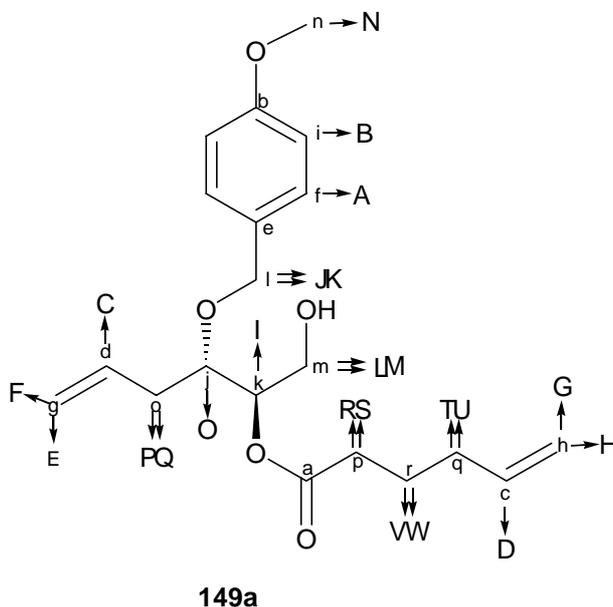
6.3 Ergänzende NMR-spektroskopische Daten von **149a**

Abbildung 27: Struktur von **149a**. Zur Kennzeichnung der Protonen wurden große, zur Kennzeichnung der Kohlenstoffatome kleine Buchstaben verwendet. Die Pfeile stellen C-H-Bindungen dar.

Folgenden Meßtechniken wurden eingesetzt:

^1H :	Standard 1D-Aufnahme sowie COSY
^{13}C	BB, gated, DEPT 90, DEPT 135
$^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Korrelation	HSQC für Korrelationen über $^1J(\text{C},\text{H})$, HMBC für Korrelationen über $^nJ(\text{C},\text{H})$

In Tabelle 23 sind die direkten Kopplungen ($^1J_{\text{CH}}$) und die Fernkopplungen ($^nJ_{\text{CH}}$) zwischen C- und H-Atomen sowie die Kopplungen der Protonen untereinander (COSY 90) aufgeführt.

$^1J_{\text{CH}}$		$^nJ_{\text{CH}}$		COSY 90	
		a	I, RS, VW		
		b	A, B, N		
c	D	c	D	D	G, H, TU
			TU, VW		
d	C	d	C	C	E, F, PQ
			O, PQ		
		e	B, JK		
f	A, (B)	f	A	A	B, JK
			JK		
g	E, F	g	PQ	E	C, PQ
				F	C
h	G, H	h	TU	G	D, TU
				H	D
i	B, (A)	i	B	B	A, (JK)
j	O	j	I, JK, PQ	O	I, PQ
k	I	k	(I)	I	LM, O
			PQ		
l	JK	l	A, O	JK	A, (B)
m	LM	m	(I), O	LM	I
n	N	n	-	N	-
o	PQ	o	E, I, O	PQ	C, E, O
p	RS	p	TU, VW	RS	VW
q	TU	q	RS, VW	TU	D, G, VW
r	VW	r	RS, TU	VW	RS, TU

Tabelle 23: Direkte Kopplungen ($^1J_{\text{CH}}$) und Fernkopplungen ($^nJ_{\text{CH}}$) zwischen C- und H-Atomen sowie Kopplungen der Protonen untereinander (COSY 90).

6.4 Lebenslauf

Name: Monika Liebl
geboren am: 1. September 1972 in Waiblingen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1978-1982 Theodor-Heuss-Grundschule in Sinsheim
1982-1991 Wilhelmi-Gymnasium in Sinsheim
18. Juni 1991 Abitur

Studium

1991-1997 Studium der Chemie an der Universität Karlsruhe
1994 Vordiplom
1995-1996 Studium der Chemie an der University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST)
1997 Diplom-Hauptprüfungen

Diplomarbeit

1997 „Homogen katalysierte Hydrierung von N-Acyliminiumionen“ an der Universität Karlsruhe unter der Betreuung von Prof. Dr. H. Waldmann

Promotion

1998-2000 „Entwicklung und Anwendung neuartiger Katalysatoren für die Ringschlußolefinmetathese“ am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter der Betreuung von Prof. Dr. A. Fürstner

Mülheim an der Ruhr, im September 2000