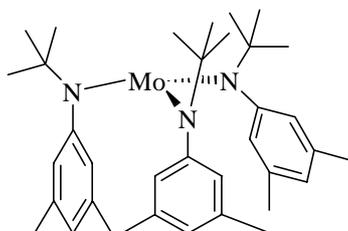


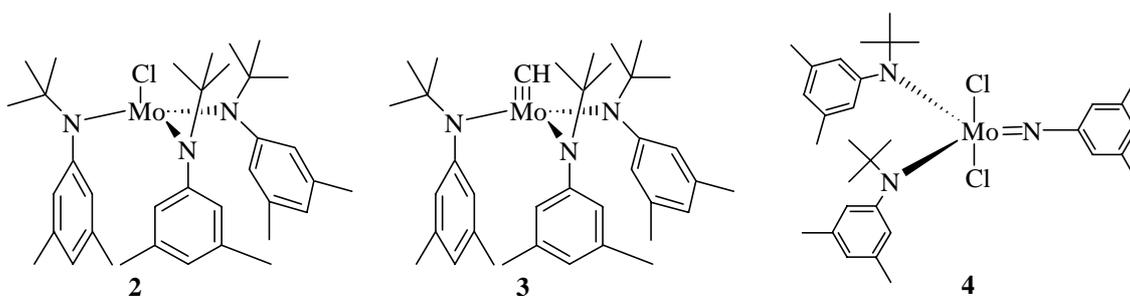
In der vorliegenden Arbeit wird über die Entwicklung eines Katalysators für die Alkinmetathese berichtet, welcher in der Naturstoffsynthese eingesetzt wird.

Inspiziert durch Arbeiten von CUMMINS, welcher neue Molybdän(III)triamido-Komplexe vom Typ **1** entwickeln konnte, die in der Lage sind, Dreifachbindungen von Molekülen wie Stickstoff zu aktivieren, gelang die Entwicklung eines neuen Katalysators für die Alkinmetathese.



**Abbildung 1:** Cummins-Komplex **1**

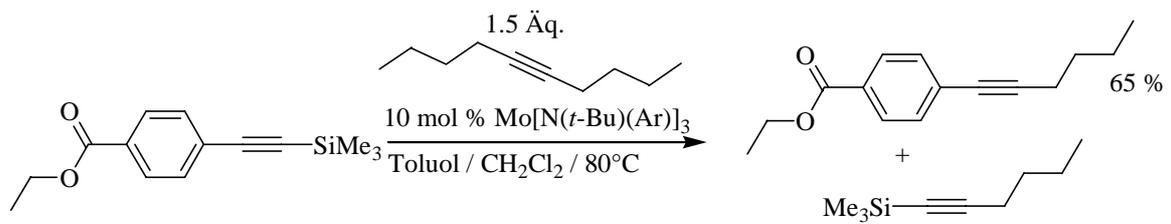
Der Cummins-Komplex selbst ist dabei nicht aktiv, erst durch Reaktion mit halogenierten Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kommt es zur Bildung der aktiven Spezies. Insgesamt wurden drei aktive Komplexe identifiziert. Der Monochlorkomplex **2**, der Carbinkomplex **3** und der Monoimidokomplex **3** (Abb. 2). Die letzten beiden Verbindungen sind schon bei RT aktiv, wobei der Imidokomplex **3** in katalytischen Mengen die höchsten Ausbeuten in der ringschließenden Alkinmetathese lieferte.



**Abbildung 2:** Komplexe **2**, **3** und **4**

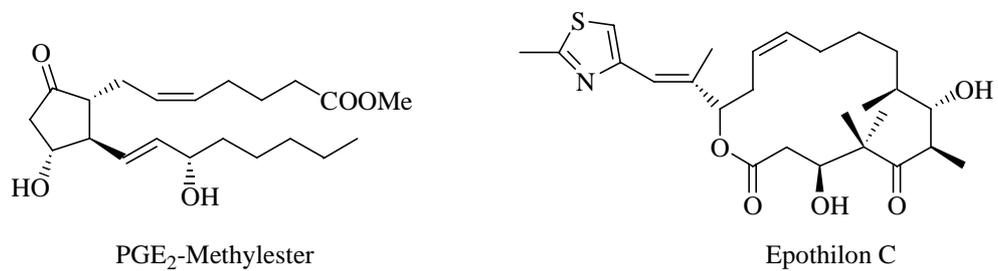
Dieses Katalysatorsystem (Katalysatorladung 5 – 10 mol %) zeichnet sich durch hohe Anwendungsbreite aus, da zahlreiche Substrate mit unterschiedlichen Funktionalitäten in guten Ausbeuten umgesetzt wurden. Als kompatibel erwiesen sich Ketone, Alkylchloride, Nitrile, Alkene, Ester, Amide, Ether, Silylether, Acetale, Thioether, Pyridine, Nitroverbindungen, Enoate, Aldehyde, Sulfone, Sulfonamide und Glycoside.

In der Alkinmetathese konnten erstmals C-silylierte Alkine umgesetzt werden.



**Abbildung 3:** Alkinkreuzmetathese mit C-silylierten Alkinen

Neben den Reaktionen mit einfachen Testsubstraten wurde dieser Katalysator erfolgreich auch bei Naturstoffsynthese eingesetzt. So gelang die Totalsynthese von Prostaglandin E<sub>2</sub>-Methylester als auch des Antikrebsmittels Epothilon C.



**Abbildung 4:** Biologisch wichtige Naturstoffe